

A BUDAPESTI VÁROSI AEROSZOL ÖSSZETEVŐI, EREDETE ÉS KÖRNYEZETI HATÁSAI

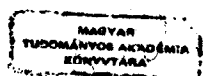
értekezés

a Magyar Tudományos Akadémia doktora
tudományos címre történő pályázathoz

Salma Imre

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Kémiai Intézet

Budapest, 2006. február





Munkácsy Mihály: Poros út I (1874)

Tartalomjegyzék

1. A kutatás háttere és célkitűzések	4
2. Kísérleti módszerek	9
2.1 Mintagyűjtési módszerek	9
2.2 Mintagyűjtés helyszínei és időszakai	14
2.3 Mérési módszerek	17
2.3.1 Tömeg és térfogat	18
2.3.2 Elemek	18
2.3.3 Széntartalmú összetevők	23
2.3.4 Ionok, vízoldható szerves vegyületek és specieszek	25
2.3.5 Egyéb tulajdonságok és mennyiségek	26
3. Adatkezelési módszerek	28
3.1 Méreteloszlások invertálása	30
3.2 Főkomponens-analízis	32
3.3 Köhler-modell	34
3.4 A légúti kiülepedés modellezése	36
4. Eredmények és értelmezésük	40
4.1 A kísérleti módszerek minőségellenőrzése	40
4.1.1 Mintagyűjtési művi effektusok	40
4.1.2 Analitikai eredmények hitelesítése	44
4.2 Alapvető aeroszoltulajdonságok	50
4.2.1 Légköri koncentrációk	50
4.2.2 Dúsulási tényezők	56
4.2.3 Finom/durva koncentrációarányok	58
4.3 Fő aeroszolkomponensek és az aeroszol tömegmérleg	60
4.4 További aeroszolkomponensek járuléka és tulajdonságai	63
4.4.1 Közúti gépjárművek aeroszol emissziós termékei	63
4.4.2 Másodlagos szerves aeroszol	66
4.4.3 Vízoldható szerves szén és specieszek	69
4.4.4 Légköri humusszerű anyag	70

4.5	Tömeg méreteloszlások	77
4.5.1	Átlagos méreteloszlások	77
4.5.2	A méreteloszlások finomszerkezete	84
4.6	Légúti kiülepedés	91
4.6.1	Méreteloszlás hatása	91
4.6.2	Fizikai igénybevétel hatása.....	98
4.7	Időbeni változékonyság	104
4.7.1	Napszakos és napos időskála	104
4.7.2	Éves időskála	110
5.	Összefoglalás	114
6.	Irodalomjegyzék	120
6.1	Felhasznált irodalom	120
6.2	Az értekezés témaköréhez kapcsolódó saját tudományos közlemények	133
6.2.1	Nemzetközi, referált folyóiratok	133
6.2.2	Könyvfejezetek	135
6.2.3	Magyar nyelvű folyóiratok	135
	Köszönetnyilvánítás	136

1. A kutatás háttere és célkitűzések

Az aeroszol egy diszperz kolloid rendszer, amelyet a levegő és a benne szuszpendált formában lévő cseppfolyós és/vagy szilárd részecskék alkotnak. A részecskék mérete néhány nanométertől néhányszor tíz mikrométerig terjed. A részecskék, a szuszpendáló gáz, túltelített páratartalmú levegőben az oldatcseppek tulajdonságai, valamint a közöttük lévő dinamikus kölcsönhatások közösen alakítják a rendszer viselkedését. Az aeroszolak szerepe számos geológiai, optikai, biológiai, mechanikai, meteorológiai és kémiai folyamatban, légköri multifázisú vagy katalitikus reakcióban, valamint a biogeokémiai körfolyamatokban jól ismert (pl. Fuchs, 1964; Bolin és Cook, 1983; Crutzen és Andreae, 1990; Andreae és Crutzen, 1997; Mészáros, 1999; Raes *et al.*, 2000; Papp, 2002). Ezen tudás lehetővé tette, hogy az aeroszolakat sikeresen használjuk más kutatási területek alapvető kísérleteiben és a tudományos megismerésben, illetve, hogy eredményesen alkalmazzuk gyakorlati jellegű feladatok megvalósítása során (pl. Hinds, 1999). Az elmúlt tíz–tizenöt évben jelentősen megnőtt a tudományos érdeklődés a troposferikus aeroszol iránt. Mindezt elsősorban az antropogén eredetű aeroszol globális éghajlatváltozásban játszott szerepének a felismerése, valamint a környezetünkre, különösképpen az emberi egészségre kifejtett hatásának az előtérbe kerülése okozta.

Az emberiség szükségleteinek és igényeinek kielégítése során üvegházhatású gázokat bocsát a levegőbe olyan mértékben, amely a gázok globális koncentrációjának növekedését eredményezi. A nagyobb koncentráció $+2.43 \text{ W/m}^2$ ($\pm 10\%$) globális átlagos éghajlati kényszert okoz jelenleg a XVIII. század közepéhez viszonyítva (IPCC TAR, 2001). Az emberi tevékenység a légköri aeroszol globális koncentrációját is megnöveli, illetve kémiai összetételét és tulajdonságait is megváltoztathatja. Az aeroszol pedig befolyásolja a Föld sugárzási mérlegét: közvetlenül a napfény és/vagy hősugárzás szórása és/vagy abszorpciója által (Charlson *et al.*, 1992; Kiehl és Briegleb, 1993; Haywood és Ramaswamy, 1998), vagy közvetve a felhők mikrofizikai és optikai tulajdonságainak megváltoztatásán keresztül (Twomey *et al.*, 1984; Haywood és Boucher, 2000; Ramanathan *et al.*, 2001; Kaufman *et al.*, 2002; Penner *et al.*, 2004). Közvetlen éghajlati hatást elsősorban a szulfát aeroszol, a fosszilis tüzelőanyagok égetésével keletkező szerves aeroszol (az aeroszol szervesanyag-tartalma), a biomassza égetéséből származó aeroszol, az ásványi por aeroszol, illetve a korom aeroszol fejtenek ki optikai tulajdonságaikból és méreteloszlásukból adódóan (Haywood és Boucher, 2000). Ezen aeroszol típusok jelentős vagy túlnyomó része emberi tevékenységhez kapcsolódik (Prospero és Nees, 1986; Tegen *et al.*, 1996; Liou *et al.*, 1996; Andreae, 1996; Liao és Seinfeld, 1998; Haywood és Boucher, 2000; Ramanathan *et al.*, 2001). A felsorolt aeroszolak okozta közvetlen éghajlati kényszer „legjobb becslésére” (és bizonytalansági tényezőjére) rendre a -0.40 (2x), -0.10 (3x), -0.20 (3x), -0.60 -tól $+0.40$ -ig, illetve $+0.20$ (2x) W/m^2 értékeket állapítottak meg (IPCC TAR, 2001). Az aeroszol részecskék egymással keveredhetnek az öregezés folyamán, és a keveredési állapot befolyásolja az éghajlati kényszert (Haywood

és Ramaswamy, 1998; Jacobson, 2001; Andreae, 2001). A korom aeroszol és szulfát aeroszol külső vagy belső keverékeket képezhet, illetve a két állapot közötti folytonos átmenetként létrejöhet olyan keverék, amelyben a korom magot szulfát réteg veszi körül (burkolt mag). A felsorolt keverékekben a korom aeroszol éghajlati kényszerét rendre +0.27, +0.78 és +0.54 W/m² értékűnek becsülik (Jacobson, 2001). A belső keverék a természetben nem realiztikus, mert a korom nem oldódik vízben, viszont az átmeneti állapot előfordulására utaló jelek léteznek (Pósfai *et al.*, 1999). A burkolt korom aeroszol éghajlati kényszere meghaladja a második legfontosabb üvegházhatású gáz, a metán értékét (ami +0.48 W/m², IPCC TAR, 2001)! A Föld felszínének 65%-át általában különböző felhők borítják. A felhőcseppek kialakulásához szükséges termodinamikai feltételeket a troposzférikus aeroszol teremti meg a természetben (Seinfeld és Pandis, 1998; Hinds, 1999), mert az aeroszol részecskék felhőkondenzációs magvakként (CCN, cloud condensation nuclei) vagy jégkristály magvakként szolgálnak. Több antropogén aeroszol általában nagyobb számszerinti koncentrációt jelent; a több részecske és a vízgőz kölcsönhatásának következményeként viszont több és kisebb effektív átmérőjű felhőcsepp alakul ki azonos mennyiségű vízgőz esetén. Az ilyen felhők „fehérebbek” és több napfényt vernek vissza a világűrbe (ún. első közvetett hatás), vagyis megnövelik a planetáris albedót és a felszín hűtését eredményezik (Twomey, 1974, 1977; Penner *et al.*, 2004). Ezen típusú felhők élettartama ráadásul nagyobb, „meleg” csapadékot (esőt) hozó arányuk pedig kisebb (ún. második közvetett hatás; Albrecht, 1989; Pincus és Baker, 1994), mert az esőcseppek méretének mintegy 14 µm-nél nagyobboknak kell lennie ahhoz, hogy kihulljanak a levegőből. Ez utóbbi jelenség szintén a felszín hűtését eredményezi. A felszín hűlése, illetve a légoszlop melegedése kihat a hőmérséklet függőleges eloszlására is (ún. harmadik közvetett hatás), ami befolyásolja például a víz globális körforgását (Ramanathan *et al.*, 2001; Wild *et al.*, 2004) vagy más légköri összetevők és állapotjelzők (pl. légköri nyomanyagok vagy látens hő) vertikális transzportfolyamatait és dinamikáját. Először a szulfát részecskéknek (Charlson *et al.*, 1991; Lelieveld és Heintzenberg, 1992; Lagner *et al.*, 1992), majd később, az 1990-es évektől a szerves aeroszol vízoldható részének ismerték fel a felhőképződést lehetővé tevő tulajdonságait (Mészáros, 1992; Novakov és Penner, 1993; Saxena *et al.*, 1995; Novakov és Corrigan, 1996; Chung és Seinfeld, 2002). Az aeroszol részecskék első közvetett hatásának éghajlati kényszere 0-tól –2.0 W/m² értékig terjedő intervallummal becsülhető (IPCC TAR, 2001). A teljes közvetett aeroszol hatás mértéke azonban ismereteink jelenlegi szintjén sajnos nem számszerűsíthető. A közvetlen hatás megközelítően lineárisan változik az aktív részecskék (CCN) számának vagy tömegének koncentrációjával, míg a közvetett hatás az aktív részecskék számának logaritmusával arányos (Charlson és Heintzenberg, 1995). Az aeroszol közvetlen és közvetett módon kifejtett fűtő és hűtő hatásai összeadódnak a légkör tetejére vonatkoztatva, míg a Föld felszínén mindegyik aeroszol típus csökkenti a napsugárzás fluxusát (befolyásolva ezzel például a hőmérséklet függőleges eloszlását, vagy a felhők dinamikus szerkezetét) (Sathcsh és Ramanathan, 2000; Krishnan és Ramanathan, 2002; Penner *et al.*, 2003). Az így kialakuló elhomályosodás (valószínűleg) globális jelentőségű a Földön, de inhomogén térbeni eloszlású; globális átlagos mértékét 1–2%-ra becsülik

tízévenként az 1960 és 1990 közötti időszakra vonatkozóan (Stanhill és Cohen, 2001; Liepert, 2002). Az elhomályosodás ellentétes hatása a Föld felszínének globális felmelegedésével. Legújabb megfigyelések szerint az elhomályosodás az 1990-es évekig valóban növekvő tendenciát mutatott, míg napjainkban inkább már globális „kifényesedés” történik különösen az északi féltekén az aeroszol kibocsátás csökkenése miatt (Wild *et al.*, 2005). Az éghajlatváltozás összefügg számos igen fontos biogeokémiai körforgással (pl. a szén-ciklussal) (Cox *et al.*, 2000), valamint több önerősítő/öngyengítő visszacsatolással, és komplex másodrendű kölcsönhatásokkal, amelyek mind befolyásolják vagy módosítják a jelenséget (Chýlek *et al.*, 1996; Hansen *et al.*, 1997; Liao és Seinfeld, 1998; Jacobson, 2002; Hansen *et al.*, 2002; Andreae *et al.*, 2005). Összességében megállapítható, hogy az egyes aeroszol típusok járulékanak bizonytalansága messze meghaladja az üvegházhatású gázok összesített bizonytalanságát (Haywood és Ramaswamy, 1998; Liao és Seinfeld, 1998; Charlson *et al.*, 2005). Mindez egyrészt a troposzférikus aeroszol térbeni és időbeni inhomogenitásából adódik, másrészt az aeroszol kémiai és fizikai tulajdonságai, valamint a felhő-mikrofizika folyamatai közötti komplex kapcsolatrendszer eredménye (Chen és Penner, 2005). A troposzférikus aeroszolhoz kapcsolódó ismereteink hiányosságai járulnak hozzá legnagyobb mértékben a globális éghajlati modellek bizonytalanságához (Knutti *et al.*, 2002). Az aeroszol és gázok éghajlati hatásainak összehasonlításakor tudatosítani kell azonban néhány alapvető különbséget. 1.: a finom méretfrakciójú troposzférikus aeroszol átlagos légköri tartózkodási ideje maximum 1–2 hét, ellentétben az üvegházhatású gázok több tíz, esetenként száz évet is meghaladó légköri tartózkodási idejével (Warneck, 1999). Az aeroszol hatása tehát elsősorban rövid időskálán jelentkezik. 2.: a troposzférikus aeroszol emissziós forrásainak és nyelőinek elhelyezkedése és intenzitása, valamint troposzférikus tartózkodási ideje miatt időnként az emberi egészségre káros légköri koncentrációban is előfordul, ellentétben az üvegházhatású gázokkal, amelyek egészségkárosító hatása a népességre nem jelentős.

Aeroszol részecskék leginkább légzéssel jutnak a szervezetünkbe. Jótékony vagy káros egészségügyi hatásait a részecskék, valamint a légzőszervek fiziológiai, fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságainak komplex rendszere, és kölcsönhatásaik mechanizmusa befolyásolja (ICRP66, 1994; Vedal, 1997; HEI, 2002). Az aeroszol részecskék koncentrációja, kémiai összetétele és mérete, valamint különböző egészségkárosodási mutatók között közvetlen összefüggést találtak az elmúlt években idősorok matematikai elemzése és csoportvizsgálatok révén (pl. Dockery *et al.*, 1993, 1994; Schwartz, 1994; Brunekreef *et al.*, 1995; Pope *et al.*, 1995, 2000; Reichhardt 1995). Kimutatható volt, hogy városi környezetben egészségügyi szempontból talán a legfontosabb légszennyező anyag az aeroszol. Az egészségkárosodás asztmát, krónikus légúti megbetegedéseket (pl. légcsőgyulladást, emphysemát, tüdőhegesedést), daganatos légzőszervi betegségeket és koszorúér betegségeket foglal magába. Jelenlegi elképzelések szerint az aeroszol kettős mechanizmus útján fejti ki biológiai hatását (Seaton és NacNee, 1995; HEI, 2002). 1.: a tüdőben kiülepedett részecskék hatására aktiválódnak a környező sejtek, és oxidatív reaktív vegyületek (szabad gyökök és hidrogén-peroxid) keletkeznek.

Míndez gyulladásoo tüneteket eredményez a légzőszervekben (Campen *et al.*, 2001). A folyamat a légutak és léghólyagok epithel sejtjeinek, valamint a makrophágoknak a károsodását okozhatja, ami a szöveti védelem csökkenését eredményezi. Az egyed érzékenyebbé válik a légúti vírusos vagy bakteriális fertőzésekre, illetve a légzési funkciók csökkenése révén az előrehaladott légzőszervi betegségek, például az asztma vagy bronchitis tünetei súlyosbodnak. 2.: az aeroszol expozíció után órákon belül általános gyulladásoo reakciók keletkeznek, és keringési zavarok is fellépnek (Seaton *et al.*, 1999). A részecskékről leváló kisméretű vagy oldódó összetevők, illetve az ultrafinom méretű részecskék bekerülhetnek a vérkeringésbe, és befolyásolhatják a vér bizonyos tulajdonságait és funkcióit. Megnövekedhet például a vérplazma viszkozitása, a vér alvadékonysága, a vérnyomás-emelkedés vagy az atherosclerosis kialakulásának, illetve instabilitásának veszélye (HEI, 2002; Brook *et al.*, 2003). Egészséges egyénekben ezen hatások eredménye nem ismert, de feltehető, hogy szív- és keringési problémákkal küzdők esetében súlyos következményekhez vezethetnek. Atherosclerosis-ban szenvedők esetében a trombózis, szív-aritmia, myocardialis ischaemia vagy szívizomkárosodás, sőt a myocardialis infarktus rizikója is megnövekedhet (az egészségügyi határértékhez közeli) aeroszol expozíció hatására. A két mechanizmus eredményeként a légköri aeroszol akut és krónikus egészségkárosító hatást fejthet ki. Feltételezzük, hogy az aeroszol részecskékben található fémek, elsősorban az átmeneti fémek, és szerves vegyületek különös jelentőséggel rendelkeznek, például az oxidatív stressz létrehozásában. A részecskeméret vonatkozásában nem mindig egybevágó eredmények születtek. Egészségkárosító hatást mutattak ki mind az ultrafinom részecskékkel (Wichmann *et al.*, 2000; Lippmann *et al.*, 2000) és/vagy finom részecskékkel (Schwartz *et al.*, 1996; Burnet *et al.*, 2000), mind a durva részecskékkel (Castillejos *et al.*, 2000) kapcsolatban. Az egészségügyi hatás mértékének és jelentőségének tudatosításában segíthet az USA kilencven városára kiterjedő szisztematikus vizsgálat eredménye (Samet *et al.*, 2000), amelyből – a hibás számolás korrigálása után (Knight, 2002) – megállapítható, hogy a PM10 méretfrakciójú aeroszol tömegkoncentrációjának $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ növekedése átlagosan 0.27%-kal növeli meg a napi halálozások relatív rizikóját. Hasonlóképpen, ha a PM2.5 méretfrakciójú aeroszol tömegkoncentrációja $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ értékkel megnövekszik, akkor ez átlagosan 4% többletet eredményez a napi halálozások várható számát illetően (Pope *et al.*, 2002). A megállapításokat számos kritikai észrevétel érte, amelyek azonban várhatóan nem befolyásolják a dolog lényegét. A küszöbértékhez nem köthető egészségügyi hatásokat az elvesztett egészséges évek számával fejezhetjük ki szemléletesen (Murray *et al.*, 2002). Az Európai Unió (EU) Tiszta Levegőt Európának (Clean Air for Europe) elnevezésű, hosszútávú levegőkörnyezet-politikai stratégia kidolgozását szolgáló programja keretében végzett modellezés és közelítések alapján az antropogén eredetű finom méretű részecskék átlagosan mintegy 8 hónappal csökkentik a várható élettartamot a 30 évnél idősebb lakosság körében a 2000. évi adatok alapján. Budapesten a kilátások sokkal rosszabbak, és az átlagos életkor csökkenése akár a három évet is elérheti a tanulmány szerint. A jelenleg előirányzott, nemzetközi levegőminőségi előírásokat maradéktalanul teljesítve a várható

élettartam csökkenése Európában mintegy 6 hónap, míg hazánkban 8 hónap körül várható 2020-ban (SEC Report 1133, 2005).

A fentiekben röviden vázolt éghajlati és egészségügyi hatások és következményeik miatt a troposferikus aeroszol tulajdonságainak és szerepének kutatása nemzetközileg és hazai szinten is elsőbbséget élvező feladat (Bozó, 2000; Czitrovsky *et al.*, 2003; Crutzen 2004; Putaud *et al.*, 2004; Van Dingenen *et al.*, 2004). Az említett hatások forgalmas nagyvárosok, városrészek vagy iparvidékek szennyezett levegőjében és levegőcsóvájában jelentősek, mert az antropogén perturbáció általában ilyen területeken koncentrált vagy nagy. A városi agglomerációt egyben nagyszámú lakos és gyakran értékes épített környezet is jellemzi, így az esetleges káros hatások jelentős népességet és kulturális örökséget érintenek. A troposferikus aeroszol koncentrációjának csökkentését az egészségügyi és éghajlati okokon kívül a közvetlen érzékszervi tapasztalás (pl. levegőminőség vagy látótávolság észlelése) is motiválja és mozgatja.

Kutatómunkám során célul tűztem ki a budapesti városi aeroszol és környezeti hatásainak jellemzését korszerű kísérleti és kiértékelési módszerekkel különös tekintettel az aeroszol részletes kémiai összetételének meghatározására, néhány releváns kémiai, fizikokémiai és fizikai tulajdonságra és a közöttük lévő kapcsolatok felderítésére, illetve jelentőségük jellemzésére. Feladataim között fontos helyet foglalt el a városi aeroszol fő forrástípusainak azonosítása, a komponensek járulékának megállapítása, valamint a térségben lejátszódó aeroszol átalakulási folyamatok megismerése. Tekintettel a széntartalmú aeroszol jelentős tömegjárulékára, továbbá a vízdoldható szerves vegyületek fontos éghajlatmódosító szerepére, illetve az e területen nemzetközi szinten is korlátozott ismeretekre, kutatómunkám során további fontos (például másodlagos, vízdoldható vagy felületaktív) komponens tulajdonságait is jellemeztem és minősítettem. A kutatás levegőminőségre vonatkozó mellékterméke jól hasznosítható, főleg a fővárosi aeroszol levegőszennyezettség specialitásainak megkeresésére, továbbá más, elsősorban európai nagyvárosokra vonatkozó adatokkal való összehasonlításra, a légköri aeroszol és környezeti hatásai hasonlóságainak és különbözőségeinek jobb megismerése és dokumentálása céljából.

2. Kísérleti módszerek

A troposzférikus aeroszol (PM, particulate matter) mint multifázisú rendszer többfajta tulajdonsággal jellemezhető. A tulajdonságok gyakran jelentős térbeni és időbeni változékonysággal is rendelkeznek. Az aeroszol kísérleti vizsgálata általánosan mintavételből és az elválasztott, megfelelő hordozón felfogott vagy összegyűjtött aeroszol részecske vagy bizonyos mérettartományú aeroszol részecskék valamilyen tulajdonságának a méréséből tevődik össze. A rendszer átfogó jellemzéséhez többféle kísérleti módszer együttes alkalmazása szükséges (McMurry, 2000; Wilson *et al.*, 2002). Kutatómunkám során a mintagyűjtési és a mérési módszerek kiterjedt eszköztárát használtam. A kísérleti eredményekkel szemben támasztott minőségi igények miatt, valamint a rendelkezésre álló aeroszol korlátozott mennyisége és/vagy koncentrációja következtében a kísérleti vizsgálatokat optimalizáltam a kitűzött célok szempontjából a mintagyűjtési és mérési módszerek teljesítőképességének együttes figyelembevételével. A két, egymást követő lépést az alábbiakban külön tekintem át, de a vizsgálatokban az optimalizált körülmények szerint választottam ki, módosítottam vagy kombináltam őket.

2.1 Mintagyűjtési módszerek

Az aeroszol mintavétel egyik sajátos alapfeladata az igényelt méretfrakció szelektálása (Booker *et al.*, 1998). Kutatási szempontból a durva (PM_{10-2.0} vagy PM_{10-2.5}) és a finom (PM_{2.0} vagy PM_{2.5}) méretfrakcióknak van elsősorban jelentősége, míg a PM₁₀ méretfrakciót főleg az egészségügyi hatások miatt kíséri érdeklődés (ISO, 1993). A méretfrakció szelektálását tehetetlenségi impaktorról, ciklonnal vagy membránszűrővel végeztem, majd a durva és/vagy finom méretfrakciójú aeroszol részecskéket szűrővel vagy impakcióval gyűjtöttem össze megfelelő hordozón. A méreteloszlás mint az egyik legfontosabb alaptulajdonság jellemzéséhez sokkal több méretfrakció egyidejű elválasztása szükséges, amit kaszkád impaktorról valósítottam meg a vizsgált tartományban. Az összetevők és a mérési módszerek igényeinek megfelelően többféle kaszkád impaktort használtam. Az alkalmazott impaktorok legelőnyösebb tulajdonságai a vizsgált átmérettartomány eltérő részeiben jelentkeznek.

A Gent-típusú soros szűrőegység (SFU, stacked filter unit sampler, Genti Egyetem, Belgium) egy impaktor mintavevőből és két, egymás után elhelyezkedő, 47 mm átmérőjű szűrőből áll (Maenhaut *et al.*, 1994). A mintagyűjtő nominális térfogatáramlás-sebessége 16.7 l/min (CEN, 1998). Ezen, nominális áramlási sebességnél az impaktor 50%-os impakciós hatásfokához tartozó (d_{50}) vágási aerodinamikai átmérő (AD) 10 μm . Az első (durva) szűrő mindig membránszűrő (Costar Nuclepore, polikarbonát anyagú, porúsátmérője 8 μm) volt. Gyárilag felvitt, Apiezon bevonattal rendelkező szűrőt

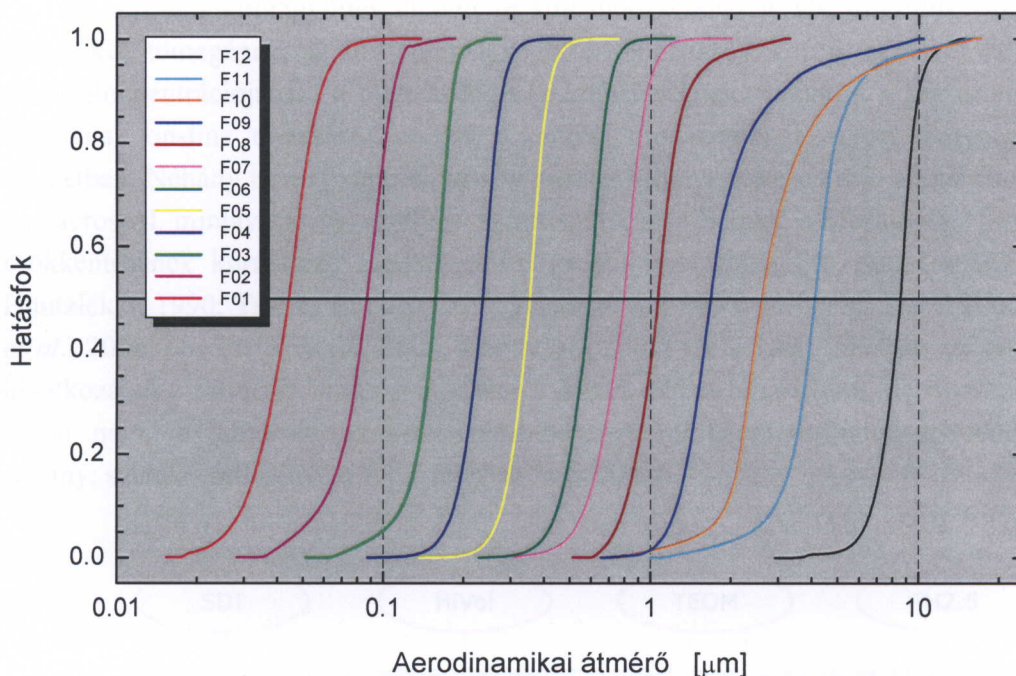
választottam azzal a céllal, hogy elkerüljük a részecskék lehetséges lepattanását (bounce-off) a szűrő felületéről. A membránszűrővel végzett méret szerinti szeparálás elmélete (Cahill *et al.*, 1977; Heidam, 1981; John *et al.*, 1983; Spurný, 1998) alapján a membránszűrő 50%-os szűrési hatásfokához, valamint a nominális áramlási sebességhez tartozó vágási AD-érték $2.0 \mu\text{m}$. A második (finom) szűrőt „abszolút” szűrőként használtuk (Liu és Kuhlmeier, 1977), így a mintagyűjtő PM₁₀–2.0 és PM_{2.0} méretfrakciójú aeroszol mintákat eredményez az első és a második szűrőn egyidejűleg. Finom szűrőként polikarbonát membránszűrőt (Costar Nuclepore, pórusátmérő $0.4 \mu\text{m}$) választottam elemanalitikai mérések céljára, kvarcszálalás szűrőt (Whatman QM-A) használtam széntartalom mérésére, és teflon membránszűrőt (Gelman Teflo, pórusátmérő $2 \mu\text{m}$) alkalmaztam az ionok mérése céljából. Nagy pórusátmérője ellenére a teflon membránszűrő szűrési hatásfoka még $0.03 \mu\text{m}$ aerodinamikai átmérőjű részecskék esetén is 90%-nál nagyobb (Liu *et al.*, 1983). A kvarcszálalás szűrőket 550°C hőmérsékleten hevítettük 24 óráig felhasználás előtt a lehetséges szerves szennyezés eltávolítása céljából. Az SFU mintavevő fejének és a mintagyűjtés reprodukálhatóságának minőségügyi ellenőrzése megfelelő minősítést eredményezett (Hopke *et al.*, 1997). A membránszűrő szűrésihatásfok-görbéje viszonylag lapos a többi méretszeparálást végző berendezéshez képest, ezért a két méretfrakció a szokványosnál nagyobb mértékben átfedheti egymást. Városi környezetben félnapos vagy egynapos időtartamú mintagyűjtés szükséges olyan anyagmennyiség eléréséhez, amely a későbbi mérések eredményes elvégzését biztonságosan lehetővé teszi, de a membránszűrők fokozott hajlama az eltömődésre még nem jelentkezik. A durva szűrő átszakadása igen erősen függ a levegő relatív páratartalmától, és párás (füledt) időszakok kivételével mintegy $130 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ felületi tömegig elkerülhető.

Nagyobb mennyiségű aeroszol mintákat (ami például néhány, fontos aeroszol-összetevő izolálásához szükséges) kettéosztott áramú, nagy áramlási sebességű virtuális impaktorról (HiVol, high-volume dichotomous virtual impactor) gyűjtöttünk (Solomon *et al.* 1983). A méret szerinti szeparálás egy gyorsító fűvókán keresztülhaladó, majd expandáló (divergens) levegőáramban mozgó aeroszol részecskék kinetikájának a részecskemérettől való függésén alapul (Fuchs, 1964; Hinds, 1999). Az alkalmazott mintagyűjtőhöz (Max Planck Institute, Németország) $10 \mu\text{m}$ d_{50} vágási AD-értékű mintavevő fej csatlakozott, míg a virtuális impaktor d_{50} vágási AD-értéke $2.5 \mu\text{m}$ volt. Ennek megfelelően PM₁₀–2.5 és PM_{2.5} méretfrakciójú aeroszol részecskék kerültek a levegővel rendre a mellék- és főáramba, amelyeket az ott elhelyezett, 102 mm átmérőjű, két-két, azonos gyártási sorozatból származó kvarcszálalás szűrőn (Gelman Pallflex) gyűjtöttük a mintagyűjtési művi effektusok (sampling artefact) korrigálása, és keletkezési mechanizmusok vizsgálata céljából. A szűrőket 550°C hőmérsékleten hevítettük 24 óráig felhasználás előtt a lehetséges szerves szennyezés eltávolítása céljából. A tipikus főági és mellékági nominális térfogatáramlás-sebességek rendre 360 és $33 \text{ l}/\text{min}$ értékűek voltak. A virtuális impaktor vágási értékénél kisebb részecskék bizonyos hányada a mellékáramba kerül szeparációkor, ezért a mérési adatokat az áramlási sebességek arányával korrigáltam.

Tetszés szerinti fokozatszámú, NILU-típusú szűrőtartó kazettákat (FH, open-face filter holder cassette, Norwegian Institute for Air Research, Norvégia) használtunk $2.5 \mu\text{m}$ d_{50} vágási AD-értékű ciklonnal (Rupprech & Patashnick Co., USA) vagy $10 \mu\text{m}$ d_{50} vágási AD-értékű impaktorral (Genti Egyetem, Belgium) kombinálva a PM_{2.5} vagy PM₁₀ méretfrakciójú, illetve méret szerinti szeparálás nélkül a teljes aeroszol széntartalmú összetevőinek, valamint a szerves aeroszol mintagyűjtési művi effektusainak kifejezett vizsgálatára. A mintagyűjtők térfogatáramlás-sebessége méretszeparáló mintagyűjtők esetén 16.7 l/min (CEN, 1998), ami 0.216 m/s áramlásfront-sebességnek felel meg; a méretszeparálás nélküli mintagyűjtő térfogatáramlás-sebessége 120 l/min volt, ami 1.55 m/s áramlásfront-sebességgel egyenlő. A kazettákban két, azonos gyártási sorozatból származó, 47 mm átmérőjű kvarcszálalás szűrőt (Whatman QM-A) helyeztünk el a tandemszűrő-kivonás módszer (Fitz, 1990; Kirschtetter *et al.*, 2001) alkalmazásához. A szűrőket 550°C hőmérsékleten hevítettük 24 óráig felhasználás előtt a lehetséges szerves szennyezés eltávolítása céljából.

A PIXE kaszkád impaktor (PCI, PIXE Cascade Impactor, PIXE International Co., USA) hét impakciós fokozattal rendelkezik, amelyek d_{50} vágási AD-értéke $16, 8, 4, 2, 1, 0.5$ és $0.25 \mu\text{m}$ (Bauman *et al.*, 1981). Mindegyik fokozaton egyetlen fűvóka található, amelyek közül az utolsó kritikus fűvóka; nominális térfogatáramlás-sebessége viszonylag kicsi, 1 l/min . Impakciós felületként 25 mm átmérőjű gyűrűn elhelyezkedő, $1.5 \mu\text{m}$ vastagságú polikarbonát fóliát (Kimfol) használtunk. A fűvókák közötti, viszonylag nagy áramlássebesség-különbség miatt az impakciós felületeket vékony tapadó réteggel borítottuk az aeroszol részecskék lepattanásának minimalizálása végett (Dzubay *et al.*, 1976; Wesolowski *et al.*, 1977). Az első hat fokozat impakciós felületére vazelinréteget, míg az utolsó impakciós felületre paraffinréteget vittünk. Az impaktorba $0.4 \mu\text{m}$ pórusátmérőjű, polikarbonát membránszűrő (Costar Nuclepore) helyeztünk végszűrőként. A membránszűrőhöz $0.125 \mu\text{m}$ d_{50} vágási AD-értéket rendeltem (John *et al.*, 1983).

A kis depozícióterületű, kisnyomású impaktor (SDI, small deposition area low-pressure impactor, Dekati, Finnország) 12 impakciós fokozattal rendelkezik, amelyek d_{50} vágási AD-értéke $8.50, 4.08, 2.68, 1.66, 1.06, 0.796, 0.591, 0.343, 0.231, 0.153, 0.086$ és $0.045 \mu\text{m}$ (Maenhaut *et al.*, 1996; Kerminen *et al.*, 1998). A készülékhez $15 \mu\text{m}$ d_{50} vágási AD-értékű mintavevő fejet csatlakoztattunk. Az impakciós fokozatok számozása rendre 12-től egyig történik. A 11. fokozattól kezdődően több (3–53) fűvóka található a fokozatokon, ami lehetővé teszi viszonylag nagy, 11 l/min térfogatáramlás-sebesség elérését. Impakciós felületként a PCI minták hordozójával azonos fóliát használtunk, amelyre vékony vazelin (12–6. fokozatokon) vagy paraffin (5–1. fokozatokon) tapadóréteget vittünk fel. Az impaktor minden egyes fokozatának impakcióhatásfok-görbéje rendelkezésünkre állt; ezeket kísérletileg határozták meg a Finn Meteorológiai Intézetben elektromosan töltött monodiszperz aeroszol használatával (Hillamo és Kauppinen, 1991). A görbéknek kiemelkedő szerepük van a mért adatok matematikai feldolgozásában (lásd a 3.1 fejezetet). Az SDI mintagyűjtő impakciós fokozatainak hatásfok görbáját az 1. ábrán szemléltetem.



1. ábra: Az SDI mintagyűjtő fokozatainak impakcióhatásfok-görbéje 1013 hPa nyomáson és 20°C hőmérsékleten

A mikrofűvókás, egyenletes depozíciójú impaktor (MOUDI, micro-orifice uniform deposit impactor, MSP Co., USA) tizenegy impakciós fokozattal rendelkezik, amelyek d_{50} vágási AD-értéke 18, 9.9, 6.2, 3.1, 1.8, 1.0, 0.603, 0.301, 0.164, 0.094 és 0.053 μm (Marple *et al.*, 1991). Az impakciós fokozatok számozása rendre nullától tízig történik. Az első fokozattól kezdődően több (3–2000) fűvóka található a fokozatokon (a legkisebb átmérője 52 μm !), ami lehetővé teszi viszonylag nagy, 30 l/min térfogatáramlás-sebesség elérését. Impakciós felületként 4 mg/cm² felületi tömegű Al-fóliát használtunk. Az impaktorba végszűrőt is helyeztünk, amely kvarcszálás szűrő (Whatman QM-A) volt. Felhasználás előtt a szűrőt 550°C hőmérsékleten hevítettük 24 óráig a lehetséges szerves szennyezés eltávolítása céljából. Az impaktor fokozatainak impakcióhatásfok-görbéjét a gyártó szolgáltatta, amelyeket tovább finomítottunk a d_{50} vágási AD-érték kísérleti pontosításával a görbék alakjának megtartása mellett.

A polikarbonát és teflonszűrőket műanyag Petri-csészében tartottuk, a PCI és SDI impakciós felületeket műanyag tokba helyeztük, és valamennyit hűtőben tároltuk a mérésig; a kvarcszűrőket dekontaminált Al-fóliába tettük, a MOUDI impakciós fóliákat csiszolatos üvegedényekbe helyeztük, és valamennyit fagyasztóban szállítottuk és tároltuk a mérésig.

Az aeroszol mintagyűjtés mellett *in situ* módszereket is alkalmaztunk (az aeroszol részecskék tömegének, az átszivatott levegő térfogatának, a korom aeroszol és a légköri gázok koncentrációjának, a meteorológiai paramétereknek, valamint a gépjárműforgalmi adatoknak on-line mérésére); ezeket a mérési módszerekkel együtt tárgyalom a 2.3 fejezetben. Néhány mintagyűjtő és *in situ* műszer elhelyezkedését a 2. ábrán mutatom be. Az aeroszol mintavétel és -gyűjtés szisztematikus hibáinak előfordulása, illetve ezek csökkentésének korrekciós módszerei és korlátai viszonylag jól ismertek (McDow és Huntzicker, 1990; Tsai és Cheng, 1997; Turpin *et al.*, 2000; Jacobson *et al.*, 2000; Schaap *et al.*, 2004; ten Brink *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2005; Gelencsér, 2004, és az ott felsorolt hivatkozások). Munkám során a módszerek közül többet használtam, de részletezésükkel külön nem foglalkozom az értekezésemben. A mintagyűjtés minőségellenőrzésének néhány, sajátos eredménye a 4.1.1 fejezetben található.



2. ábra: Néhány aeroszol mintagyűjtő és *in situ* műszer elhelyezkedésének látképe a Rákóczi úton a 2002. év tavaszán

2.2 A mintagyűjtés helyszínei és időszakai

A városi aeroszol minták gyűjtését és/vagy az aeroszol *in situ* mérését Budapest következő helyszínein végeztük:

- **KFKI Telephely**
XII. kerület, Konkoly Thege Miklós út 33., WGS-1998 koordináták: északi szélesség $\varphi = 47^{\circ}29'26.5''$, keleti hosszúság $\lambda = 18^{\circ}57'10.2''$, átlagos tengerszint feletti magasság $h = 432$ m. A mintagyűjtőket a KFKI AEKI Sugárvédelmi Szolgálatának 1. számú mérőállomásán 1.8 m magasan szereltük föl. A helyszín a belvárostól nyugat-északnyugat irányban, a város peremén található erdős, parkos területen, aminek köszönhetően a városi háttérrel (a városba az uralkodó szélirányból érkező légtömeget reprezentálja (Wallén, 1977).
- **Lágymányos Telephely**
XI. kerület, Pázmány Péter sétány 1/A, $\varphi = 47^{\circ}28'29.4''$, $\lambda = 19^{\circ}03'43.2''$, $h = 144$ m. A mintagyűjtőket az ELTE Északi Tömbön elhelyezkedő napfizikai terasz alsó szintjén szereltük fel 39 m magasan az utcaszint felett. A helyszín a Duna partján található, és a folyó fölött feltehetően kialakuló hígulási tározót (rezervoárt) reprezentálja.
- **Rákóczi út**
VIII. kerület, Rákóczi út 5., $\varphi = 47^{\circ}29'37.2''$, $\lambda = 19^{\circ}03'37.7''$, $h = 111$ m. A berendezéseket az ELTE használaton kívüli épületének 1. emeleti erkélyén szereltük fel 7.5 m magasan az utcaszint felett. A helyszín a forgalmas belvárost reprezentálja (kerbside) az Európai Környezetvédelmi Hivatal által javasolt kritériumok alapján (Larssen és Kozakovic, 2003), és egy utcakanyonban helyezkedik el. A kanyon érintett szakasza (hosszúság 600 m, szélesség 25–40 m és tipikus magasság 25–30 m) a hagyományos utcakanyonok közé tartozik, amelyben a koncentráció-halmozódás (ráépülés, build-up) jelenségének előfordulása valószínűsíthető (Hunter *et al.*, 1992; Vardoulakis, *et al.*, 2003). A mintagyűjtéstől mintegy 80 m távolságban villamosok közlekedtek, amelyeket felső, rézből készült, elektromos vezetékről látnak el energiával.
- **Múzeum körút**
VIII. kerület, Múzeum körút 4–6., $\varphi = 47^{\circ}29'36''$, $\lambda = 19^{\circ}03'36''$, $h = 105$ m. A berendezéseket az ELTE épületegyüttesének bejárati kerítésére szereltük fel 1.8 m magasan az utcaszint felett. A helyszín a forgalmas belvárost reprezentálja; ezen a helyen kerültünk legközelebb a közúti gépjárműforgalomhoz. A körúton felső, rézből készült, elektromos vezetékről működtetett villamosok is közlekedtek.

- Széna tér

I. kerület, Széna tér és Margit körút találkozási pontja, $\varphi = 47^{\circ}30'31.4''$, $\lambda = 19^{\circ}01'40.1''$, $h = 114$ m. A mintagyűjtőket fővárosi levegőtisztaság-védelmi automata mérőállomás tetejére szereltük fel 4.5 m magasan az utcaszint felett. A helyszín a forgalmas belvárost reprezentálja, és közelében felső, réz elektromos vezetékről meghajtott villamosok közlekednek.

- Alagút

I. kerület, Várhegyi-alagút, az alsó, Dunára néző bejáratának adatai $\varphi = 47^{\circ}29'53.1''$, $\lambda = 19^{\circ}02'23.0''$, $h = 110$ m. Az alagút 350 m hosszú, körülbelül 9 m széles és magassága 8–11 m között változik. Két forgalmi sáv található benne személygépjárművek, kisteherautók és buszok részére, valamint egy gyalogosforgalmi járda és egy szolgálati járda vezet rajta keresztül. A mintagyűjtőket a szolgálati járdán állítottuk fel körülbelül az alagút közepén elhelyezkedő szellőző gépház bejáratánál (a kényszerszellőztetés ki volt kapcsolva) 1.7 m magasan a járdaszint felett.

Aeroszol mintagyűjtést 1996. év óta több alkalommal végeztünk intenzív kampányok formájában a fűtési időszakon kívül; a pontos időszakokat, alkalmazott mintagyűjtőket, hordozókat, mintagyűjtési időket és mintaszámokat, valamint az *in situ* műszereket az 1. táblázatban foglaltam össze. A 24 h időtartamú mintagyűjtés tipikusan 7:30 órakor kezdődött. A 12 h időtartamú mintagyűjtés nappali reprezentáló szakasza 7:00-tól 18:00 óráig tartott, míg az éjszakai reprezentáló szakasz 18:30-tól 6:30 óráig tartott mindig helyi, nyári időszámítás szerint. Az aeroszol mintagyűjtéssel együtt minden alkalommal gyűjtöttünk megfelelő számú (1. és minden 6. vagy 7. minta) terepi vak mintát is, amelyek kezelése mindenben megegyezett a valós hordozóéval, kivéve a rövid idejű (kb. 30 s tartamú) aeroszol expozíciót.

A vizsgálatok sorozatának ideje alatt az 1990-es évek legelején bekövetkezett politikai és gazdasági rendszerváltás következményei is éreztették hatásukat. Az átalakulás időszakában az ipari termelés csökkent (ami kevesebb légszennyező anyag emisszióját eredményezett), a gazdaság szerkezete átalakult (a szolgáltatások részaránya nőtt a nehéz- és vegyiparral szemben), korszerű ipari és háztartási (fűtési) technológiák kiterjedt bevezetésére került sor, és a társadalom hirtelen megtapasztalta a szabad piac működését és következményeit. A Budapesten és Pest megyében regisztrált személygépkocsik száma (a terepjárókat és mikrobuszokat is beleértve) például 800 000-ról 918 000-re nőtt 1996 és 2002 között; a buszok és tehergépkocsik együttes száma 111 000-ről 122 000-re változott. A dízelüzemű személyautók aránya 8.5%-ról 11.2%-ra nőtt, valamint a személygépkocsik átlagos életkora Budapesten 10.6 évről 9.6 évre csökkent (GKM, 1997–2003). Ebben az időszakban (1999. április 1-én) szűnt meg teljesen az ólmozott benzin kereskedelmi forgalmazása Magyarországon. Mindezek hatással voltak a városi aeroszol kémiai összetételére, valamint fizikokémiai tulajdonságaira és folyamataira, illetve Budapest levegőminőségére is.

1. táblázat: A mintagyűjtési kampányok, alkalmazott műszerek, hordozók, mintagyűjtési időtartamok és mintaszámok áttekintése

Év	Időszak	Helyszín	Műszer/ hordozók	Mintagyűjtés időtartama	Minták száma
1996.	április 10– május 17.	KFKI Telephely	SFU/P, P	24 h	33
		Széna tér	SFU/P, P	24 h	33
1998.	május 11– május 14.	Széna tér	SFU/P, P	24 h	2
		Alagút	SFU/P, P	8 h	2D
1999.	április 02– június 17.	KFKI Telephely	SFU/P, P	24 h	3
			SFU/P, Q	24 h	3
			PCI/P	24 h	6
		Lágymányos T.	SFU/P, P	24 h	3
			SFU/P, Q	24 h	3
			PCI/P	24 h	5
		Széna tér	SFU/P, P	24 h	3
			SFU/P, Q	24 h	3
			PCI/P	12 h	10D+11N
		Alagút	SFU/P, P	4 h	2D
			SFU/P, Q	4 h	1
			PCI/P	2 h	5
2001.	július 03– július 10.	Múzeum körút	SFU/P, P	24 h	5
2002.	április 23– május 05.	KFKI Telephely	SFU/P, P	24 h	6
			SFU/P, T	24 h	10
			SFU/P, Q	24 h	11
		Rákóczi út	SFU/P, P	12 h	11D+12N
			SFU/P, T	12 h	11D+12N
			FH2.5/QQ	12 h	11D+12N
			FH10/QQ	12 h	11D+12N
			FH/QQ	12 h	10D+11N
			SDI/P	12 h	11D+12N
			MOUDI/Al	12 h	11D+12N
			HiVol/QQ, QQ	12 h	11D+12N
			TEOM/T	5 min	folytonos
			AETH/Q	5 min	folytonos

P: polikarbonát szűrő vagy fólia, T: teflonszűrő, Q: kvarcszálás szűrő, QQ: tandem kvarcszálás szűrő, Al: alumínium-fólia; N: éjszakai és D: nappali minta. A TEOM és AETH műszereket lásd a 2.3.1 és 2.3.3 fejezetekben.

2.3 Mérési módszerek

Az aeroszol részecskék tömegkoncentrációját, részletes kémiai összetételét, valamint néhány fontosabb összetevő releváns fizikokémiai vagy fizikai tulajdonságait, esetleg kémiai szerkezetét különböző mérési módszerekkel határoztam meg. Az alkalmazott off-line mérési módszereket a vizsgált aeroszolminta típusa szerint a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat: Az aeroszol minták és mérési módszerek kombinálásának áttekintése. A zárójelben lévő szám a felhasznált minta hányadát jelenti.

Mintagyűjtő	Hordozó	Mérési módszer (mintahányad)
SFU	polikarbonát szűrő	GRAV(1), INAA(1/2), PIXE(1/4), esetenként EXT(3/4) & AFS, vagy EXT(3/4) & ICP-MS, vagy EXT(1) & IC
	teflonszűrő	GRAV(1), EXT(1) & IC
	kvarcszálás szűrő	GRAV(1), TOT(3·1.5 cm ²)
HiVol	kvarcszálás szűrő	TOT(3·1.5 cm ²), EXT(1–3 cm ²) & TOC SPE(1/2) & TOC, PDSM (+ H-TDMS), HCNS (+DIGE & RBS, PESA), NMR
FH2.5	kvarcszálás szűrő	TOT(3·1.5 cm ²), EXT(1–3 cm ²) & TOC
FH10	kvarcszálás szűrő	TOT(3·1.5 cm ²)
FH	kvarcszálás szűrő	TOT(3·1.5 cm ²)
PCI	polikarbonát fólia	PIXE(1)
SDI	polikarbonát fólia	PIXE(1)
MOUDI	Al-fólia	GRAV(1), (TOT(1))

GRAV: gravimetria, INAA: műszeres neutronaktivációs analízis, PIXE: proton-indukált röntgen-emissziós analízis, IC: ionkromatográfia, AFS: fluoreszcens spektrometria, ICP-MS: induktív csatolású plazma-tömegspektrometria, TOC: teljes szervesszén-analízis, TOT: termikus-optikai transzmissziós szénanalízis, HCNS: termikus H, C, N és S elemanalízis, (+ DIGE: deutérium-indukált γ -sugárzás emisszió analízis, RBS: Rutherford-visszaszórás analízis, PESA: rugalmas proton-szórás analízis), PDSM: függőcepp-alak módszer, (+ H-TDMS: nedvesítő, tandem differenciális mobilitás analízátor), NMR: mágneses magrezonancia spektroszkópia, EXT: vizes extrakció, SPE: szilárdfázisú extrakció.

Az analitikai módszerek teljesítőképességének jellemzői (pl. kimutatási és meghatározási szintek, pontosság, precizitás) optimalizált esetben, különösen a módszerek kombinálásakor, gyakran jobbak a mintagyűjtés sajátosságaiból (például a minta

inhomogenitásból) adódó, valamint a légköri aeroszol dinamikus jellege által előidézett, továbbá a reprezentativitás kérdésköréhez kapcsolódó összesített bizonytalanságnál, ezért nem feltétlenül szükséges a mérési módszereket egy ésszerűségi határon túl tovább fejleszteni. A módszerek alkalmazott változatának lényegét, főbb paramétereit, és a helyszíni méréseket a mérendő mennyiségek szerint mutatom be tömören.

2.3.1 Tömeg és térfogat

Az aeroszol részecskék tömegét a hordozó exponálás előtti és utáni mérlegelésével határoztam meg 1 µg érzékenységu mikromérleggel (Mettler MT5). A mintákat mérlegelés előtt 20°C hőmérsékletű és 50% relatív páratartalmú légtérben tartottuk legalább 24 órán keresztül a vízgőz és az aeroszol víztartalma közötti egyensúlyi állapot elérése céljából. A polikarbonát szűrők lehetséges statikus elektromosságát közvetlenül a mérés előtt vagy alatt semlegesítettük. Terepi vak minták sorozatának megismételt mérésével becsültem meg a mért aeroszoltömeg szórását, ami 5 µg értékűnek adódott polikarbonát és teflonszűrők esetében, 30 µg kvarcszálás szűrőknél, és 3 µg az Al-fóliák esetében. Az aeroszol tömegkoncentráció helyszíni mérésére kúpos elemű oszcilláló mikromérleget (TEOM, tapered element oscillating microbalance, Rupprecht & Patashnick Co., USA) használtunk (Patashnick és Rupprecht, 1991) 2.5 µm d_{50} vágási AD-értékű mintavevő ciklonnal felszerelve a vizsgálatok időfelbontásának lényeges növelése céljából. A műszert 5 min integrálási idővel működtettük, és a mintavevő egységet 50°C hőmérsékleten tartottuk a vízpára kicsapódásának elkerülése végett (Ayers *et al.*, 1999). A módszer szavatolt relatív bizonytalansága < 3% ilyen esetekben, de a szemi-illékony aeroszol-összetevők deszorptív mintavételi és -gyűjtési művi effektusát figyelembe kell venni.

Minden egyes mintagyűjtést és helyszíni mérést a mintavételezett levegő térfogatának a mérésével együtt végeztük. Vizsgálatainkban mechanikus gázmérőket (Schlumberger, Franciaország) használtunk, amelyeket tömegáramlás-mérővel (Kurz vagy Aalborg, mindkettő USA) vagy venturi-csővel hitelesítettünk a kampány kezdete előtt. A térfogatmérés relatív bizonytalanságát legfeljebb 5%-ra becsüljük. Az aeroszol műszerek legtöbbször rotamétert, időmérőt és nyomásmérőt is tartalmaznak indikációs és azonnali ellenőrzési célokra.

2.3.2 Elemek

Műszeres neutronaktivációs analízissel (INAA, instrumental neutron activation analysis) vizsgáltam a polikarbonát szűrőn lévő aeroszol mintákat (Dams *et al.*, 1970; Zoller és Gordon, 1970; Schutysen *et al.*, 1978, Landsberger, 1999). A szűrők meghatározott részét mintaelőkészítés nélkül, koronggá préselve aktiváltuk. Két

besugárzást alkalmaztunk: az első (A1) aktiválást csőpostával végeztük 4 vagy 5 min besugárzási idővel, amit 2–3 min múlva γ -spektrometria (A1M1) követett 5 percig, majd újabb 15–20 min eltelte után egy második, 30 min időtartamú mérés (A1M2) következett. A hosszabb idejű (A2) besugárzás (termikus) besugárzó csatornában történt 14 vagy 18 óráig; a mintákat átlagosan 2 nap után 2 óráig (A2M1), majd átlagosan 6 nap után 4–6 óráig (A2M2) mértük. A kísérleti munkát a Budapesti Kutatóreaktorban végeztük. A rövidebb idejű aktiválást $f = 28.6$ szubkadmium/epitermikus fluxusarány és $\Phi_s = 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ szubkadmium (termikus) neutron-fluxus jellemezték, míg a hosszabb idejű aktiválás $f = 39.7$ és $\Phi_s = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ átlagértékekkel történt. A γ -spektrometriát kalibrált HPGe félvezető detektorral (relatív hatásfok 13%, félértékszélesség 1.74 keV) végeztük 2 x 8192 csatornás analizátorral; az A1M1 és A1M2 méréseknél kettős tárolású LFC (loss-free counting) on-line korrekciós mérés technikát használtunk (Westphal, 1981). A γ -spektrumokat Hypermet-PC számítógépes programmal értékeltük ki nemlinearitási korrekciót használva (Fazekas *et al.*, 1998, 1999). Az azonosított radionuklidokat a 3. táblázat tartalmazza. A rövidebb idejű aktiválással 17, a hosszabb idejű aktiválással 33 elem analitikai radionuklidja volt azonosítható a minták nagy hányadában, ami összesen 45 elemet reprezentál. Valamennyi azonosított elem koncentrációját kiszámítottuk paraméteres (k_0 -) standardizálással a Høgdahl-féle reakciósebesség-konvenciót követve, és az epitermikus alaktényező korrekcióját is figyelembe véve (Simonits *et al.*, 1975; De Corte *et al.*, 1989). A neutronér aktuális paramétereit *in situ* módon, csupasz hármasonitor-módszerrel határoztuk meg Zr- és Al–0.1%Au-monitorokkal (Simonits *et al.*, 1976, 1987). Az analitikai számításokat a hasadási neutronok okozta elsőrendű nukleáris interferencia korrekciójával, illetve a maghasadásból eredő interferencia korrekciójával egészítettük ki (Xilei *et al.*, 1989). A módszer meghatározási határértékét szintén a 3. táblázatban tüntettem fel. A szűrőkön mintegy 20 m³ levegőt szivattunk át, amiből az elemek abszolút mennyisége kiszámítható. Az egész analitikai eljárás minőségbiztosítását standard referencia anyaggal (SRM 1648: Urban particulate matter, National Institute for Standards and Technology, USA) végeztük; majd további módszerek hitelesítésére használtuk (lásd a 4.1.2 fejezetet).

Proton-indukált röntgen-emissziós analízissel (PIXE, particle-induced X-ray emission analysis) mértem a polikarbonát szűrőn és impaktor fólián lévő aeroszol mintákat (Johansson és Campbell, 1988; Maenhaut és Malmqvist, 1992). A kísérleti munkát a Genti Egyetem kompakt ciklotronjával (CGR-MeV 520) végeztük (Maenhaut *et al.*, 1981; Maenhaut és Raemdonck, 1984). A mintákat 2.4 MeV energiájú protonnyalábbal sugároztuk be vékony céltárgyként vákuumban; az ionnyaláb átmérőjét a szűrők és az első két impaktor fokozat fóliája esetében 8 mm nagyságúra, míg a többi esetben 4.4 mm nagyságúra választottam. Az ionnyaláb intenzitásának mérését a minta után elhelyezett Faraday-kalitkával végeztük; a nyaláb tipikus intenzitása 150 nA volt, és a mérést a nagyobb és kisebb nyalábátmérők esetén rendre 60 és 40 μC integrált elektromos töltésig végeztük. Az indukált röntgen-sugárzást „funny” szűrőn keresztül mértük Si(Li) félvezető

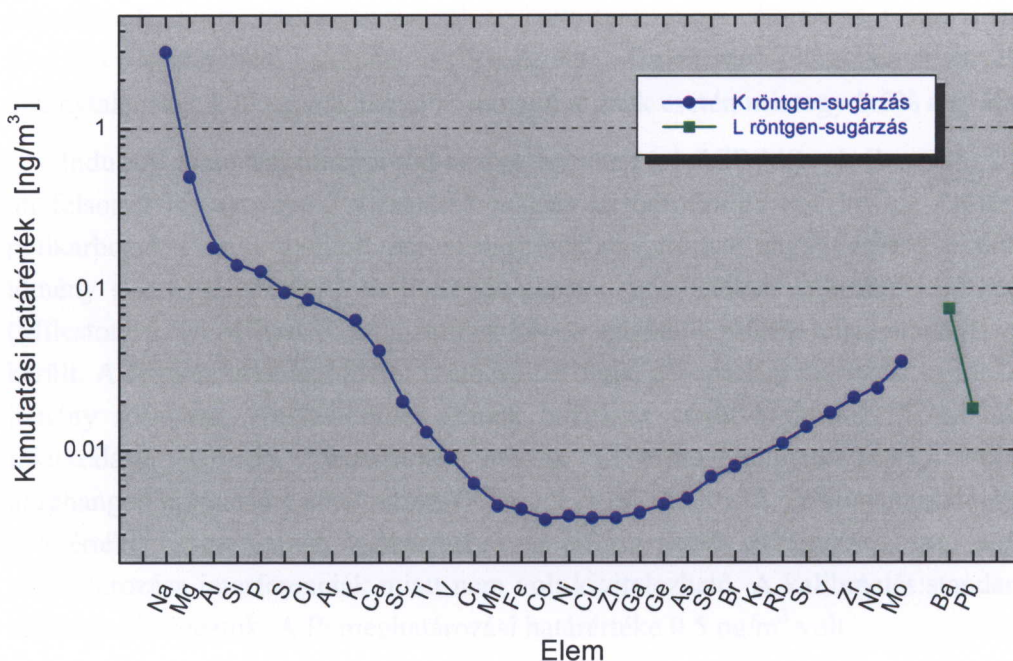
3. táblázat: Acroszol mintákban INAA módszerrel mért elemek, főbb nukleáris adataik és meghatározási határértéke (L_Q)

Sor- szám	Elem	Analitikai radionuklid	Felezési idő	Energia [keV]	Mérés típusa				L_Q [ng/m ³]
					A1M1	A1M2	A2M1	A2M2	
1	Na	Na-24	14.91 h	1368.6	•	•	•	•	1.5
				2754.0	•	•			
2	Mg	Mg-27	9.458 min	843.8	•				6
				1014.4	•	•			
3	Al	Al-27	2.241 min	1778.9	•	•			0.7
4	S	S-37	5.050 min	3103.4	•	•			460
5	Cl	Cl-38	37.24 min	1642.7	•	•			6
				2167.4	•	•			
6	K	K-42	12.36 h	1524.7		•	•		4
7	Ca	Ca-49	8.718 min	3084.4	•	•			3
		Ca-47	4.536 d	1297.1			•	•	
		Sc-47	3.341 d	159.4				•	
8	Sc	Sc-46	83.83 d	889.3				•	0.002
				1120.5				•	
9	Ti	Ti-51	5.760 min	320.1	•	•			3
10	V	V-52	3.743 min	1434.1	•	•			0.02
11	Cr	Cr-51	27.70 d	320.1			•	•	1.5
12	Mn	Mn-56	2.578 h	846.8		•			0.01
				1810.7	•	•			
				2113.1	•	•			
13	Fe	Fe-59	44.50 d	1099.3			•	•	22
				1291.6			•	•	
14	Co	Co-60	5.271 y	1332.5				•	0.04
15	Cu	Cu-66	5.088 min	1039.2	•	•			0.9
16	Zn	Zn-69m	13.76 h	438.6			•		1.4
		Zn-65	244.1 d	1115.5				•	
17	Ga	Ga-72	14.10 h	629.9			•		0.06
				834.0			•		
18	As	As-76	1.097 d	559.1			•	•	0.04
				657.1			•	•	
19	Se	Se-75	119.8 d	136.0				•	0.3
				264.7				•	
20	Br	Br-82	1.471 d	554.3	•	•	•	•	1
				619.1			•	•	
				698.4		•	•	•	
				776.5		•	•	•	
				827.8		•	•	•	
				1044.0		•	•	•	
				1317.5		•	•	•	
				1474.9		•	•	•	
								•	
21	Rb	Rb-86	18.66 d	1077.0			•	0.8	
22	Sr	Sr-87m	2.795 h	388.5		•		5	
23	Mo	Mo-99	2.748 d	140.5			•	•	0.1
24	Ru	Ru-97	2.88 d	215.7				•	0.6
25	Ag	Ag-110m	249.8 d	657.8				•	
				884.7				•	
				937.5				•	

A 3. táblázat folytatása

Sor- szám	Elem	Analitikai radionuklid	Felezési idő	Energia [keV]	Mérés típusa				L_Q [ng/m ³]	
					A1M1	A1M2	A2M1	A2M2		
26	Cd	In-115m	4.486 h	336.2				•	0.4	
		Cd-115	2.228 d	527.9				•		
27	In	In-116m	54.41 min	1097.3		•			0.002	
				1293.5		•				
28	Sb	Sb-122	2.70 d	564.2			•	•	0.03	
				692.7			•	•		
		Sb-124	60.20 d	602.7				•		•
				645.9				•		•
				722.8				•		•
				1691.0				•		•
29	I	I-128	24.99 min	442.9		•		0.10		
30	Cs	Cs-134	2.062 y	604.7				•	0.03	
				795.9				•		
31	Ba	Ba-139	1.380 h	165.9	•	•			1.2	
				Ba-131	11.5 d	123.8				
		216.1						•		•
		496.3				•	•			
32	La	La-140	1.678 d	328.8			•	•	0.012	
				487.0			•	•		
				815.8			•	•		
				1596.2			•	•		
33	Ce	Ce-141	32.50 d	145.4				•	0.15	
34	Sm	Sm-153	1.946 d	103.2			•	•	0.002	
35	Eu	Eu-152 !	13.33 y	344.3				•	0.003	
				867.4				•		
				964.1				•		
36	Dy	Dy-165	2.334 h	94.7		•			0.04	
				361.7		•				
37	Yb	Yb-175	4.19 d	113.0				•	0.02	
				282.5				•		
				396.3				•		
38	Lu	Lu-177 !	6.71 d	208.4				•	0.003	
39	Hf	Hf-181	42.39 d	133.0				•	0.03	
				482.2				•		
40	Ta	Ta-182	115.0 d	152.4				•	0.03	
				222.1				•		
				1121.3				•		
				1189.1				•		
41	W	W-187	23.9 h	479.6			•	•	0.06	
				685.7			•	•		
42	Ir	Ir-194	19.15 h	293.5			•	•	0.15	
				328.4			•	•		
43	Au	Au-198	2.694 d	411.8			•	•	0.007	
44	Th	Pa-233	27.0 d	312.2				•	0.03	
45	U	Np-239	2.355 d	228.1			•	•	0.04	
				277.6			•	•		

A • jel azt mutatja, hogy a radionuklidot az adott mérésben általában detektáltuk;
y: év, d: nap, h: óra és min: perc.



3. ábra: Az elemek kimutatási határértéke PIXE módszerrel SDI aeroszol minták esetén

detektorral. A szűrő 52 μm vastagságú Be-fóliából és 324 μm vastagságú Mylar-fóliából tevődött össze; az utóbbiban a teljes terület 5.54%-át kitevő lyuk volt kialakítva. A spektrumokat AXIL-84 számítógépes programmal (Van Espen *et al.*, 1979) értékeltük ki általában 29 elem (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ba és Pb) figyelembevételével. A röntgen-sugárzás önabszorpcióját a minta mátrixában impaktor minták esetén korrigáltuk (Maenhaut *et al.*, 1981). Az elemek koncentrációit relatív standardizálással határoztuk meg a K röntgen-sugárzás alapján, illetve a Ba és Pb elemeknél az L_{α} röntgen-sugárzás alapján. Magnézium és Al elemeknél részecskeméret-korrekciót alkalmaztunk a durva és finom polikarbonát szűrők esetében. A módszer konzervatív közelítéssel számolt kimutatási határértékét (Maenhaut *et al.*, 1996) SDI minták esetében a 3. ábrán tüntettem fel. A mért értékek bizonytalansága polikarbonát szűrők esetén 2–3% volt a Ti és Mo közötti elemeknél, és mintegy 5–8% ezen elemeken kívül (Maenhaut *et al.*, 1987a).

Ívégetéssel összekapcsolt gázkromatográfiát használtam a szerves aeroszorból izolált légköri humusszerű anyag C, H, N és S koncentrációjának egyidejű meghatározására. Acetonban oldott HULIS-minta 0.5 mg körüli mennyiségét ónkapszulába csepegtettük és megszárítottuk IR-lámpa alatt. A minták tömegét ultramikro-mérleggel (érzékenység 0.1 μg) határoztuk meg. A mintákat 1000°C hőmérsékletű termikus reaktorban elégettük dinamikus ívégetés módszerrel oxigéngázban, majd az égéstermékeket katalitikus úton átalakítottuk rendre CO_2 -, H_2O -, N_2 - és SO_2 -gázokká, és a gázelegyet kromatográfiaszétválasztása után hővezetőképességi-detektorral mértük. Relatív standardizálást

használtunk, amit szulfanil-amiddal valósítottunk meg. A mérés Carlo Erba CHNS EA1108 készüléssel történt a Veszprémi Egyetemen. Az eredmények relatív bizonytalansága 200 µg-nál nagyobb tömegű minták esetén mintegy 0.5% a gyártó szerint.

Induktív csatolású plazma-tömegspektrometriával (ICP-MS, pl. Bertalan, 2006; és az ott felsorolt hivatkozások) vizsgáltuk néhány aeroszolminta Pt-, Pd- és Rh-tartalmát. A polikarbonát szűrőn gyűjtött aeroszol mintákat feltártuk nagynyomású kvarcedényben tömény sósav, salétromsav és hidrogén-peroxid jelenlétében mikrohullámú roncsolóban (Milestone 1200 MEGA, USA), aminek következtében a szűrők teljes mennyisége oldatba került. A feltárás után az oldatot szárazra pároltuk, a bepárlási maradékot újra feloldottuk tömény sósavban, Au-standardot adtunk hozzá és végül hígítottuk. A mintákat kettős fókuszálású ICP-MS készüléssel mértük (Thermo-Finnigan MAT, Németország) ultrahangos porlasztást alkalmazva (Petrucci *et al.*, 2000). A Pt koncentrációját az $m/z = 195$ értékű csúcs alapján határoztuk meg Hf-korrekción alkalmazva, míg a Pd és Rh meghatározása interferenciák miatt nem volt kivitelezhető. A kalibrációt standard addíció módszerrel végeztük. A Pt meghatározási határértéke 0.5 pg/m^3 volt.

2.3.3 Széntartalmú összetevők

A szerves aeroszol (OM, organic matter) összetevőiként több százat is meghaladó számú (főleg apoláris vagy szemi-poláris) vegyületet azonosítottak a finom méretfrakciójú aeroszolban (Rogge *et al.*, 1993b; Saxena és Hildemann, 1996; Mazurek *et al.*, 1997; Kubátová *et al.*, 2003; Kalberer *et al.*, 2004), amelyek azonban a szerves aeroszol tömegének legfeljebb 10–20%-át képviselik (Rogge *et al.*, 1993b; Yu *et al.*, 1998; Molnár *et al.*, 1999; Schauer *et al.*, 2002). Ésszerűnek tűnik ezért az OM (vagy annak valamilyen tulajdonsága szerint szeparált vegyületcsoport) mérése és kémiai minősítése a szerves vegyületekben lévő széntartalom, vagyis a szerves szén (OC, organic carbon) alapján. Az OC és a másik jelentős széntartalmú összetevő, a grafit jellegű szén tulajdonságai között lévő folytonos átmenet azonban még ezt a látszólag egyszerűnek tűnő feladatot is rendkívül megnehezíti, és csupán műveletileg definiált mennyiségek mérésére van valójában módunk. A grafit jellegű szén termikus (vagy nedves kémiai) mérési módszerekkel kapott eredmények esetén elemi szénnek (EC, elemental carbon) hívjuk, míg optikai tulajdonságok alapján történő meghatározáskor koromnak vagy fekete szénnek (BC, black carbon) nevezzük (Cachier, 1989; Gelencsér, 2004). A széntartalmú aeroszokra vonatkozó fogalmak bizonyos mértékben átfedik egymást.

A fényvisszaverési képesség mérésével végeztük az aeroszol BC-tartalmának egyik, kezdetektől fogva alkalmazott meghatározását a polikarbonát membránszűrőkön (smoke stain light reflectometer, Diffusion System, modell 43, UK). A műszert ismert, (bután égetésekor exponált) koromtartalmú polikarbonát szűrőkkel kalibráltuk (Andreae *et al.*, 1984). A módszer kimutatási határértéke viszonylag nagy, 0.3 mg/m^3 körüli.

Acthalométert alkalmaztam nagy időfelbontású, helyszíni BC mérések céljára (Hansen *et al.*, 1984). A műszer (Magee Scientific, model AE-14U, UK) $2.5 \mu\text{m}$ d_{50} vágási AD-értékű mintavevő fejjel rendelkezik; térfogatáramlás-sebessége 10 l/min , és működéséhez 5 min integrálási időt választottam. A meghatározást a kvarc szalagszűrő fehér fényel, később 880 nm hullámhosszon kapott transzmissziójának mérésével végeztük. A koncentrációt a gyártó által javasolt, $\alpha_{\text{API}} = 19.0$, később $16.6 \text{ m}^2/\text{g}$ tömegabszorpciós együtthatókkal határoztuk meg. Az együtthatók értékét különböző környezetekben végzett összehasonlító vizsgálatok alapján állapították meg, és egy átlagos értéket képviselnek (Gunden, *et al.*, 1984; Rosen és Hansen, 1984; Lavanchy *et al.*, 1999). A koncentrációt végül egy empirikus korrekcióval még módosítottuk a szalagszűrő exponátlan területére történő mozgás után megjelenő szakadások (ugrások) hatásának csökkentése érdekében (Reid *et al.*, 1998).

Összes szervesszén-analízist (TOC, total organic carbon analysis) használtunk az aeroszol vizes extraktumának és az izolált légköri humusszerű anyag vizes oldatának a mérésére (Shimadzu TOC Analyser, modell V CPH, Japán). Az aeroszol teljes széntartalmát (TC, total carbon) az oldat permetének oxigén atmoszférában 650°C hőmérsékleten Pt-katalizátorral történő égetése során felszabaduló CO_2 -gáz nemdiszperzív infravörös detektorral végzett mérésével határoztuk meg. Egy következő lépésben a foszforsavval feltárt minta ($\text{pH} < 3$) szerves vegyületeiből (főleg karbonátokból) felszabaduló CO_2 -t mértük kibuborékoltatás után ugyanazon detektorral, és szerves szénként (IC, inorganic carbon) minősítettük. A két mennyiség különbsége adja az érdeklődéssel kísért változót: $\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$. A mérést kálium-hidrogénftalát, illetve Na_2CO_3 és NaHCO_3 oldatokkal kalibráltuk. Mintáink tömegét és koncentrációját úgy választottam meg, hogy a mért mennyiség legalább ötvenszer meghaladta a módszer kimutatási határértékét (ami folyadék minták esetén $100 \mu\text{g/l}$ körüli), így a mérés bizonytalansága elegendőnek bizonyult rutinszerűen végzett mérések alkalmával is.

Termikus–optikai transzmissziós (TOT, thermal-optical transmission method) szénanalízist alkalmaztam az OC és EC mérésére (Birch és Cary, 1996) kvarcszálás szűrők esetén. A szűrők 1.5 cm^2 felületű darabját analizáltuk Sunset Lab (USA) készülékkel két szakaszból álló, termikus eljárással a következő feltételek mellett: első szakasz, He-gáz: 60 s , 250°C ; 50 s , 500°C ; 60 s , 650°C és 100 s , 900°C , amit a kemence hűtése követett He-gázzal 50 s időig, majd stabilizálás történt 5 s -ig 600°C hőmérsékleten, végül a második szakasz következett He– $2\%\text{O}_2$ -gázban: 30 s , 600°C ; 30 s , 700°C ; 40 s , 850°C és 75 s , 900°C . Az első szakaszban elpárolgó szerves vegyületeket MnO_2 -katalizátorral CO_2 -vé konvertáljuk, majd Ni-katalizátorral metánná alakítjuk, és ennek mennyiségét mérjük lángionizációs detektorral. A grafit jellegű szén és az első szakaszban pirolizálódott szerves vegyületek a második szakaszban oxidálódnak, aminek termékét a szerves vegyületekhez hasonló módon kezeljük és mérjük. A szűrő transzmittanciáját He-Ne lézer 632.8 nm hullámhosszúságú fényével folyamatosan mérjük, és az OC/EC vágási időpont meghatározására használjuk. A módszer kalibrálását He– CH_4 gázkeverékkel, illetve szerves vegyületekkel (szacharóz) végezzük. A készülék az optimális működését az 5–

400 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ OC és 1–15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ EC koncentráció-tartományokban éri el; ekkor relatív szórása tipikusan 4–6% a gyártó szerint. A módszer detektálási határértéke 0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ OC és EC esetében egyaránt. A kísérleti munka a Genti Egyetemen történt. A módszer és a műszer nemzetközi, széntartalmú aeroszol összemérésekben lett hitelesítve, aminek során a legjobb eredményeket szolgáltató módszerek csoportjába sorolták (Schmid *et al.*, 2001; ten Brink *et al.*, 2004).

2.3.4 Ionok, vízdoldható szerves vegyületek és specieszek

A finom teflonszűrőket és a hozzájuk tartozó durva polikarbonát szűrőket az SFU mintagyűjtőből ionkromatográfiával (IC, ion chromatography) mértük a fő vízdoldható szerves ionok meghatározása céljából (pl. Chow és Watson, 1999, és az ott felsorolt hivatkozások; Kerminen *et al.*, 2001). A mérések DIONEX 4500i készülékkel történtek, amelyhez AutoIon-450 típusú adatgyűjtő és kiértékelő csatlakozott. A szűrők felén lévő aeroszol mintát 5 ml ioncserélt vízben oldottuk. A teflonszűrőket három lépésben extraháltuk: 1 óra ultrahangos vízfürdőt mintegy 30 min pihentetés és időszakos kézi keverés, majd újabb 30 min ultrahangos vízfürdő követett. A polikarbonát szűrők esetén az első oldási lépés is elegendőnek bizonyult. Az extraktumot 0.22 μm pórusátmérőjű szűrőn (Millipore Co., USA) keresztül manuálisan juttattuk a készülékbe; a mintaadagoló hurok térfogata 100 μl volt. A fő kationokat (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} és Ca^{2+}) CG12A védő és CS12A analitikai oszlopon választottuk szét, amit CSRS autoszupresszor követett. A fő anionok (metil-szulfonsav (MSA^-), NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , oxalát) elválasztását AG12A védő és AS12A analitikai oszloppal végeztük ASRS autoszupresszor alkalmazásával. A kationokat MSA^- -val eluáltuk, míg az anionok elúcióját Na_2CO_3 és NaHCO_3 eleggyel hajtottuk végre izokratikus módon. Az ionok detektálására vezetőképességi detektort használtunk. A módszer kalibrálását a mérendő ionok ismert koncentrációjú oldatainak keverékével végeztük a teljes analitikai koncentráció-tartományban. Az IC módszer kimutatási határértéke legalább háromszor kisebb volt, mint a legkisebb mért légköri koncentrációk.

Vizes extrakcióval végeztük a vízdoldható szerves szén (WSOC, water-soluble organic carbon) meghatározását. A kvarcszálal szűrők 1–3 cm^2 területű darabját 10 ml vízzel extraháltuk kémcsőben időnkénti rázás közben, amíg a szűrő szét nem mállott. Az extraktumot pihentettük, 0.22 μm pórusátmérőjű membránszűrőn szűrtük, majd 150 μl térfogatát kézi injektálással TOC módszerrel mértük három ismétlés formájában. Az ismétlések átlagát és bizonytalanságát használtuk a további adatfeldolgozásban.

Szilárdfázisú extrakciót (SPE, solid-phase extraction) alkalmaztunk a légköri humuszszzerű anyag elválasztása céljából (Krivácsy *et al.*, 2001; Varga *et al.*, 2001). A HiVol kvarcszálal szűrők felét kétszer extraháltuk (20 majd 10 ml) vízzel időnkénti rázás közben legalább 36 órán keresztül. Az extraktumokat 0.22 μm pórusátmérőjű membránszűrőn szűrtük, és egyrészt közvetlenül mérésre (pH-érték és TOC-tartalom)

használtuk, másrészt pH = 2 értékre történő savanyítás után kondicionált SPE oszlopon (Waters Oasis Hydrophilic-Lipophilic-Balanced water-wettable copolymer, USA, töltet 200 mg) elválasztottunk egy szerves anyagfrakciót a szerves ionoktól és az erősen hidrofil (poláris) szerves vegyületektől. Az izolált anyag nagyfokú hasonlóságot mutat a természetes vizekben és talajokban található humuszanyagokkal (Havers *et al.*, 1998; Zappoli *et al.*, 1999; Gelencsér *et al.*, 2000a, 2000b, 2002; Krivácsy *et al.*, 2000; Decesari *et al.*, 2000; Fuzzi *et al.*, 2001; Kiss *et al.*, 2002; Decesari *et al.*, 2005), és ezért légköri humusszerű anyagnak, vagy röviden HULIS-nak (humic-like substances) nevezzük. A HULIS-t metanollal eluáltuk az oszlopról, és gyenge nitrogén árammal szárítottuk.

Az arzén kémiai formáinak (módosulatainak) meghatározását szekvenciális extrakcióval és optimalizált kromatográfiás elválasztással végeztem (Chester *et al.*, 1989). A polikarbonát szűrőn lévő durva és finom aeroszol mintákat első lépésben vízzel extraháltuk ultrahangos vízfürdőben, majd az extraktumot szűrtük és fagyasztva szárítottuk. A száraz maradékot vízben feloldottuk, és anioncserélő oszlopon (Alltech SAX 5 μm) elválasztottuk az arzenát, arzenit, monometil-arzonsav (MMA) és dimetil-arzinsav (DMA) kémiai formákat KH_2PO_4 mozgófázissal. Az arzén-specieszeket hidridgenerálás alkalmazásával ($\text{HCl} + \text{NaBH}_4$) fluoreszcens spektrométerrel (Excalibur, PS Analytic, UK) mértük, és mennyiségüket relatív standardizációval határoztuk meg. Második lépésben az aeroszoliminta maradékát és az oldat szűrésére használt szűrőt KH_2PO_4 -oldattal (pH = 6.0) extraháltuk, majd áramlásos mintabevitellel a fluoreszcens spektrométerbe jutattuk.

2.3.5 Egyéb tulajdonságok és mennyiségek

Függőcsepp-alak módszert (PDSM, pendant drop shape method) használtunk dinamikus elrendezésben az izolált légköri humusszerű anyag vizes oldata felületi feszültségének (σ) mérésére (Varga *et al.*, 2005). Friss felületű, kifejtett folyadékcseppet alakítottuk ki 1.853 \pm 0.001 mm sugarú teflon kapilláriscső hegyén átöblítés után, Hamilton-fecskendővel zárt, termalizált és párásított térben. A művelet 2–3 másodpercet vett igénybe. A cseppalak digitális képét egy CCD kamera érzékelője (Firstsight Vision, Falcon, USA) képezte le a szürke árnyalataira 768 x 576 képfelbontással mintegy 1.5 másodpercenként. A cseppalak kontúráját az egymás utáni felvételeken határvonal azonosító számítógépes programmal kaptuk meg, majd a kontúr pontjaira a klasszikus Laplace-egyenletből levezetett alakfüggvényt illesztettünk on-line módon a felületi feszültség pillanatnyi értékének meghatározása céljából. Az így kapott adatok sorozata a felületi feszültség relaxációs görbét hozza létre, amiből megállapítható az egyensúlyi felületi feszültség értéke. A dinamikus elrendezés a folyamat kinetikájának tanulmányozását is lehetővé teszi. Az egyensúlyi érték bizonytalanságát mintegy 0.2 mN/m értékre becsültük. A kísérleteket 20°C hőmérsékleten végeztük, amikor a tiszta víz felületi feszültsége $\sigma_0 = 72.75$ mN/m (Lide, 2004). A mérések az ELTE Kolloidkémiai

Tanszékén történtek. Az oldatok pH-értékét kalibrált üvegelektóddal (Radelkis Kft., Magyarország) mértük legfeljebb mintegy 5% relatív bizonytalansággal.

A légszennyező gázok koncentrációját Monitor Labs készülékek által mért adatbázisból vettem át abban az esetben, amikor az aeroszol mintagyűjtés a fővárosi levegőtisztaság-védelmi monitorhálózat valamelyik automata állomása közelében zajlott. A következő műszerek adatait használtuk fel segédmennyiségekként: MLU 8830 (infravörös abszorpciós spektrométer) CO mérésére, 8841 (kemilumineszcens analizátor) NO és NO_x mérésére, 8850S (UV fluoreszcens analizátor) SO₂ mérésére, 8810 (UV fotométer) O₃ mérésére, és FH62IN (β-abszorpciós mérő üvegszűrővel) teljes aeroszoltömeg mérésére. A készülékek térfogatáramlás-sebessége 0.5 l/min volt, kivéve a β-mérőt, amelyik 1 m³/h áramlással üzemelt. A gázok koncentrációjának relatív bizonytalanságát tipikusan kevesebb, mint 5%-ra becsültük.

Az alapvető meteorológiai paramétereket mint a levegő hőmérséklete (T), légnyomása (Press), horizontális szélesebbesség (WS) és szélirány (WD), relatív páratartalom (RH), keveredési rétegvastagság és napsugárzás, az ELTE Meteorológiai Tanszékének együttműködésével közvetlenül mértük, vagy az ELTE Városklíma Mérőállomástól, illetve az Országos Meteorológiai Szolgálattól vettem át. Az Alagút gépjárműforgalmáról videofelvételt készítettem 1999. évben végzett mintagyűjtés során, és azt később vizuálisan értékeltük ki. A 2002. évben a mintagyűjtés helyszíne előtt elhaladó közúti gépjárműforgalom intenzitásának értékei a közlekedési lámpák vezérlésére használt *in situ* gépjárműszámláló berendezések (hurkok) adataiból származtak a Fővárosi Közterület-fenntartó Vállalat Rt. jóvoltából.

3. Adatkezelési módszerek

Mérési adataink kezelése minőségügyi céllal végzett adatkiértékelést, alapvető aeroszoltulajdonságok meghatározását és ezek egy- vagy kétváltozós statisztikájú kiértékelését, illetve különálló modellekkel történő vagy ezek keretében végzett adatfeldolgozást foglalt magába. Adatainkkal együtt értékeltem ki a segédmenyiségeket. Az adatkezelést általában mintagyűjtési kampányokként végeztem, majd a megállapításokat összehasonlítottam az évek tekintetében.

Egy intenzív mintagyűjtési kampány mintáinak mérése általában több tízezer egyedi analitikai végeredményt szolgáltatott. Ilyen nagyszámú adat minőségügyi kiértékelésére külön eljárást kellett kidolgoznom, ami elsősorban minőségellenőrzéshez kapcsolódó kiértékelést jelentett (a minőségbiztosítást a kísérleti munkával párhuzamosan végeztük). A komplex, egymást részben átfedő kísérleti módszerek igen előnyös és hatásos lehetőségeket nyújtottak az adathitelesítésre járulékos kísérleti eljárások nélkül. A vizsgálat során 1.: összehasonlítottuk a különböző mintagyűjtők összevethető méretfrakcióira vonatkozó, azonos analitikai módszerekkel kapott adatsorait, 2.: elvégeztük az INAA módszer belső konzisztenciájának ellenőrzését, 3.: értékeltük az azonos aeroszol minták különböző mérési módszerekkel kapott eredményeit. Ezen utóbbi munkaszakaszhoz kapcsolódott az egyesített adatbázis létrehozása, amelyet a különböző analitikai módszerek eredményeiből (koncentrációkból) és más segédmenyiségekből készítettünk kritikai értékelés és szakmaspecifikus megfontolások után. A minőségügyi eredmények néhány sajátos példáját a 4.1 fejezetben tárgyalom.

Az egyesített adatbázis alapján rendszeresen meghatároztam néhány származtatott aeroszoltulajdonságot: az átlagos felszíni közetchez (Mason és Moore, 1982) viszonyított dúsulási tényezőt (EF, enrichment factor, Zoller *et al.*, 1974; Rahn és Lowenthal, 1985), finom és durva méretfrakciókra vonatkozó koncentrációk arányát, számos kiválasztott, marker/jelző elem (és más összetevő) koncentrációarányát (szignatúráját, Rahn, 1981; Borbély-Kiss *et al.*, 2004), néhány érdeklődéssel kísért összetevő c_{ex} többlet-koncentrációját egy kiválasztott közeg (leggyakrabban felszíni közet vagy tengervíz) átlagos összetételéhez viszonyítva Ref referencia elemet választva:

$$c_{ex} = c_{aeroszol} - \left(\frac{c}{Ref} \right)_{közeg} \cdot Ref_{aeroszol} , \quad (1)$$

valamint a tulajdonságok integrális jellemzőit: mediánját, középértékét és szórását, szélső értékei környezetét, kvartáljait, és esetenként a koncentrációeloszlások ferdeségét, illetve a korrelációs mátrixot (Horvai, 2001).

A felszíni kőzet átlagos összetételét tekintve megállapítható, hogy az Al, Si, Ca, Ti, Fe, Mg, Na és K oxidjai, valamint a víz a közeg tömegének több, mint 80%-át alkotja (Mason és Moore, 1984). A felszínikőzet-komponens c tömegkoncentrációjának járulékát az elemek mért koncentrációiból a fenti megfontolás alapján a következő összefüggéssel számoltam: $c = 1.16 (1.90 \cdot c(\text{Al}) + 2.15 \cdot c(\text{Si}) + 1.41 \cdot c(\text{Ca}) + 1.67 \cdot c(\text{Ti}) + 2.09 \cdot c(\text{Fe}))$, ahol $c(i)$ az i -edik elem koncentrációja az aeroszolban, és az 1.16 tényező a MgO, Na₂O, K₂O és H₂O alkotók számolásból történő kihagyását korrigálja az átlagos felszíni kőzet összetételének megfelelően. Ilyen típusú vizsgálatoknál igen kedvező a nukleáris analitikai módszerek azon tulajdonsága, hogy nincs szükség a minta (s benne a felszínikőzet-eredetű anyag) feloldására, amelyet nem könnyű elérni és minősíteni.

Az adatredukció egyik, kifejezetten matematikai statisztikán alapuló módszere a főkomponens-analízis, amelyet a 3.2 fejezetben tárgyalok röviden. Egy további, eltérő szemléletű adatredukciós módszer az aeroszol tömegmérleg. A módszer szerint néhány megfelelően kiválasztott, nevesítő elemet vagy aeroszol-összetevőt (markert) a lehetséges fő forrástípusok (komponensek) egyikéhez rendeljük az általános és helyi aeroszolra vonatkozó, már meglévő ismeretek alapján, majd a markerek mért mennyiségéből és a komponens jellemző kémiai összetételéből meghatározzuk az emissziós forrástípus tömegjárulékát. A komponensek járulékának összege kedvező esetben megegyezik a gravimetriával mért aeroszoltömeeggel.

Az aeroszoltulajdonságok értelmezését nagyban segíti a mintavételi helyre érkező légcella (légtömeg) regionális eredetének és útvonalának ismerete, amelyeket egy nagyhatótávolságú transzport modell alkalmazásával becsültem meg. A számításokat a Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory modell (HYSPPLIT, verziószám 4.4) számítógépes kóddal (Draxler és Rolph, 2003) végeztük az Interneten keresztül, amihez a Final Model Run (FNL) meteorológiai adatbázist használtuk. Általában ötnapos, visszafelé számolt trajektóriákat határoztunk meg izentróp (konstans potenciális hőmérséklet) vagy izobár körülményeket feltételezve a 800, 850 és 925 hPa nyomásnak megfelelő szinteken Budapesten 00:00 és 12:00 óra (UTC) érkezési időkre. A nyomásszintekhez tartozó magasságot a standardlégkör-modell alapján számoltuk ki az OMSz Gilice téri telephelyén, napi rendszerességgel végzett rádiószondás méréseket felhasználva.

Az adatkezelés további modelljeinek konkrét megvalósítását vagy felhasználását az alábbiakban foglalom össze.

3.1 Méreteloszlások invertálása

A kaszkád impaktorok (hasonlóan a többi, méreteloszlás meghatározására szolgáló kísérleti berendezéshez) nem közvetlenül az aeroszol méreteloszlását mérik. Az impakcióshatásfok-görbék a valóságban ugyanis nem lépcsőfüggvények (lásd az 1. ábrát), aminek következtében bizonyos méretű aeroszol részecskék több, mint egy fokozatra is kerülnek. Matematikailag ezt a Fredholm-egyenlettel fejezhetjük ki a következőképpen:

$$y_i = \mu_i + \varepsilon_i = \int_{x_a}^{x_r} k_i(x) f(x) dx + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2)$$

ahol y_i a mért érték (esetünkben az egységnyi átmérőintervallumra jutó aeroszol vagy elemi tömeg), ami a μ_i valódi értékből és ε_i kísérleti hibából tevődik össze, $f(x)$ a (tömeg) méreteloszlás, x a részecskék méretét kifejező független változó (esetünkben $x = \log D$, ahol D a részecske AD-értéke), $k_i(x)$ a mérőrendszer i -edik csatornájához tartozó kernel függvény, i a műszer csatornaszáma (esetünkben impakciós fokozatok száma), és n a maximális csatornaszám. Az integrálás határait úgy választjuk meg, hogy rajta kívül a két integrálandó függvény szorzata nulla legyen. A kernel függvényt a műszer i -edik fokozatának monodiszperz aeroszollal történő kalibrálásával kapjuk, és ismerete teszi lehetővé az inverziós feladat megfogalmazását. A mérés eredményeként azonban diszkrét adatok állnak rendelkezésünkre, így a (2) számú egyenlet integrálja véges dimenziójú közelítéssel a következő formába írható:

$$y_i = \sum_{j=1}^m w_j k_i(x_j) f(x_j) + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3)$$

A w_j a numerikus integrálás j -edik lépésköze, és a független változó léptetésének értékei $x_1 = x_a, x_2, \dots, x_m = x_r$. A fenti egyenletrendszert mátrix alakban kifejezve kapjuk:

$$Y = \mu + \varepsilon = K f + \varepsilon, \quad (4)$$

ahol $Y, \mu, \varepsilon \in \mathbb{R}^n$ oszlopvektorok, $K \in \mathbb{R}^{n \times m}$ mátrix elemei $K_{ij} = w_j k_i(x_j)$, valamint $f \in \mathbb{R}^m$ oszlopvektor az eloszlásfüggvény lépéspontokra vonatkozó értékeit tartalmazza: $f_j = f(x_j)$. A valódi méreteloszlást az inverziós feladat matematikai megoldásával rekonstruáljuk. Kaszkád impaktoroknál gyakran előfordul, hogy a kernel függvények viszonylag szélesek és ezért átlapolják egymást. Ennek következtében nem mindig létezik a (4) számú egyenlet megoldása; és ha van is, az rendkívül érzékeny a kísérleti adatok bizonytalanságára, sőt ritkán unikális (Voutilainen, 2001). Létezik néhány matematikai megoldás a probléma regularizációjára a méreteloszlások esetén (Winklmayr *et al.*, 1990; Roberts *et al.*, 2002;

Talukdar és Swihart, 2003). Az általam használt Micron nevű, kifejezetten ilyen céloka kifejlesztett számítógépes program (California Institute of Technology, USA; Wolfenbarger és Seinfeld, 1990) az erőltetett regularizáció módszerét alkalmazza, amelyik a folytonos megoldásokat emeli ki a lehetőségek közül. A rekonstruált méreteloszlás 80 invertált, logaritmikus méretcsatornához tartozó adatpontból áll. Az invertált, kvázi-folytonos méreteloszlásra logaritmikusan normális eloszlásokat illesztettünk (Winklmayr *et al.*, 1990; Heintzenberg, 1994; Havránek *et al.*, 1996), és meghatároztuk mindegyik módus koncentrációját, mértani átlag aerodinamikai átmérőjét (GMAD, geometric mean aerodynamic diameter) és mértani szórását (GSD, geometric standard deviation). Az impaktor minták kémiai analízisének relatív szórása általában 1–10% közötti. Az SDI impaktorokkal párhuzamosan végzett mintagyűjtés alapján megbecsültem a mintagyűjtés okozta relatív szórást, ami 10% körüli értéknek adódott az impaktorok egyedi fokozatai esetében; de az SFU mintagyűjtési módszer is 6–8% relatív szórást eredményezett. Az analitikai végeredmény összesített szórását tehát az analitikai szórásból és a mintagyűjtés 10%-os relatív szórásából számoltam a hibaterjedés törvénye szerint, és ezt adtam meg bemenő bizonytalanságként. A szórás nagyságának hatását az invertált eloszlásra korábban már vizsgálták, és megállapították, hogy az eloszlás csúcsai kissé csökkennek és szélesebbé válnak a szórással, de a módus koncentrációk és GMAD-értékek gyakorlatilag változatlanok maradnak (Kerminen *et al.*, 1998). Általában legfeljebb három módussal illesztettem az eloszlásokat; a S, K, Zn elemek és a PM esetében néhány alkalommal négy módust kellett engedélyezni annak érdekében, hogy a reziduumban ne jelenjen meg szisztematikus eltérés. Az illesztés jósága általában kitűnő vagy megfelelő volt (redukált $\chi^2 \approx 1$); néhány esetben – különösen az érdeklődéssel kísért intervallum szélein – előfordult, hogy a kísérleti adatok és az illesztett görbe közötti egyezés kevésbé volt tökéletes. Mindez az intervallumon kívülről benyúló módus hatásával, a nagy csúcsok alakjában (talpánál) megjelenő torzulással, és a módusok mintagyűjtési idő alatt bekövetkezett tolodásával (pl. a változó RH következtében), illetve a mintavételi és mintagyűjtési hibákkal (fal effektus, lepattanás, stb.) magyarázható leginkább. A GMAD-értékek bizonytalanságát tipikusan egy invertált csatornaszélességre becsültem, ami körülbelül 10% relatív szórásnak felel meg.

Az invertált, kvázi-folytonos méreteloszlás illesztése sokkal nagyobb méretfelbontást tesz lehetővé a kísérleti (diszkrét) adatok közvetlen illesztésével szemben, és így a méreteloszlás modális szerkezetének részletesebb vizsgálata, sőt finomszerkezetének tanulmányozása is megvalósítható megfelelő időfelbontás megválasztása esetén.

3.2 Főkomponens-analízis

A főkomponens-analízis (PCA, principal component analysis) célja, hogy a receptor helyen mért tulajdonságváltozókat a lehető legkisebb számú komponens (forrástípus) segítségével fejezzük ki (Horvai, 2004). A módszerrel a rendelkezésünkre álló legkiterjedtebb, az 1996. év tavaszára vonatkozó adatbázisunkat vizsgáltam, amely aeroszol-összetevők és gázok légköri koncentrációját, valamint meteorológiai paramétereket tartalmazott 33 napra (mintára) vonatkozóan. Az analízist azon elemekkel végeztem, amelyek a minták legalább mintegy 95%-ban valós koncentrációértékekkel rendelkeztek. A hiányzó koncentrációkat a $(\text{meghatározási határérték}/2 \pm \text{meghatározási határérték}/2)$ adattal és szórással helyettesítettem. A légköri koncentrációk általában logaritmikusan normális eloszlást követnek, amelyet a nagy értékek gyakoribb előfordulása jellemez a normális eloszláshoz képest. A nagy (vagy kieső) értékek jelentősen befolyásolják a számolást (a korrelációs együttható értékén keresztül a sajátértékeket). A főkomponens-analízis előtt tehát külön figyelmet fordítottam a kieső vagy gyanús értékek kritikai vizsgálatára. A minták száma sajnos közeli a statisztikusan kritikusan tekinthető számhoz, ezért a kapott eredmények csak megfelelő szakmai háttérinformációkkal együtt értelmezhetők. Az adatredukciós eljárás további fontos lépése a normálás, amellyel a tulajdonságváltozókat a z_{ij} dimenzió nélküli alakra hozzuk:

$$z_{ij} = \frac{c_{ij} - \langle c_i \rangle}{s_i}, \quad (5)$$

ahol c_{ij} az i -edik ($i = 1, 2, \dots, n$) elem koncentrációja a j -edik ($j = 1, 2, \dots, m$) mintában, $\langle c_i \rangle$ az i -edik elem koncentrációjának átlagértéke, és s_i az i -edik elem koncentrációjának szórása. A főkomponens-analízis modell elve és a fent megfogalmazott igény alapján a koncentrációk a következő alakban írhatók:

$$z_{ij} = \sum_{k=1}^p b_{ik} g_{kj}, \quad (6)$$

vagy mátrixok segítségével:

$$Z = B G, \quad (7)$$

ahol $Z \in \mathbb{R}^{n \times m}$ a koncentrációkat tartalmazó mátrix, $B \in \mathbb{R}^{n \times p}$ a főkomponensek-együtthatóit (súlyokat, loadings) tartalmazó mátrix, $G \in \mathbb{R}^{p \times m}$ a fő komponensek mátrixa (osztályzata, scores), és p a fő komponensek száma. A (7) számú egyenletnek mindig létezik megoldása, amely például ortogonalitás megköötéssel egyértelmű felbontást eredményez (Horvai, 2004). A B mátrix b_{ik} elemeinek meghatározását a skálázott korrelációs mátrixból (R) kiindulva végeztük: $R = Z Z'$, ahol Z' mátrix a Z transzponált

mátrixa, Thurston és Spenger (1985), valamint Maenhaut és Cafmeyer (1987b) eljárását követve. Először kiszámoltuk az R mátrix λ sajátértékeit és egységnyi hosszúságú sajátvektorait úgy, hogy:

$$\sum_{i=1}^n b_{ik}^2 = \lambda_k. \quad (8)$$

A számolás n sajátértéket és n sajátvektort (a B mátrix oszlopvektorai) eredményezett, amelyek az adatok változékonyságának 100%-át fejezik ki. A változékonyság 80–90%-át azonban már az első r fő komponens megmagyarázza, úgy, hogy r lényegesen kisebb n -nél. A fő komponensek r számának megválasztása nem könnyű feladat, és valójában nincs rá általánosan elfogadott, egzakt módon követhető eljárás. Általában azon komponenseket elhagyjuk, amelyek sajátértéke kisebb, mint egy, valamint figyeljük a sajátérték változását forgatással. A fő komponensek számának megválasztása után a B mátrix VARIMAX forgatását végeztem el: $B^* = B T$, ami a B^* forgatott mátrixot eredményezte; $T \in R^{r \times r}$ a forgatás mátrixa. A B^* mátrix oszlopai az aeroszol fő komponenseit (vagy azok kombinációját) reprezentálják. A fő komponensek koncentrációprofilját az $S \in R^{n \times n}$ diagonális mátrixszal (amelynek elemei s_i -k) való szorzás után kapjuk meg: $A^* = S B^*$. Az A^* mátrix a_k oszlopvektorai tehát az elemek k -adik forrásából származó koncentrációját tartalmazzák. Annak érdekében, hogy az elemek koncentrációit mindegyik minta esetében felbontsuk a különböző források járulékára, kiszámoltam az abszolút főkomponens-együtthatókat a következő módon (Thurston és Spenger, 1985):

$$F^{*'} = Y' B A^{-1} T, \quad (9)$$

ahol $F^{*'}$ az F^* transzponáltja, Y' az Y transzponáltja, $Y \in R^{n \times m}$ mátrix, amelynek elemei $y_{ij} = x_{ij}/s_i$, $A^{-1} \in R^{r \times r}$ átlós mátrix, amely az első, r számú sajátérték reciprokát tartalmazza. Végezetül, a k -adik forrás relatív járulékát az i -edik elem koncentrációjához a j -edik mintában a következő összefüggés alapján számoltam:

$$R_{ijk} = \frac{a_{ik}^* f_{jk}^*}{\sum_{k=1}^p a_{ik}^* f_{jk}^*}, \quad (10)$$

ahol a_{ik} az A^* mátrix (i,k) eleme. A matematikai műveleteket a DPP programcsomag segítségével végeztem el (Van Espen, 1984).

3.3 Köhler-modell

A felhőcseppek kialakulásához szükséges termodinamikai feltételeket az aeroszol részecskék teremtik meg a természetben befolyásolva ezzel a Föld globális éghajlatát és a víz körforgását, illetve a légköri vizes fázisú/multifázisú kémiai reakciókon keresztül részt vesznek a nyomanyagok szférák közötti újraelosztásában. Kiemelkedő jelentőségű tehát a légköri aeroszopoluláció bizonyos részének az aktiválódását (hidratálódását és növekedését) előidéző kritikus túltelítettség tanulmányozása. Egy D átmérőjű vizes oldat cseppje felett kialakuló $p_w(D)$ gőznyomás a Köhler-modell szerint a következő egyenlettel fejezhető ki (Seinfeld és Pandis, 1999):

$$\frac{p_w(D)}{p^0} = a_w \exp\left(\frac{4M_w\sigma}{RT\rho_w D}\right), \quad (11)$$

ahol p^0 a sík felületű, tiszta víz gőznyomása adott T abszolút hőmérsékleten, a_w a víz aktivitása, M_w a víz molekulatömege, σ az oldat/levegő határfelület felületi feszültsége, R az univerzális gázállandó, $\rho_w = M_w/V_w$ pedig a víz sűrűsége, V_w a víz parciális moláris térfogata az oldatban. Az oldott anyag mólszáma magába foglalja a szerves sókat és a vízoldható szerves összetevőket – figyelembe véve azok disszociációját is. Ionos vegyületek vizes oldata esetén a víz aktivitását a következő egyenlettel fejezhetjük ki (Brechtel és Kreidenweis, 2000):

$$a_w = \gamma_w x_w = \exp\left(-\frac{\Phi \nu n_s}{n_w}\right), \quad (12)$$

ahol γ_w a víz aktivitási koefficiense, $x_w = n_w/(n_w + n_s)$ a víz móltörtje az oldatban, n_i a mólszáma, $i = w$ index a vízre, míg $i = s$ index az oldott anyagra utal, Φ az ozmotikus együttható, ν pedig az oldott anyag disszociációs fokát kifejező van't Hoff-faktor (egy molekulából keletkező összes ion száma). A (11) számú egyenlet hatványkitevőjét Kelvin-tagnak hívjuk, míg a (12) számú egyenletben megadott a_w kifejezés természetes logaritmusát Raoult-tagnak nevezzük. Az összevont egyenlet bizonyos közelítésekkel lényegesen egyszerűsíthető egy jobban ismert formává; az egyszerűsítés több feltétele az oldatcsepp kialakulásának kezdeti szakaszában azonban távol esik a valós állapottól, ezért mi az eredeti modellt használtuk. Az oldott anyag mólszáma egyszerűen számolható: $n_s = V_s \rho_s / M_s$, de a szerves aeroszol releváns vízoldható vegyületei (lásd később) esetében valójában a Φ , ν , ρ_s és M_s mennyiségek egyike sem ismert elegendő pontossággal és megbízhatósággal. A probléma megoldásaként a felsorolt mennyiségeket egyetlen,

összevont, mólsűrűség jellegű mennyiségként kezeljük:

$$\rho_{mol} = \frac{\Phi v \rho_s}{M_s}, \quad (13)$$

és a nedvesedés (higroszkopicitás) vizsgálatával kapott kísérleti adatokra történő illesztéssel kísérletileg határozzuk meg.

A (11) és (12) egyenletekből látható, hogy a kritikus túltelítettséget elsősorban az aeroszol részecskék mérete, kémiai összetétele, felületi aktivitása és mólsűrűsége befolyásolja (Cruz és Pandis, 1998). Az aeroszol kémiai összetételének a változása, vagy a releváns fizikokémiai tulajdonságok változása olyan mértékű hatással lehet a felhőcsepp kialakulására, amely eléri vagy meghaladja a Twomey-effektus (lásd a 1. fejezetet) mértékét városi környezetekre végzett modellszámítások és laboratóriumi vizsgálatok szerint (Brechtel és Kreidenweis, 2000; Nenes *et al.*, 2002). A felsorolt tulajdonságok közül néhány a (kevésbé) vízoldható szerves vegyületekre jellemző (Saxena és Hildemann, 1996). A vízoldható szerves vegyületek legnagyobb tömegjárulékkal rendelkező csoportját a légköri humusszerű anyag alkotja. A HULIS egyik legfontosabb tulajdonsága a felületi aktivitása (Facchini *et al.*, 1999, 2000; Mircea *et al.*, 2002; Negre *et al.*, 2002), amellyel befolyásolja a levegő-oldatcsepp határfelület tulajdonságát, és ezáltal több transzportfolyamatot (pl. kondenzációt, párolgást, gázok oldódását) és cseppben lejátszódó kémiai reakciót (Shulman *et al.*, 1996; Li *et al.*, 1998; Rodhe, 1999; Seidl, 2000; Graham *et al.*, 2002; Tuckermann és Cammenga, 2004, Gelencsér, 2004). Ugyanakkor, a HULIS összetételéről és tulajdonságairól igen keveset tudunk nemzetközi szinten is (Graber és Rudich, 2005; és az ott felsorolt hivatkozások). A felületi feszültség vagy a higroszkopicitás kísérleti vizsgálatát korábban szerves vegyületekből készített modell keverékekkel végezték (Chan és Chan, 2003; Tuckermann és Cammenga, 2004; Svenningsson *et al.*, 2005), de a kiválasztott vegyületek tömegjárulékanak az összege valós aeroszolban legfeljebb néhány százalék, és ezért a felhasználásukkal kapott eredmények reprezentativitása kérdéses lehet. Kutatómunkám során én egy másik lehetőséget választottam, és tiszta HULIS-mintát izoláltunk légköri aeroszol mintákból, majd ennek a felületi aktivitását, továbbá a higroszkopikus (nedvesedési) tulajdonságait mértük és tanulmányoztuk.

3.4 A légúti kiülepedés modellezése

A légköri aeroszol káros egészségügyi hatásának tanulmányozásakor különböző mérhető tulajdonságokat (aeroszol metrikákat) használnak. Az aeroszoltömeg (a PM10 méretfrakcióban vagy annak résztartományaiban) az egyik ilyen – valószínűleg a legegyszerűbb, de a leghozzáférhetőbb – aeroszol dozimetriai mennyiség. A részecskék tömege akkor releváns, amikor feltételezhető, hogy a deponálódott részecskék feloldódnak a légzőszerv felületén, mert ilyenkor a biológiai hatás első közelítésben a tömeggel kapcsolatos. További (főleg állatkísérletekből származó) vizsgálatok az aeroszol kémiai összetételének és vízoldható hányadának, a speciációnak, reaktív (rövid élettartamú) szabad gyököknek, valamint a részecskék méretének, alakjának és elektromos töltésének a hatását is kimutatták. Kutatómunkám során az aeroszol és elemi összetevőinek tömeg méreteloszlásait használtam az esetleges biológiai hatás modellezésére, mert ez a mennyiség a tömeg, az elemi összetétel és a méret együttes hatását képviseli. Speciális (ultrafinom vagy a radon bomlástermékeit tartalmazó) aeroszokok esetében az egészségügyi hatást inkább a részecskeszám méreteloszlás befolyásolja.

Az aeroszol részecskék emberi légzőszervben történő kiülepedését az IDEAL (Inhalation, Deposition and Exhalation of Aerosols in/from the Lung, verziószám 4) stochasztikus kiülepedés számítógépes modellel számoltam (Koblinger és Hofmann, 1990; Hofmann és Koblinger, 1990; 1992). A modell az emberi légzőrendszert három fő részre osztja. 1.: mellkason kívüli régió (ET, extratorakális rész), amelyik az orrüreget, szájüregét, gégét és garatot tartalmazza, 2.: tracheo-bronchiális (TB-) tartomány (fa), amelyik konduktív légutakból áll, és 3.: alveoláris vagy acináris (Aci-) tartomány, ahol a gázcsere történik. A ET régióban az aeroszol kiülepedést szemi-empirikus egyenletekkel számoljuk Stahlhofen *et al.* (1989) és Cheng *et al.* (1996) alapján nagyobb részecskék esetén, illetve Hofmann és Koblinger (1992) alapján szubmikrométer méretű részecskék esetén. A másik két részt (vagyis a tüdőt) hengeres csövek és alveolusok rendszerének tekintjük a modellben, ahol az anyacső mindig két leánycsővé ágazik dichotomikus módon. Az anyacső és a leánycsővek hosszúságának a fele határolja az elágazási egységet (bifurkációt), kivéve az első egységet, amelyikbe a légső teljes hossza beletartozik. Az acináris részben a csövek falán 200 μm átmérőjű, félgömb alakú léghólyagok jelennek meg; minden további elágazási egységnél egyre nagyobb számban, mindaddig amíg az egység a teljes borítottságot el nem éri; végül a légút légsákban végződik. Az ET régiót a nulladik elágazási egységgel jelölöm majd az ábrákon. A modell morfológiai paramétereit statisztikus eloszlások határozzák meg Raabe *et al.* (1976), illetve Haefeli-Bleuer és Weibel (1988) alapján; közülük néhányat statisztikus összefüggés köt össze (Koblinger és Hofmann, 1990). A stochasztikus tüdőmodellben a megvalósuló légutat az elágazási egységeken keresztül (a belélegzett aeroszol részecske útját) véletlenszerűen választjuk ki Monte Carlo módszerrel. A kiválasztott útvonalon a részecske kiülepedését analitikus egyenletek írják le. A kiülepedést determinisztikus módon számoljuk a Brown-mozgás, a

tehetetlenségi impakció és a gravitációs ülepedés egyidejű és független figyelembevételével (Yeh és Schum, 1980). Kiülepedésnek tekintjük azt az esetet, amikor a részecske trajektóriája érinti a légutak falát. Ha egy részecske nem ülepedik ki a belégzés során, akkor azt azonos útvonalon kilélegezzük. A modell a tisztulási folyamatokat is tartalmazza. A modell és a kísérleti adatok között a teljes és regionális kiülepedés tekintetében megfelelő és kedvező egyezést találtak a részecskék méretének széles tartományában, illetve különböző légzési módoknál (Hofmann és Koblinger, 1992).

Két típusú bemenő adatra van szükség a modell használatához. Az első típushoz a morfológiai és fiziológiai bemenő adatok tartoznak; ezek értékét a Hofmann és Koblinger (1990) referencia adataival megegyezően hagytam az összes számolás alatt. A bemenő adatok másik csoportja a teljes légzési ciklus légzési paramétereit, valamint a részecskék méretét és sűrűségét foglalja magába. Vizsgálataink tárgyául kaukázusi típusú (fehér) felnőtt férfit, nőt és ötéves gyermeket választottam pihenés (alvás), ülő tevékenység, kis és nagy fizikai terhelés referencia igénybevétel esetében. Ezekhez az ICRP66 (1994) által javasolt légzési fiziológiai bemenő adatokat használtam, amelyeket a 4. táblázatban foglaltam össze. Alvás során a légzőszervek orientációja eltér a többi tevékenységhez

4. táblázat: A modellszámítások során alkalmazott fiziológiai légzési (és anatómiai) adatok kaukázusi típusú (fehér) felnőtt férfi, nő és ötéves gyermek esetén az ICRP66 (1994) ajánlása szerint

Paraméter/ Fizikai igénybevétel	Felnőtt férfi	Felnőtt nő	Ötéves gyermek
Súly (kg)	73	60	20
Magasság (cm)	176	163	110
Mellkason kívüli térfogat (cm ³)	50	40	13.3
Funkcionális maradék kapacitás (cm ³)	3301	2681	767
Pihenés (alvás), max. terhelés 8%-a			
Belégzési térfogat (cm ³)	625	444	174
Légzési ciklus (s)	5.0	5.0	2.6
Ülő tevékenység, max. terhelés 12%-a			
Belégzési térfogat (cm ³)	750	464	213
Légzési ciklus (s)	5.0	4.3	2.4
Kis fizikai terhelés, max. terhelés 32%-a			
Belégzési térfogat (cm ³)	1250	992	244
Légzési ciklus (s)	3.0	2.9	1.5
Nagy fizikai terhelés, max. terhelés 64%-a			
Belégzési térfogat (cm ³)	1923	1364	–
Légzési ciklus (s)	2.3	1.8	–

tartozó tipikus elhelyezkedéstől. Az eltérő helyzet azonban nem befolyásolja jelentősen a kiülepedés összehasonlítását, mert az ET- és TB-tartományokban a gravitációs ülepedés jelentősége általában elhanyagolható a többi kiülepedéshez képest; az Aci-tartományban pedig a légutak eloszlása a gravitációs szöghöz viszonyítva közel egyenletes a 0° és 180° között. Nagy fizikai terheléskor feltételeztük, hogy a belélegzett levegő térfogatának 40%-a az orron és 60%-a a szájon keresztül jut a tüdőbe, ami megfelel az egészséges, felnőtt orrlégzők adatának (ICRP66, 1994). Az aeroszol részecskék méretét a kísérletileg meghatározott tömeg méreteloszlásokkal adtuk meg. Általában 10 000 részecske légzőszervben megtett útját modelleztük a statisztikusan reprezentatív esetszám elérése céljából.

A tüdőmodell lehetőséget adott az egyes légúti generációk átlagos teljes felületének a meghatározása, ami a felületi kiülepedés (egységnyi felületre jutó, deponálódott aeroszoltömeg) számolása céljából fontos. A légutakat a kiülepedési modellel választottuk ki véletlenszerűen (kikapcsolt kiülepedés opcióval) $j = 1, 2, \dots, k$ program futtatás során. A TB-tartományban az i -edik elágazási egységhez tartozó A_i átlagos TB felületet az i -edik légúti generáció S_i átlagos felületének (amit a három hengerpalást határoz meg) és az i -edik légúti generáció $N_i \cdot (1 - p_i)$ módosított számának a szorzataként képeztük. Az elágazási egységek N_i számát a 12. légúti generációig 2^{i-1} összefüggéssel számoltuk, míg a 13. generációtól az elágazási egységek számát szoroztuk a lezárási valószínűséggel, amely annak a p_i valószínűségét fejezi ki, hogy az i -edik elágazási egység lezárja a TB-tartományt, tehát hogy ezen cső egy bronchiolus terminalis. A lezárási valószínűséget morfológiai adatok statisztikus elemzésével határozták meg (Koblinger és Hofmann, 1985). Az átlagos felületet a következő alakban számoltuk:

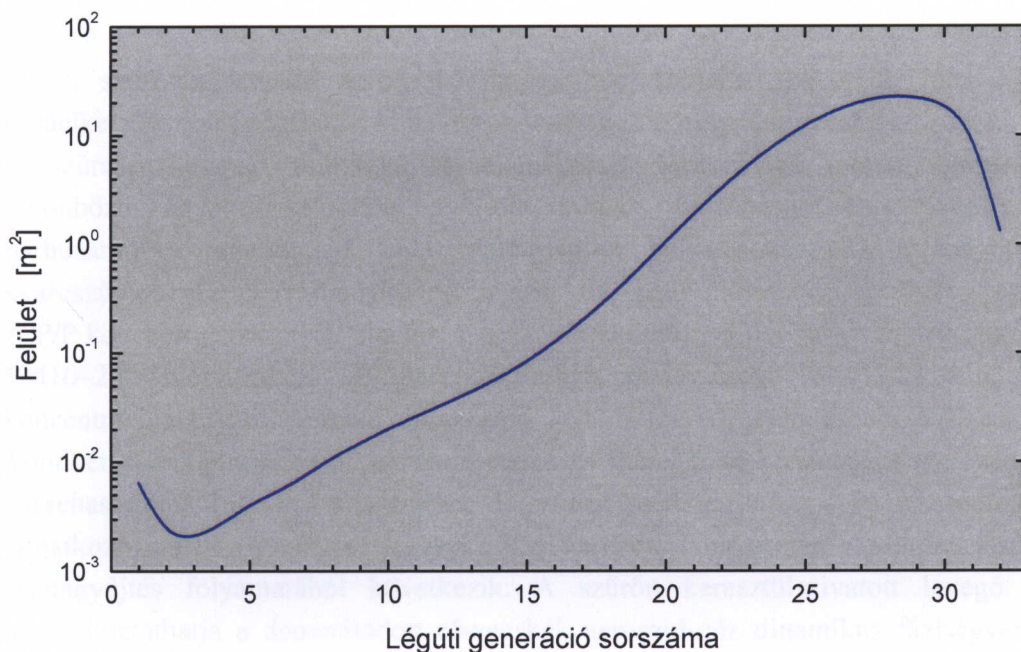
$$A_i = S_i \cdot N_i \cdot (1 - p_i) = \frac{\sum_{j=1}^k S_{ij}}{k} \cdot N_i \cdot (1 - p_i). \quad (14)$$

Az acináris-tartományban a légutak felületét olyan feltétellel határoztuk meg, hogy mindegyiknek azonos a mérete, de különböző mértékű a léghólyagokkal való borítottsága. A léghólyagok gyakorisága attól függ, hogy milyen távol található az adott légút az első léghólyaggal rendelkező légúttól, vagyis a bronchiolus respiratorius-tól. Feltételeztük, hogy az első léghólyagot tartalmazó légút borítottsága 25%, a következőé 50% és így tovább, egészen addig, amíg el nem éri a 100%-ot. A teljes acináris felület $A_{tot} = 148 \text{ m}^2$ nagyságú (ICRP66, 1994). Az i -edik légúti generáció átlagos A_i felületét a teljes alveoláris felület és az alveoláris léghólyagok l_i száma alapján határoztuk meg:

$$A_i = \frac{l_i}{\sum_{i=12}^{33} l_i} \cdot A_{tot}. \quad (15)$$

A 12. és 22. légúti generációk között elhelyezkedő generációk felületét a TB és Aci átlagos felületek összegeként képeztük. A többi, referencia szintű fizikai terheléshez tartozó

felületeket az ülő tevékenységre vonatkozó felületből határoztuk meg skálázással úgy, hogy a felületek aránya megegyezik a funkcionális maradék kapacitásnak (FRC, functional residual capacity) és a hasznos térfogat összegének a $2/3$ hatványon vett arányával. Az átlagos teljes felületet ülő tevékenységet végző felnőtt férfi esetén a 4. ábrán mutatom be példaként. A légúti generációk felülete öt nagyságrendet fog át, és a 26–30 generációs szám között széles maximummal rendelkezik.



4. ábra: A légúti generációk átlagos teljes felületének eloszlása ülő tevékenységet végző felnőtt férfinél

4. Eredmények és értelmezésük

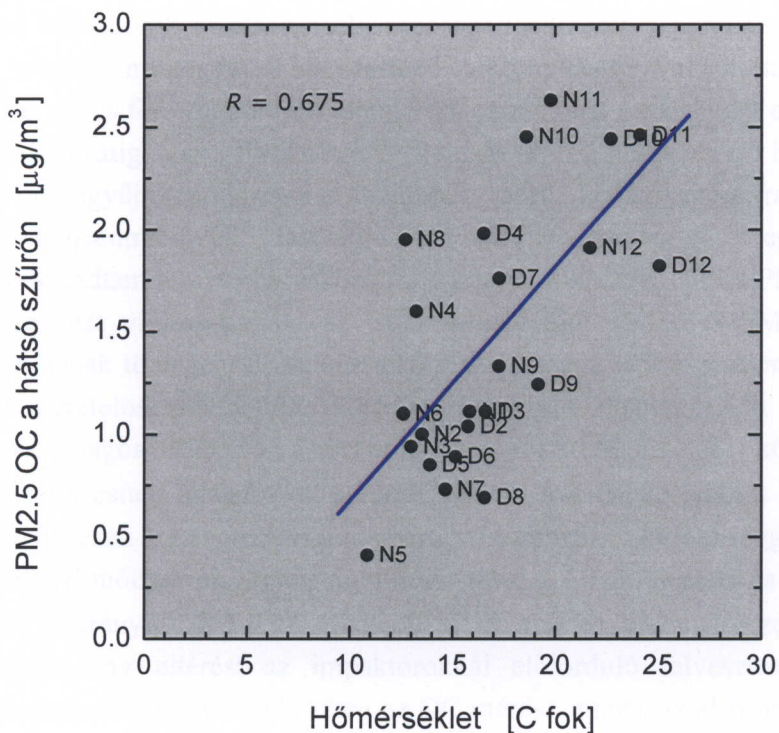
4.1 A kísérleti módszerek minőségellenőrzése

4.1.1 Mintagyűjtési művi effektusok

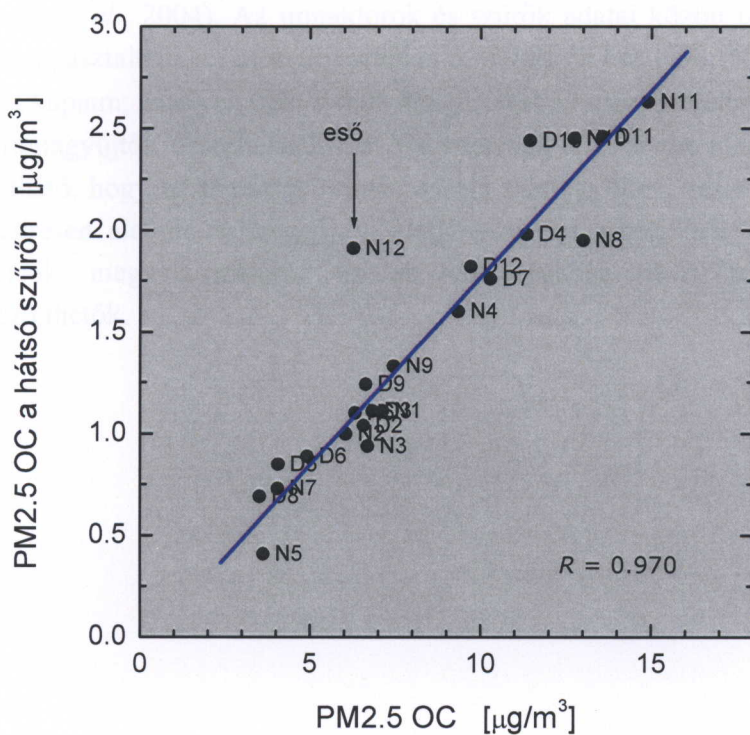
A szűrésen alapuló aeroszol mintagyűjtők általában kevesebb hibalehetőséggel rendelkeznek, mint a kaszkád impaktorok, ezért a minőségellenőrzést a szűrőkkel kezdtem. A szűrésen alapuló mintagyűjtők ellenőrzését párhuzamos mintagyűjtéssel, illetve különböző anyagú szűrőkön gyűjtött minták összehasonlításával végeztem. A párhuzamosan működtetett SFU mintagyűjtők polikarbonát (P), teflon- (T) vagy kvarcszűrőjén (Q) mért tömegkoncentrációk különböző mértékben, de eltértek egymástól. A P/P koncentrációarányok alapján megállapítható, hogy a polikarbonát szűrőkkel végzett PM10–2.0 méretfrakció gyűjtésének megismételhetősége 5–6% körüli. A T/P koncentrációarány átlagértéke és szórása PM2.0 méretfrakció esetén 0.92 ± 0.12 volt. Mindkét szűrőtípus tehát alkalmas az aeroszol tömegének konzisztens mérésére. A Q/P összehasonlítás 1.3 ± 0.3 átlagértéket és szórást eredményezett a PM2.0 méretfrakcióra vonatkozóan, és 1.10 ± 0.16 értékeket a PM10 méretfrakció esetén. Az eltérés elsősorban a mintagyűjtés folyamatából következik. A szűrőn keresztülszivtatott levegő egyrészt megváltoztathatja a deponálódott részecskék aeroszol-gáz dinamikus fázisegyensúlyát a kondenzációra képes alkotók (pl. szemi-illékony vegyületek) esetén, ami deszorptív mintagyűjtési művi effektushoz vezet, másrészt néhány gáznemű (főleg illékony szerves) vegyület adszorpciója történhet a szűrő anyagán, ami viszont adszorptív hatást eredményez (Jacobson *et al.*, 2000). Ehhez járulnak még hozzá a reaktív (nyom)gázok, illetve gyökök és a szűrőn lévő aeroszol részecskék között lezajló kémiai reakciók, ha ennek során megváltozik a kiinduló, aeroszolfázisú anyag illékonyága. Az eredő vagy átlagos mintagyűjtési művi effektus függ az átszivtatott térfogattól (mintagyűjtés idejétől), az aeroszol és a levegő kémiai összetételétől, a levegő hőmérsékletétől és páratartalmától, a szűrő anyagától és aktív felületétől, valamint a mintagyűjtés frontáramlás-sebességétől (Kirchstetter *et al.*, 2001; Maenhaut *et al.*, 2001; Gelencsér, 2004). Az összesített hatás okozhat pozitív vagy negatív eltéréseket is; városi környezetben és az általunk alkalmazott mintagyűjtési feltételek mellett a pozitív művi effektus érvényesül általában (Turpin *et al.*, 2000). A kvarcszűrő kifűtése (a lehetséges szerves szennyezések eltávolítása céljából) tovább fokozza az adszorptív mintagyűjtési művi effektust a felület aktiválása révén, különösen magasabb (600–650°C-ot meghaladó) hőmérséklet alkalmazásakor. Az adszorptív művi effektus mértéke tandemszűrő-kivonás módszerrel (lásd később) elviekben meghatározható a hátsó szűrő tömegnövekedéséből, de az exponálás alatt a szűrő anyagában bekövetkezett változások következtében (lásd a 2.3.1 fejezetet) a hátsó

szűrő tömege exponálás előtt és után nem különbözött kimutathatóan egyik méretfrakcióban sem. A kvarcszálalás szűrő tehát jelentősen túlbecsüli a tömegkoncentráció várható értékét, és a mintagyűjtési művi effektus korrekciója nem egyszerű. Ugyanakkor, a felhasznált szűrőtípusok közül valójában csak a kvarcszálalás szűrő alkalmas a széntartalmú aeroszol analitikai mérésére.

Az OC mintagyűjtési művi effektusának mértékét FH2.5, FH10 és FH mintagyűjtőkkel szintén tandemszűrő-kivonás módszerrel vizsgáltam. A korrekció azon a feltételezésen alapszik, hogy az első szűrő minden aeroszol részecskét kiszűr és felülete telítődik (egyensúlyba kerül) az adszorbeálódó gázokkal; valamint a hátsó, „teljesen azonos” szűrő csak az adszorbeálódott gázokat tartalmazza – szintén egyensúlyi mennyiségben (Gelencsér, 2004). A mintagyűjtési művi effektus mértékét OC esetében a hátsó/első szűrőkön mért koncentrációk arányával fejeztem ki. Azt tapasztaltam, hogy az arány átlagértéke szignifikáns: $(15 \pm 2)\%$ a PM2.5, $(10 \pm 2)\%$ a PM10 méretfrakciók esetén, és $(4.5 \pm 1.3)\%$ a teljes aeroszolra vonatkozóan. Az utóbbi, kisebb érték valószínűleg az FH szűrőtartó kazetta nagyobb áramlási sebességével (120 l/min vs. 17 l/min) függ össze. A művi effektus jelentőségét és tendenciáját igazolja és jól szemlélteti a hátsó szűrőn mért OC koncentrációjának kapcsolata a levegő hőmérsékletével, illetve az OC korrigált koncentrációjával (lásd később). Az összefüggéseket az 5., illetve 6. ábrákon mutatom be. Magasabb hőmérséklet a gázfázis irányába tolja el a megoszlási fázisegyensúlyt, illetve nagyobb légköri OC koncentráció általánosan nagyobb abszolút mennyiségű gázfázisú szemi-illékony összetevőt is jelent, és így mindkét esetben nagyobb a mintagyűjtési művi effektus mértéke. Az effektus korrigálása érdekében az első szűrőn mért OC koncentrációból kivontam a hátsó szűrőn mért OC koncentrációt a tandemszűrő-kivonás módszer (Fitz, 1990; Kirschtetter *et al.*, 2001) értelmében, és a különbséget tekintettem a továbbiakban az OC várható légköri koncentrációjának. A deszorptív mintagyűjtési művi effektusok időszakos előfordulásáról azonban a módszer nem szolgáltat információt, ezért a korrigált értékeket szigorúan véve alsó határértéknek kell tekinteni. Több, kritikai vagy kifejezetten összehasonlító vizsgálat is azt mutatja, hogy az alkalmazott korrekciós módszer városi környezetben kitűnően működik és megbízható eredményeket szolgáltat (Viidanoja *et al.*, 2002; ten Brink *et al.*, 2004). Az EC koncentrációja a hátsó szűrőn minden esetben jelentéktelen (a kimutatási határértéknél kisebb) volt.

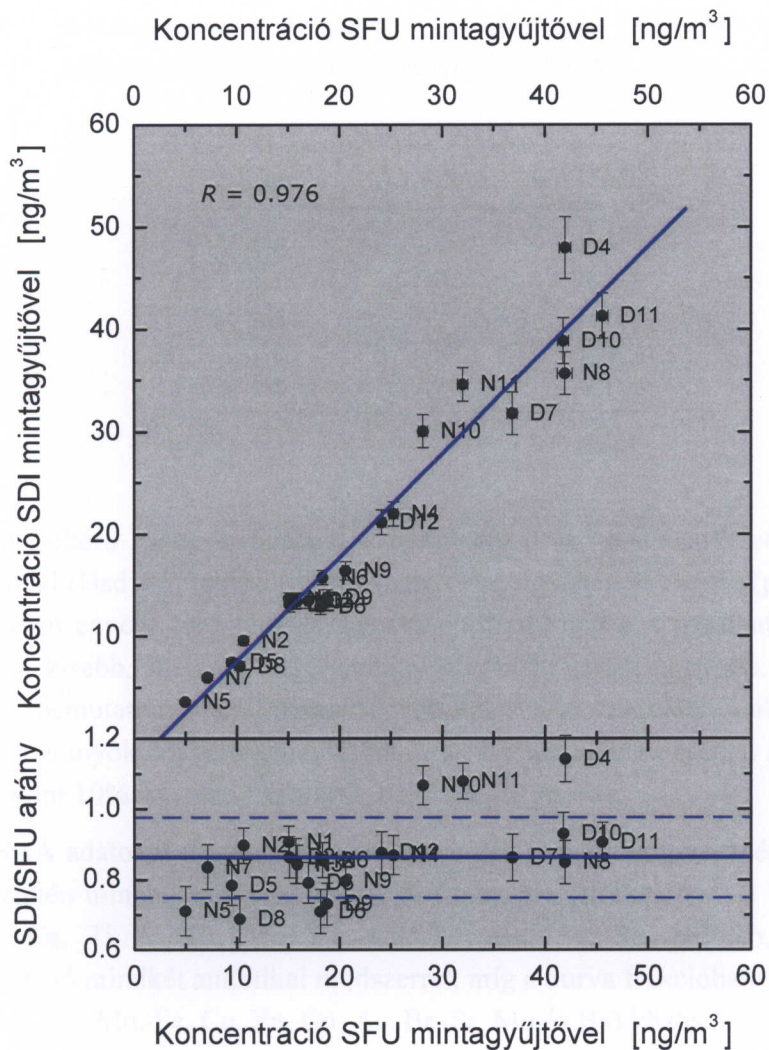


5. ábra: A hátsó szűrőn mért PM2.5 méretfrakciójú OC koncentrációjának függése a levegő átlaghőmérsékletétől tandemszűrő-kivonás módszer esetén.
 R a korrelációs együttható; D: nappal, N: éjszaka.



6. ábra: A hátsó szűrőn mért OC koncentrációjának kapcsolata a korrigált PM2.5 OC koncentrációval tandemszűrő-kivonás módszer esetén.
 R a korrelációs együttható; D: nappal, N: éjszaka.

A kaszkád impaktorok működésének minőségellenőrzését a párhuzamosan alkalmazott, szűrésen alapuló mintagyűjtőkhöz történő viszonyítással valósítottam meg. Az SDI mintagyűjtő egyes fokozatain mért elemi koncentrációkat összeadtam az első fokozattól a kilencedik fokozatig, ami a PM_{2.68} méretfrakciót reprezentálja, és ezt hasonlítottam össze az SFU mintagyűjtő polikarbonát szűrőjén mért, PM_{2.0} méretfrakcióra vonatkozó megfelelő koncentrációval. Hasonlóan, a MOUDI mintagyűjtő egyes fokozatainak tömegeit összeadtam a második fokozattól a tizedik fokozatig, ami a PM_{9.9} méretfrakciót fejezi ki, és ezt viszonyítottam az SFU mintagyűjtő PM₁₀ (= PM_{10-2.0} + PM_{2.0}) méretfrakciójának tömegéhez. Az ellenőrzés hatásossága természetesen függ az aeroszol-összetevő méreteloszlásától. Az érdeklődéssel kísért elemek (lásd a 4.5.2 fejezetet) esetében az átlagos SDI/SFU koncentrációarányok 0.86 és 1.21 között változtak, és 1.03 ± 0.10 összesített átlagértéket eredményeztek. A kiértékelésből a Na és Br elemeket kizártam, mert ezek koncentrációi jól ismert, szisztematikus különbséggel rendelkeznek az INAA és PIXE módszerek sajátosságai miatt (lásd a 4.1.2 fejezetet és a 6. táblázatot). A MOUDI/SFU arány 0.78 ± 0.08 átlagértéket és szórást eredményezett, ami jelentősen kisebb egynél. Az eltérést az impaktoroknál előforduló falveszteség (az impakciós fokozatokat nem borította tapadó réteg az OC mérése miatt), az alsó impakciós fokozatok kismértékű tömegnövekedésének mérési pontatlansága, az első néhány impakciós fokozat d_{50} vágási AD-értékében lévő bizonytalanság, és esetleg kisebb mértékben a két mintagyűjtőnél alkalmazott térfogatmérés pontatlansága is befolyásolhatta. Az impaktor és szűrők más összehasonlításai is hasonló értékekre vezettek (Maenhaut *et al.*, 1999; Hitzenberger *et al.*, 2004). Az impaktorok és szűrők adatai között ugyanakkor igen erős korrelációt tapasztaltam; az elemek esetében $R = 0.91$ (K) és 0.98 (Ni) közötti korrelációs együtthatót kaptam, amelyek 0.96 ± 0.02 átlagértéket és szórást eredményeztek. Az SDI és az SFU mintagyűjtők összehasonlítását Cu esetében a 7. ábrán tüntettem fel példaként. Megállapítható, hogy az impaktor minták esetén mintagyűjtési veszteségek léphetnek fel, ezért a szűrésen alapuló mintagyűjtők általánosan megfelelőbbek az (abszolút) légköri koncentrációk meghatározására, és az adatsorokban lévő tendenciák igen jól összeegyeztethetők.



7. ábra: A Cu légköri koncentrációja és szórása SDI és SFU mintagyűjtőkkel, valamint az SDI/SFU koncentrációarány Budapest belvárosában. A 0.86 ± 0.11 átlagos arányt, illetve szórást folytonos, illetve szaggatott vonalakkal tüntettem fel.
R a korrelációs együttható; D: nappal, N: éjszaka.

4.1.2 Analitikai eredmények hitelesítése

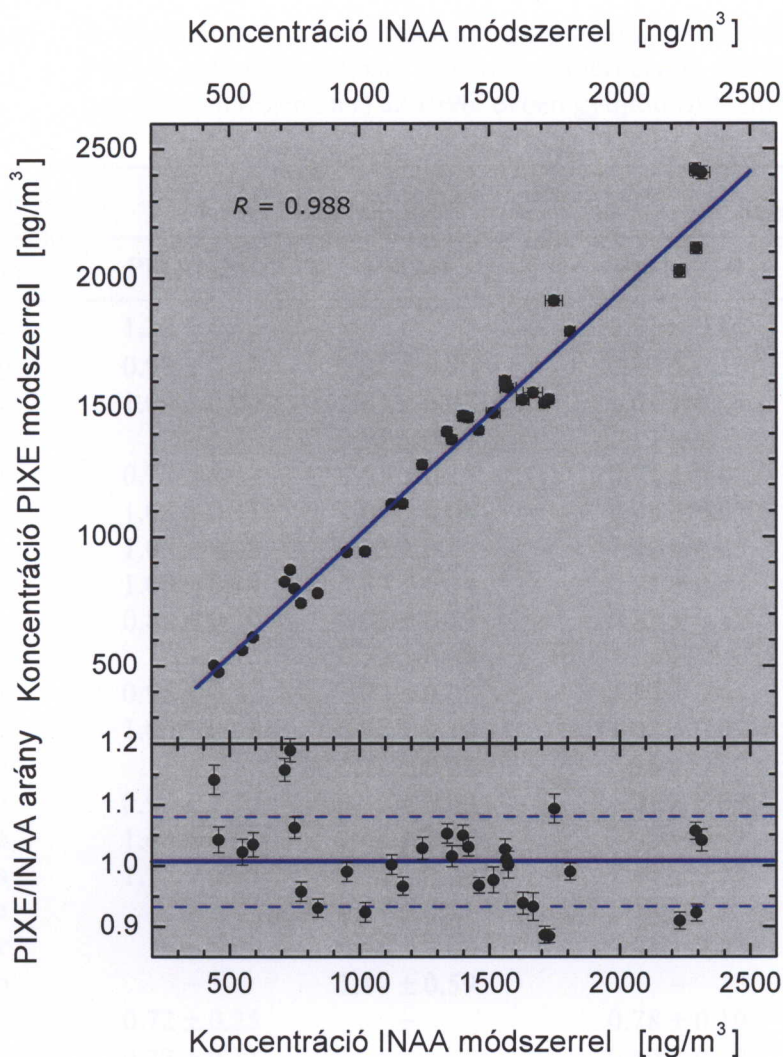
Az analitikai módszerek rendszeres és időszakos minőségbiztosításán túl lehetőséget találtam mintánkénti minőségellenőrzésre és adathitelesítésre is több mennyiség esetében az egymást átfedő módszerek alkalmazásának köszönhetően. Az elemekre vonatkozó koncentrációk hitelesítésére az INAA módszer különleges tulajdonságait hasznosítottam. Az INAA módszert belső konzisztencia jellemzi: két, független, eltérő paraméterű neutronterben végzett aktiváláson, több, néha nagyon eltérő energiájú, intenzitású, különböző detektálási geometriában, eltérő műszeres beállításokkal és technikákkal mért γ -

5. táblázat: Aeroszol minták rövidebb (A1) és hosszabb (A2) idejű aktiválásával kapott átlagos A1/A2 koncentrációarány és $s(A1/A2)$ szórás

Elem	A1/A2	$s(A1/A2)$
Na	1.02	0.05
K	1.02	0.06
Ca	0.94	0.10
Br	1.00	0.09
Ba	0.98	0.10

sugárzáson, eltérő háttérlevonáson alapuló (pl. Na esetében), sőt több analitikai radionukliddal (lásd a 3. táblázatot) meghatározott ugyanazon elemre (pl. Ca, Zn, Sb vagy Ba) vonatkozó egyedi eredmények összehasonlítása miatt a szisztematikus hibalehetőség előfordulása kisebb, illetve a végeredmény megbízhatósága nagyobb. Az 5. táblázatban példaként bemutatom az aeroszol minták két aktiválásával kapott A1/A2 koncentrációarányok átlagértékét és szórását az érintett elemek esetén. Az átlagos arányok kevesebb, mint 10%-os relatív szóráson belül megegyeznek.

Az INAA adatokat ezután felhasználtam a PIXE analitikai eredmények hitelesítésére, amelyet szintén mintánként végeztem el. A finom méretfrakcióban 21 elem (Na, Mg, Al, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Mo és Ba) volt meghatározható mindkét analitikai módszerrel, míg a durva frakcióban 19 (Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Br, Sr, Mo és Ba) közös elem volt. Néhány elem koncentrációjához nemritkán 20%-nál nagyobb relatív szórás tartozott az egyik vagy mindkét módszernél valamelyik méretfrakcióban, ezért ilyen elemek összehasonlítása nem vezet értékelhető eredményre. Az INAA és PIXE módszerekkel mért koncentrációkat a PM10–2.0 méretfrakciójú A1 esetében a 8. ábrán mutatom be példaként. A 6. táblázatban pedig összefoglaltam a két analitikai módszerrel mért PIXE/INAA koncentrációarányok átlagát és szórását az összes érintett elem esetén a leghosszabb, 1996. évben végzet mintagyűjtés helyszínekre vonatkozóan mindkét méretfrakcióban. Az átlagértékektől való jelentős egyedi eltérés a mintagyűjtés és/vagy analitikai eljárás részletes vizsgálatát vonta maga után. Az analitikai adatok egyezése kedvező esetben 4–6% körüli, és általában nem haladja meg a 15–20%-ot. A K, Ca, Ti, Mn, Fe és Zn elemek koncentrációjának súlyozott átlagértéke került a végleges adatbázisba. A többi elem esetében az analitikai módszerek elemspecifikus analitikai mutatói, és az alapvető aeroszoltulajdonságok időtrendjei, valamint az adott adatsor relatív szórása határozta meg az adatbázis végleges kialakítását. A V, Ga és As esetében az INAA adatok kerültek az egyesített adatbázisba, mivel ezek meghatározási határértéke lényegesen kisebb volt a PIXE hasonló jellemzőjénél, míg a



8. ábra: Az alumínium légköri koncentrációja és szórása PIXE és INAA módszerekkel, valamint a PIXE/INAA koncentrációarány a $\text{PM}_{10-2.0}$ méretfrakcióban. Az 1.01 ± 0.07 átlagos arányt, illetve szórást folytonos, illetve szaggatott vonalakkal tüntettem fel. R a korrelációs együttható.

Cr, Ni, Zn és Sr meghatározási értéke a PIXE módszerrel volt lényegesen kedvezőbb. A Na, Al, Cl, Br és Ba esetében az INAA adatsorok relatív szórása bizonyult sokkal kisebbnek. A Na meghatározása PIXE módszerrel (különösen az impaktor mintáknál) ráadásul nem megbízható a lágú röntgen-sugárzás jelentős önabszorpciója, illetve a spektrum teljesenergia-csúccsal adott szakaszán történő körülményes háttérlevonás miatt. A halogének mérésére szintén megbízhatóbb az INAA módszer, mivel a vákuumban végzett PIXE besugárzás során a halogén vegyületek elillannak a mintából. A PIXE adatok relatív szórása viszont sokkal kisebb volt a Mg, Ca, Ti és Cr esetében.

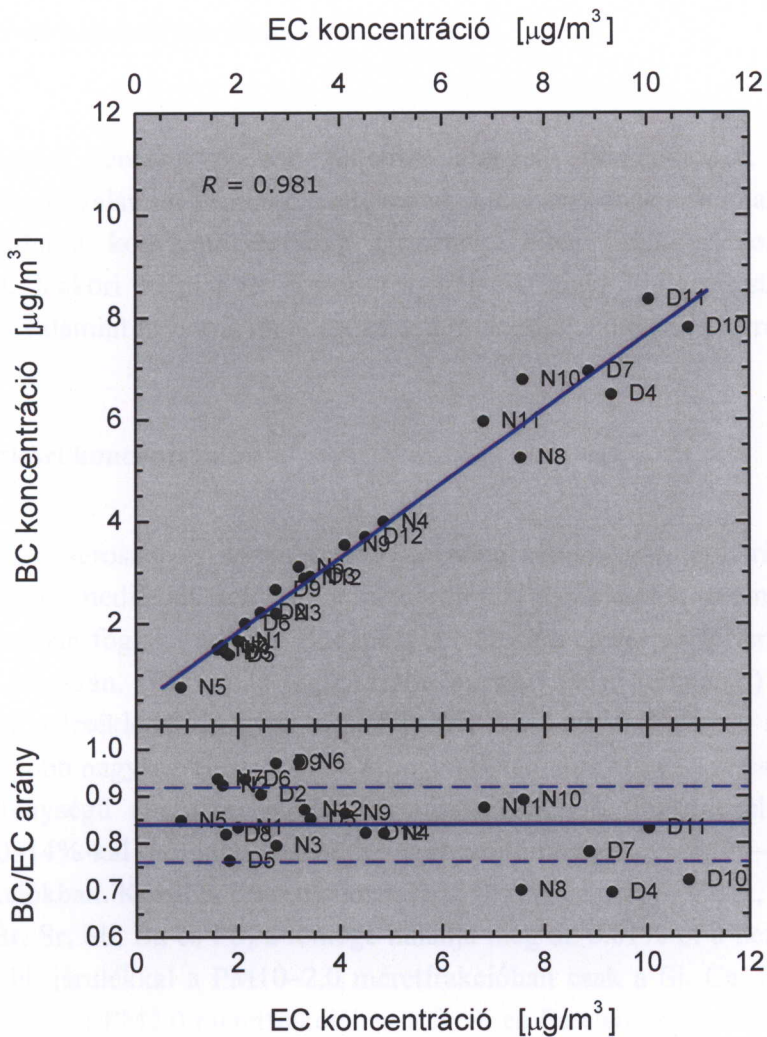
6. táblázat: A PIXE/INAA koncentrációarányok átlaga és szórása a PM10–2.0 és PM2.0 méretfrakciókban a városi háttérhelyen (KFKI Telephely) és a belvárosban (Széna tér) az 1996. évben gyűjtött SFU minták alapján

Helyszín és méretfrakció/ Elem	KFKI Telephely		Széna tér	
	PM10–2.0	PM2.0	PM10–2.0	PM2.0
Na	1.30 ± 0.36	–	0.92 ± 0.15	–
Mg	0.98 ± 0.18	1.25 ± 0.20	0.92 ± 0.10	1.10 ± 0.14
Al	1.09 ± 0.09	1.04 ± 0.07	1.01 ± 0.07	1.02 ± 0.08
S	–	0.97 ± 0.17	–	0.97 ± 0.08
Cl	0.77 ± 0.13	0.61 ± 0.15	0.74 ± 0.08	0.73 ± 0.21
K	1.08 ± 0.11	1.04 ± 0.08	0.98 ± 0.07	1.03 ± 0.06
Ca	1.05 ± 0.07	1.03 ± 0.08	1.02 ± 0.05	1.07 ± 0.10
Ti	1.00 ± 0.14	0.87 ± 0.14	0.97 ± 0.07	0.96 ± 0.12
V	0.89 ± 0.19	0.73 ± 0.13	0.82 ± 0.12	0.78 ± 0.14
Cr	–	0.72 ± 0.37	–	1.00 ± 0.57
Mn	0.95 ± 0.15	1.02 ± 0.08	0.99 ± 0.05	1.00 ± 0.06
Fe	1.00 ± 0.08	0.98 ± 0.10	1.02 ± 0.07	0.99 ± 0.05
Cu	–	0.77 ± 0.20	0.96 ± 0.10	0.94 ± 0.11
Zn	0.99 ± 0.10	0.99 ± 0.08	1.01 ± 0.09	0.98 ± 0.09
Ga	1.40 ± 0.63	1.44 ± 0.38	2.95 ± 0.97	1.56 ± 0.52
As	1.75 ± 0.54	1.14 ± 0.33	2.44 ± 0.95	1.25 ± 0.30
Se	–	0.77 ± 0.21	–	0.75 ± 0.16
Br	–	0.56 ± 0.08	0.93 ± 0.13	0.62 ± 0.09
Rb	–	1.17 ± 0.59	–	–
Sr	0.72 ± 0.25	–	0.78 ± 0.19	–
Ba	0.73 ± 0.11	–	0.69 ± 0.12	0.76 ± 0.13

A reflektométerrel mért BC koncentrációkat, illetve az aethalométerrel mért BC adatsor megfelelő időintervallumra vonatkoztatott átlagértékét a TOT módszerrel kapott EC koncentrációhoz viszonyítottam mintánként minőségellenőrzés céljából. A BC/EC koncentrációarány átlagértéke és szórása reflektométer esetén 2.8 ± 0.5 , ami jelzi, hogy a reflektométerrel mért BC túlbecsüli a grafit jellegű szén koncentrációját, míg a TOT módszerrel mért EC kissé alulbecsülheti ugyanezt a mennyiséget. A kapott eredmény összemérhető más, kifejezetten összehasonlító vizsgálatok megállapításaival. A reflektométerrel mért BC és az EC korrelációs együtthatója $R = 0.982$ viszont azt mutatja, hogy a két módszer közötti különbség szisztematikus és lineáris, így a kezdetektől (1996-tól) rendelkezésünkre álló reflektometriai adatsorok kitűnően megfelelnek összehasonlítási célokra és időtrendek megállapítására, míg a TOT módszer (vagy aethalométer, lásd később) helyesebb abszolút légköri koncentrációkat szolgáltat. Az aethalométerrel mért BC koncentrációk általában kisebbek voltak a TOT módszerrel mért EC adatoknál, de az eltérés sokkal kisebb volt, mint a reflektométer és a TOT módszereknél tapasztalt

különbség; összehasonlításukat a 9. ábrán szemléltetem. A különbséget legegyszerűbben azzal magyarázhatom, hogy az ajánlott α_{API} tömegabszorpciós együttható nem általánosan érvényes. Ezt támasztják alá azon megállapítások is, amelyek szerint az együttható értéke változik (városi környezetekben például a 12–20 m²/g tartományban) az aeroszol kémiai összetételével, az aeroszol részecskék eredetével és morfológiájával, valamint a korával (Lioussé *et al.*, 1993; Lavanchy *et al.*, 1999; ten Brink *et al.*, 2004). Az eredmények alkalmazását megfordítva lehetőségünk adódott helyhez (és évszakhoz) kötött tömegabszorpciós együttható meghatározására, amely Budapesten a tavaszi időszakban 14.0 m²/g értékű a 880 nm hullámhosszúságú fény esetén az eddig használt 16.6 m²/g helyett.

A független mintagyűjtési és analitikai módszerek sajátos előnyeit kihasználva kiterjedt és megbízható adatbázist hoztam létre, amely alkalmas az aeroszol tulajdonságainak és ezek kapcsolatainak vizsgálatára. Jelen fejezetben tárgyalt eredmények általános következménye, hogy korszerű aeroszol vizsgálatokat párhuzamosan alkalmazott, többféle elven (szűrésen és impakción) alapuló, illetve megvalósítású mintagyűjtési módszerekkel, különböző anyagú hordozókkal célszerű végezni a mintagyűjtési idő helyes megválasztásával, s a kapott mintákat egymást részben kiegészítő, részben pedig átfedő analitikai (és más) mérései módszerekkel előnyös vizsgálni, valamint az aeroszol minták gyűjtését jobb időfelbontású, in situ mérésekkel és levegőkémiai állapotjelzők meghatározásával is kiegészíteni.



9. ábra: A TOT módszerrel mért EC és az aethalométerrel mért BC koncentrációk kapcsolata, valamint a BC/EC koncentrációarány a PM_{2.5} méretfrakcióban Budapest belvárosában. A 0.84 ± 0.08 átlagos arányt, illetve szórását folytonos, illetve szaggatott vonalakkal tüntettem fel. R a korrelációs együttható; D: nappal, N: éjszaka.

4.2 Alapvető aeroszoltulajdonságok

A légköri aeroszol egészét jellemző alapvető tulajdonságok közé az aeroszol részecskéknek, valamint kémiai összetevőinek a légköri koncentrációja, dúsulási tényezője és finom/durva koncentrációaránya tartoznak. Ezen tulajdonságok befolyásolják a részecskék légköri kémiai és fizikai folyamatait, majd kiülepedésük után környezeti hatásaikat, valamint információt hordoznak a részecskék emissziós forrásairól.

4.2.1 Légköri koncentrációk

A városi aeroszol és 46 összetevő, továbbá néhány gáz légköri koncentrációjának tartományát és mediánját, valamint a meteorológiai paraméterek tartományát és mediánját a 7. táblázatban foglaltam össze Budapest belvárosára és városi háttérére vonatkozóan az 1996. év tavaszán. (Ez volt a leghosszabb mintagyűjtési kampány.) A koncentrációkat standard hőmérsékleten és nyomáson fejeztem ki. Látható, hogy a mért koncentrációk nemritkán több nagyságrendet fognak át; ilyen dinamikus mérésekre csak a legkiválóbb és nagyérzékenységű analitikai módszerek alkalmasak. A felsorolt elemek 20–30%-kal, illetve 10–14%-kal járulnak hozzá az aeroszoltömeghez a PM_{10–2.0}, illetve PM_{2.0} méretfrakciókban. Közülük húsz elemnek (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr, Sb, Ba és Pb) a tömege haladja meg az 0.01%-ot a belvárosban, míg 1%-nál nagyobb járulékkal a PM_{10–2.0} méretfrakcióban csak a Si, Ca, Fe, Al, S, Mg és K elemek, illetve a PM_{2.0} méretfrakcióban a S, Si és Fe elemek rendelkeznek. Az aeroszol fő komponenseit és az aeroszol tömegmérleget a 4.3 fejezetben tárgyalom. A mellékkomponensként vagy nyomnyi mennyiségben jelenlévő aeroszol-összetevők sem hanyagolhatók azonban el, mert több keletkezési vagy légköri átalakulási folyamat szempontjából, illetve környezeti és egészségügyi hatásaikat tekintve kitüntetett jelentőségük és szerepük lehet.

A belvárost (Széna teret) a városi háttérhellyel (KFKI Telephellyel) összehasonlítva megállapítható, hogy a belváros/városi háttér medián koncentrációk aránya a PM_{10–2.0} méretfrakcióban minden esetben nagyobb egynél, és tipikusan 2–3 körüli. A belváros 2–3-szor porosabb a városi háttérhelynél. Néhány összetevő azonban jelentősen (az Sb 36-szor, a Cu 18-szor, az Pb 11-szer, a Ba 8.0-szor és a Zn 5.7-szer) nagyobb medián koncentrációval van jelen a belvárosban. A PM_{2.0} méretfrakcióban ugyanezen arány tipikus értéke 1.3–1.4 körüli, de a következő összetevőkhöz tartozó belváros/városi háttér koncentrációarány ettől jelentősen eltérő: Cu 4.8, BC 4.0, Sb 3.6, Fe 3.0, Pb és Br 2.8, Zn 1.5, illetve I 0.54, Se 0.73, S 0.90, V 0.93, K és Ni 1.0. Mindez arra utal, hogy a belvárosban igen jelentős forrása van a Fe, Cu, Zn, Br, Sb, Ba és Pb elemeknek és a

7. táblázat: A PM10-2.0 és PM2.0 méretfrakciójú aeroszol és összetevői légköri koncentrációjának, valamint gázok koncentrációjának, továbbá meteorológiai paramétereknek a tartománya és mediánja a KFKI Telephelyen (városi háttér) és a Széna téren (belváros), Budapesten 1996. év tavaszán. A koncentrációk mértékegysége ng/m³, ha másként nem jelöltem.

Helyszín/ Összetevő [egység]	KFKI Telephely				Széna tér			
	PM10-2.0 méretfrakció		PM2.0 méretfrakció		PM10-2.0 méretfrakció		PM2.0 méretfrakció	
	Tartomány	Medián	Tartomány	Medián	Tartomány	Medián	Tartomány	Medián
BC [µg/m ³]	0.13-0.78	0.33	0.5-4.2	2.0	1.0-3.6	2.3	2.9-10.7	8.0
Na	15-256	93	14-109	56	126-707	338	30-98	56
Mg	77-435	166	8-127	34	176-883	518	25-116	63
Al	47-1075	363	13-372	97	503-2419	1413	51-270	125
Si	106-2794	993	37-998	270	1371-6663	3820	120-742	385
P	9-47	28	< 8		13-115	64	6-18	10*
S	58-782	278	717-3469	2002	274-1659	885	697-3698	1791
Cl	13-156	52	10-69	20	67-496	181	11-66	23
K	41-394	155	33-335	160	140-897	459	54-321	155
Ca	83-1743	611	16-374	115	947-5302	2785	75-428	213
Sc	0.007-0.224	0.075	0.008-0.074	0.020	0.08-0.43	0.26	0.012-0.051	0.025
Ti	3-68	26	1.2-26.4	6.6	36-163	96	3.9-18.7	9.7
V	0.3-2.9	1.1	0.8-4.3	1.9	1.2-7.2	3.5	0.5-3.6	1.8
Cr	2.6-6.5	4.2*	1.7-3.3	2.3*	2.8-11.8	5.3	1.7-10	3.2
Mn	1.4-19.2	6.5	0.6-11.5	4.5	10-69	34	2.6-20.9	7.6
Fe	33-824	304	14-298	111	779-3655	2004	110-528	339
Co	0.16-0.40	0.24*	0.05-0.34	0.13	0.20-1.23	0.47	0.12-0.674	0.24
Ni	0.28-1.95	0.62	0.41-1.63	0.86	0.9-5.2	2.4	0.58-2.11	0.86
Cu	0.4-5.8	1.9	0.6-5.9	2.3	14-68	34	4-22	11

A 7. táblázat folytatása

Helyszín/ Összetevő [egység]	KFKI Telephely		Széna tér	
	PM10-2.0 méretfrakció Tartomány	PM2.0 méretfrakció Tartomány	PM10-2.0 méretfrakció Tartomány	PM2.0 méretfrakció Tartomány
Yb	0.026-0.033	0.030*	0.028-0.086	0.062*
Lu	0.009-0.016	0.012*	0.015-0.032	0.020
Hf	<0.09	-	0.07-0.23	0.17*
W	0.16-0.26	0.21*	0.16-1.35	0.31
Au	0.0015-0.0022	0.0018*	0.0014-0.0142	0.0031
Pb	0.6-7.7	3.7	14-107	42
Th	0.10-0.19	0.13*	0.10-0.48	0.21
U	0.09-0.15	0.11*	0.044-0.283	0.062
PM [µg/m ³]	10-61	24	20-89	44
TSP [µg/m ³]	-	-	39-175	88
NO [µg/m ³]	-	-	20-82	46
NO ₂ [µg/m ³]	-	-	32-104	67
SO ₂ [µg/m ³]	-	-	42-57	49
CO [mg/m ³]	-	-	1.5-3.0	2.3
Press [hPa]	950-975	966	993-1011	1002
T [°C]	4-20	16	5-23	19
WS [m/s]	-	-	0.9-2.7	1.4
RH [%]	-	-	43-85	69

*: átlag

BC-nek, míg a S, K, V, Ni, Se és I esetében a városon kívülről transzportált mennyiség mutatkozik jelentősnek. A belvárosra és a városi háttérhelyre vonatkozó, azonos napokhoz tartozó légköri koncentrációk korrelációs analízisével megállapítottam, hogy a legnagyobb korrelációs együtthatóval a PM2.0 méretfrakciójú K ($R=0.91$) és S ($R=0.89$) rendelkeznek. A kén döntő arányban szulfát aeroszol formában van jelen a levegőben, amely másodlagos összetevő, és amely főleg SO₂-gázból keletkezik a levegőben gyökös oxidációval (Warneck, 1999). Méréseimmel korábban igazoltam, hogy a SO₂ koncentrációja Budapesten csak kismértékben ingadozik mind napszakos, mind napos időskálán, ezért állandó koncentrációjának tekinthető néhány napig. Az aeroszol részecskék kéntartalmát főként a gáz-aeroszol fáziskonverzió sebessége, az aeroszol ülepedési sebessége, és a meteorológiai viszonyok (pl. a keveredési réteg vastagsága) határozzák meg, amelyek a városi agglomeráció egészében valószínűleg hasonló hatást fejtenek ki, és a szulfát közvetlen lokális emissziója korlátozott a teljes mennyiséghez viszonyítva. A kálium valószínűleg a város külső részein keletkezik fosszilis tüzeléssel és biomassza égetéssel, és egységesen viselkedik a két helyszínen. A vizsgálatokat négy mintagyűjtési helyszínre terjesztettem ki 1999. év tavaszán, bár a valós mintagyűjtés rövidebb ideig tartott. Az aeroszol tömegkoncentráció átlagértéke az Alagútban, a Széna téren és a Lágymányosi Telephelyen rendre 12-szer, 1.2-ször és 1.0-szer nagyobb volt, mint a KFKI Telephelyen (városi háttér) a PM10–2.0 méretfrakcióban. A tipikusan antropogén aeroszol-összetevők átlagértékei alapján összességében rendre mintegy 65-ször, 3.8-szor és 2.6-szor nagyobb koncentrációk fordultak elő. A PM2.0 méretfrakcióban a felsorolt arányok tömeg esetén rendre a következők: 5.0, 1.5, 1.0, míg az antropogén összetevők összessége rendre 7.0, 2.0 és 2.0 faktorial nagyobb koncentrációban volt található a belvárosi helyszíneken. A növekvő aeroszolkoncentrációnak az elemek tömeg méreteloszlásában talált eltérések értelmezésekor lesz jelentősége (lásd a 4.5.1 fejezetet). Megállapítható továbbá, hogy a PM2.0 méretfrakciójú aeroszol térbeni eloszlása lényegesen egyenletesebb a (bel)városban, mint a PM10–2.0 méretfrakciójú aeroszolé a nagyobb légköri tartózkodási idő és az emissziós források elhelyezkedése következtében. A légköri koncentrációk időváltozékonyságát a 4.7 fejezetben tárgyalom.

A platinafémek légköri koncentrációját fokozott figyelemmel kísérjük az utóbbi időben a városi környezetben végzett, egészségügyi célú vizsgálatokban. Az említett fémek a gépjárművek katalitikus átalakítójából kerülnek a levegőbe, és komoly potenciális veszélyt jelentenek a városlakók bizonyos csoportjára nézve. Budapest belvárosában a Pt átlagos légköri koncentrációja a PM10–2.0, illetve PM2.0 méretfrakciókban rendre (1.4 ± 0.9) , illetve (3.3 ± 1.0) pg/m³ volt a 2001. év tavaszán munkanapokon gyűjtött aeroszol minták alapján. Az értékek összemérhetők más, európai nagyvárosok hasonló mutatóival. Az Al és Ce elemek – mint a katalizátorok szerkezeti anyagának jelentős alkotói – koncentrációjának időtrendjével a 4.7 fejezetben foglalkozom.

8. táblázat: A szerves szén (OC), az elemi szén (EC) és a korom (BC) légköri koncentrációjának tartománya és mediánja a PM2.5 és PM10 méretfrakciókban a Rákóczi úton (belváros) nappal és éjszaka, valamint a KFKI Telephelyen (városi háttér), Budapesten a 2002. év tavaszán. A koncentrációk mértékegysége $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Helyszín, időszak, és méretfrakció	OC		EC		BC	
	tartomány	medián	tartomány	medián	tartomány	medián
Belváros, nappal						
PM2.5	3.5–14	6.8	1.8–11	3.4	1.4–8.3	2.9
PM10	5.9–24	11	1.6–10	3.6	–	–
Belváros, éjszaka						
PM2.5	3.6–15	6.9	0.9–8.3	3.2	0.7–6.8	3.0
PM10	4.6–23	11	0.9–8.3	3.3	–	–
Városi háttér, nap						
PM2.0 ^a	2.9–5.5	4.1	0.19–0.64	0.33	–	–

^a SFU/N, Q mintagyűjtővel

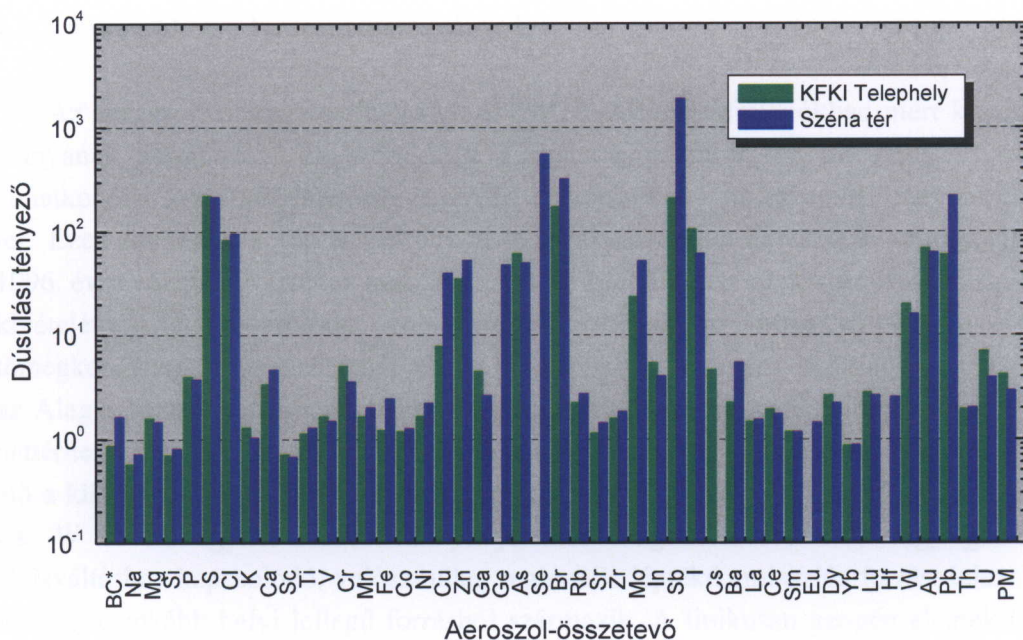
Az OC és EC koncentrációkat szűrőtartó kazetták mintái alapján határoztam meg különböző méretfrakciókban TOT analízissel és tandemszűrő-kivonás módszert alkalmazva. A BC adatait az aethalométer *in situ* adatsorából számoltam átlagolással a mintagyűjtéssel megegyező időintervallumokra. A koncentrációk tartományát és mediánját a 8. táblázatban összegeztem. Az adatok alapján látható, hogy a nappali és éjszakai időszakok között gyakorlatilag nem volt eltérés az OC, EC és BC koncentrációját tekintve. Ezzel szemben, a belvárosban nagyobb koncentrációkat tapasztaltunk, mint a városi háttérhelyen: az OC koncentrációsintje hasonló mértékben emelkedett, mint a PM2.0 méretfrakció tömege; az EC koncentráció pedig egy nagyságrenddel nőtt meg. Az utóbbi azt jelzi, hogy a nagyvárosok antropogén aeroszol szennyezettségének kiváló összegező mutatója a korom aeroszol. A BC adatok általában kisebbek voltak az EC adatoknál, aminek segítségével helyspecifikus tömegabszorpciós együtthatót (*k*-tényezőt) határoztam meg a jövőbeni pontosabb mérések céljára. Az OC és EC adatainak további feldolgozásával sikerült meghatározni a másodlagos szerves aeroszol mennyiségét (lásd a 4.4.2 fejezetet).

A légköri koncentrációk adatbázisát korrelációs analízissel, valamint főkomponens-analízissel vizsgáltam. A PM10–2.0 méretfrakcióban az emissziós források összetett jellege, különösen a reszuszpenzió miatt nem volt lehetséges a fő komponensek egyértelmű azonosítása a rendelkezésre álló (33) mintaszámmal, és nehezen értelmezhető kevert komponenseket kaptam. A PM2.0 méretfrakcióban 23 összetevő felhasználásával 4 fő komponens sikerült azonosítani, amelyek az adatsorok teljes változékonyságának mintegy 86%-át magyarázták. A fő komponensek között a gépjárműközlekedés, fosszilis

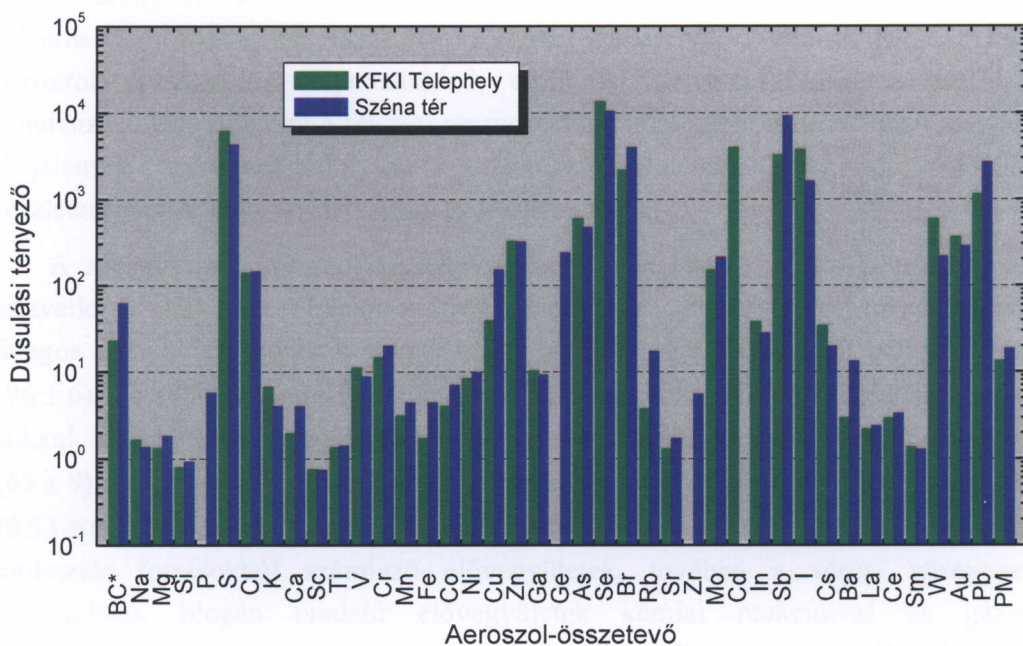
anyagok tüzelése és a fűtés, nagyhatótávolságú légköri transzport és egy kevert (ipari, reszuszpenziós) komponens volt. A matematikai modell eredményeinek értelmezése csak további szakmai háttérismeretek felhasználásával végezhető el (lásd a 4.4.1 és 4.7.1 fejezeteket).

4.2.2 Dúsulási tényezők

Az aeroszol és összetevői felszíni közethez viszonyított dúsulási tényezőjét alumínium referencia elemet választva a PM10–2.0, illetve a PM2.0 méretfrakciókban a 10., illetve 11. ábrákon mutatom be Budapest belvárosára és városi háttérére vonatkozóan az 1996. év tavaszán. Az ábrákon a csillaggal jelölt BC esetében az Al-hoz viszonyított koncentrációarány van feltüntetve az EF helyett. A PM10–2.0 méretfrakcióban a legtöbb összetevő dúsulási tényezője nagyságrendileg egyhez közeli, ami arra utal, hogy ezen összetevők fő emissziós forrása a felszíni közet és por, illetve a talaj diszperziójával valamint reszuszpenziójával kapcsolatos. Néhány elem, mint a S, Cl, Cu, Zn, As, Se, Br, Mo, Sb, I és Pb jelentősen dúsult az aeroszol részecskékben, ami (városi környezetben) antropogén eredetre utal. A szóban forgó emissziós források is aprítási és diszperziós folyamatokat jelentenek. Ugyanakkor, az aeroszoltömeg dúsulási tényezőjét tekintve megállapíthatom, hogy a PM10–2.0 méretfrakcióban a tömeg mintegy fele nem a felszíni közetből származik. Érdekes megfigyelni, hogy az Sb van leginkább dúsult tartalommal az aeroszolban; sőt a dúsulási tényező növekvő tendenciájú az elmúlt években. A PM2.0 méretfrakcióban a S, Cl, Cu, Zn, As, Se, Br, Mo, Sb, I, W és Pb dúsulási tényezője 10^2 – 10^4 nagyságrendű, ami a felsorolt elemek igen jelentős antropogén emissziós forrására hívja fel a figyelmet. Az ábrák közelebbi vizsgálatával megállapítható továbbá, hogy néhány elem, például a S, K, V, Ga, As, Se, In, I, Cs és W dúsulása nagyobb mértékű a városi háttérhelyen, mint a belvárosban, ami a felsorolt elemek városon kívülről történő jelentős transzportjára utal. A dúsulási tényezők időtrendjét a 4.7.2 fejezetben tárgyalom.



10. ábra: Az aeroszol és összetevői medián dúsulási tényezője az átlagos felszíni közetkez viszonyítva Al referencia elemmel a PM10–2.0 méretfrakcióban Budapest belvárosában és városi háttérhelyén 1996. év tavaszán



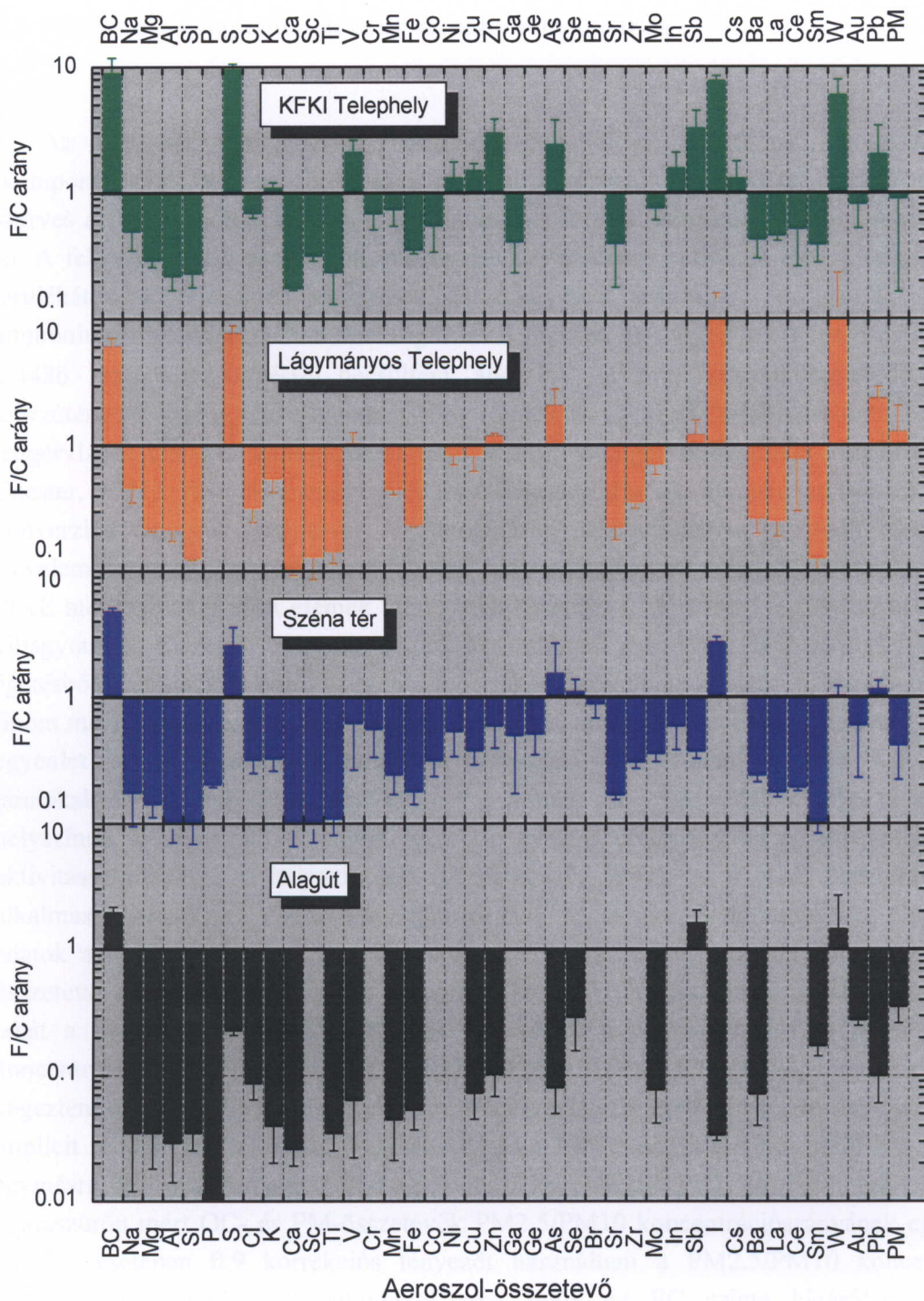
11. ábra: Az aeroszol és összetevői medián dúsulási tényezője az átlagos felszíni közetkez viszonyítva Al referencia elemmel a PM2.0 méretfrakcióban Budapest belvárosában és városi háttérhelyén 1996. év tavaszán

4.2.3 Finom/durva koncentrációarányok

Az aeroszol és összetevői PM_{2.0} és PM_{10–2.0} méretfrakciókban mért koncentrációi arányának átlagértékét és szórását a 12. ábrán mutatom be az 1999. év tavaszára vonatkozóan. Az áttekinthetőség kedvéért a szórásokat csak az egyik irányban tüntettem fel. Ezen kampány során végeztünk a legtöbb budapesti helyszínen mintagyűjtést. Az 1996. évre vonatkozó értékek hasonlóak voltak a feltüntetett adatokhoz (az Pb, Br, Cl és W kivételével) a kapcsolódó helyszíneken. Az ábrán növekvő átlagos aeroszol tömegkoncentráció szerint, tehát a KFKI Telephely, Lágymányos Telephely, Széna tér és az Alagút sorrendben mutatom be a finom/durva (F/C) koncentrációarányokat. A városi háttérhelyen az F/C arányok váltakozva, egynél nagyobb vagy kisebb értékkel fordulnak elő a különböző aeroszol-összetevők esetében. A BC, S, K, V, Ni, Cu, Zn, As, In, Sb, I, Cs, W és Pb egynél kisebb aránya jelentős magashőmérsékletű, vagy gáz-aeroszol fázisváltáshoz kapcsolódó, valószínűleg regionális léptékű emissziós forrást jelez. A többi összetevő inkább helyi jellegű forrásból származik. A tipikusan geogén elemek (Mg, Al, Si, Ca, Sc és Ti) F/C aránya 0.2 körüli. A Fe-hoz és Ba-hoz tartozó arány ettől nagyobb értékű, ami az elemek egyéb emissziós forrásainak a létezését sejteti. A különböző helyszínek ábrái között jelentős és tendenciózus eltérés látható. Az arányok értéke általánosan és folyamatosan csökkenő tendenciát mutat a helyszínek sorrendjében (a belváros felé haladva), vagyis növekvő aeroszol tömegkoncentrációval vagy aeroszol légszennyezettséggel. Az Alagútban a tipikusan geogén elemek F/C aránya a háttérhez tartozó aránynál 10–15%-kal kisebb, míg a tipikusan antropogén elemek aránya igen jelentősen csökkent, leggyakrabban a városi háttérérték 2–5%-ra. Mindez különleges aeroszol asszociációs folyamatokkal, a poros (belvárosi) környezetben lejátszódó kondenzációval, valamint a felszíni reszuszpenzió igen jelentős mértékével magyarázható. A jelenség lényegesen befolyásolja az aeroszol és elemek tömeg méreteloszlását, ezért részletesebben a 4.5.1 fejezetben magyarázom meg.

A széntartalmú aeroszol-összetevők esetében a PM_{2.5} és PM₁₀ méretfrakciókban közvetlenül mért koncentrációk arányát képeztem a 2002. év tavaszára vonatkozóan. Az átlagos arányok és szórásuk alapján megállapítható, hogy Budapest belvárosában az EC (96 ± 6)%-a a PM_{2.5} méretfrakcióban található várakozásunknak megfelelően, míg az OC sokkal kisebb különbséggel oszlik meg a két mérettartomány között; átlagos aránya (65 ± 9)%. Ez utóbbi érték közeli a kvarcszűrőkkel kapott PM tömegarányhoz, ami (0.53 ± 0.14)%. Mindebből arra következtettem, hogy a magashőmérsékletű, antropogén emissziós forrásokból származó elővegyületek, továbbá a városi környezetben is kimutatható, biogén eredetű elővegyületek kémiai reakcióival és gáz-aeroszol fázisváltással keletkező szerves aeroszol járulék mellett a diszperziós (főleg talaj- és növényi eredetű, továbbá az emberi tevékenység okozta diszperzióhoz kapcsolható) szerves vegyületek járuléka is jelentős (lásd a 4.4.1 fejezetet).

A finom/durva arányok egyedi értékének fontos szerepe van a helyi emissziós források és a nagyhatótávolságú transzportfolyamatok azonosításában és relatív



12. ábra: Az aeroszol és összetevői PM_{2.0} és PM_{10-2.0} méretfrakciókban mért koncentrációinak aránya Budapesten az 1999. év tavaszán

intenzitásuk meghatározásában. A 2002. évre vonatkozó arányok napszakos skálájú változékonysága az OC és PM tömeg esetében a 36. ábrán láthatók, valamint az említett értelmű alkalmazásukat a 4.7.1 fejezetben tárgyalom.

4.3 Fő aeroszolkomponensek és az aeroszol tömegmérleg

Az aeroszol tömegmérleg felállítása céljából a következő aeroszoltípusokat (komponenseket) vettem figyelembe első közelítésben: felszínikőzet-eredetű aeroszol, szerves aeroszol, korom aeroszol, szulfát aeroszol, nitrát aeroszol, ammónium és tengeri só. A felsorolt típusú aeroszokok általánosan keverékként fordulnak elő. A felszíni kőzet járulékát a 3. fejezetben ismertetett összefüggéssel számoltam. A szulfát, nitrát és ammónium mennyiségét ionkromatográfiával mértük. A tengeri só mennyiségét a $Cl + 1.4486 \cdot Na_{ex}$ összefüggéssel becsültem, ahol Na_{ex} a nem felszínikőzet-eredetű Na, a szorzótényező pedig a tengervízben lévő elemek (a Cl kivételével) össztömegének és a tengervízben lévő Na tömegének az aránya átlagos tengervíz összetétel esetén (Riley és Chester, 1971). Az OM mennyiségét az OC koncentrációja alapján számoltam $k = 1.4$ konverziós tényezőt használva. A tömegmérleg készítésekor a maradék elemeket is figyelembe vettem, amelyet a nem felszínikőzet-eredetű és nem tengervíz-eredetű, INAA és PIXE módszerekkel mért elemek tömegének összegével fejeztem ki; a S-t természetesen kihagytam az összesítésből, mert szulfát aeroszolként már számoltam vele. A biomassa égetésből származó aeroszol szintén a lehetséges forrástípusok között szerepel, amelyet a finom méretfrakciójú, nem felszínikőzet-eredetű K markerrel becsültem meg az (1) számú egyenlet alapján, mert a fő marker, a levoglükozan mérését nem végeztük. A forrástípus járulékaként kis, negatív értéket kaptam a minták nagy hányadában mind a belvárosi helyszínen, mind a városi háttérhelyen. Ez gyakori eredmény az elhanyagolható füst-aktivitással rendelkező helyszíneken (Chan *et al.*, 1997). A K tehát esetünkben nem alkalmas a biomassa égetés tömegjárulékának becslésére Budapesten. Az OC és EC adatok a PM_{2.5} méretfrakcióra vonatkoztak (FH_{2.5} mintagyűjtő alapján), míg a többi összetevő a PM_{2.0} méretfrakciót jellemezte (az SFU minták alapján). Szükségessé vált tehát a PM_{2.5} méretfrakciójú OC és EC adatok átszámolása PM_{2.0} méretfrakciójú koncentrációkká. Az átszámolást a $(PM_{2.0}/PM_{10}) / (PM_{2.5}/PM_{10})$ tömegarány alapján végeztem el, ami 0.72 átlagos értékű korrekciós tényezőt eredményezett. Az eljárás során implicit módon feltételeztem, hogy az OC és a PM tömeg méreteloszlásai hasonlítanak egymásra, amit valóban alátámaszt a szűrőtartó kazettákkal (FH_{2.5} és FH₁₀ mintagyűjtők) kvarcszűrőn mért OC- és PM-összetevők PM_{2.5}/PM₁₀ koncentrációarányának egyezése. Az EC esetében 0.9 korrekciós tényezőt használtam a PM_{2.5}/PM₁₀ koncentrációk arányára támaszkodva, és tekintettel arra, hogy az EC szinte kizárólag a finom méretfrakcióban található (Offenberg és Baker, 2000). A tömegmérleg felállítását a legtöbb mért összetevővel rendelkező, a 2002. évre vonatkozó aeroszol adatbázis alapján végeztem el. Az említett, nyolc aeroszolkomponens járulékát a PM_{2.0}, PM_{10–2.0} és PM₁₀ méretfrakciójú aeroszoltömeghez a 9. táblázatban foglaltam össze. A táblázatból megállapítható, hogy a rekonstruált össztömeg eltérése a gravimetrikus tömegtől nem szignifikáns, tekintettel a számolás során felhasznált feltételek bizonytalanságára (vö.

9. táblázat: Az aeroszoltípusok (komponensek) átlagos járuléka és szórása a gravimetrikusan meghatározott tömeghez a PM2.0, PM10–2.0 és PM10 méretfrakciókban Budapest belvárosában a 2002. év tavaszán

Típus/Méretfrakció	PM2.0	PM10–2.0	PM10
Szerves anyag	43 ± 10	30 ± 6	34 ± 5
Felszínközet-anyag	14 ± 4	49 ± 5	36 ± 7
Elemi szén	21 ± 11	1.7 ± 0.8	8.1 ± 2.3
Szulfát	13 ± 6	4.4 ± 2.0	8.0 ± 3.7
Nitrát	5.8 ± 3.2	4.7 ± 2.0	5.2 ± 2.3
Ammónium	5.7 ± 3.0	0.8 ± 0.6	2.9 ± 1.8
Tengeri só	0.9 ± 0.6	2.4 ± 1.3	1.8 ± 0.9
Egyéb elemek	0.5 ± 0.2	0.6 ± 0.3	0.6 ± 0.2
Összeg	104 ± 15	94 ± 8	96 ± 6

OM/OC konverziós tényező ajánlott értékeivel). A finom méretfrakcióban a széntartalmú aeroszol típusok a meghatározó komponensek, amelyek közösen és átlagosan 64%-át alkotják az aeroszol tömegének. A durva méretfrakcióban a földkéreg eredetű aeroszol, illetve a szerves aeroszol a domináns komponensek: járulékuk rendre mintegy 50%, illetve 30%. A PM10 méretfrakcióban körülbelül azonos mennyiségben van jelen a földkéreg eredetű aeroszol és a szerves aeroszol, amelyek igen jelentős része a közúti gépjárműközlekedéshez kapcsolódó égési és kopási emissziós forrásból származik, illetve reszuszpenzióval kerül a levegőbe (lásd a 4.4.1 fejezetet).

A Budapest belvárosára vonatkozó légköri aeroszol koncentrációkat és az aeroszol tömegmérés eredményeit összehasonlítottam az Európai Aeroszol Fenomenológia (EAF) tanulmányba (Putaud *et al.*, 2004; Van Dingenen *et al.*, 2004) bevont európai nagyvárosok hasonló helyszíneinek (kerbside) tipikus értékeivel. A tanulmány PM10 méretfrakciójú aeroszoltömeg éves átlagos koncentrációként 20–40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ intervallumot közölt a városokra vonatkozóan, míg a közúti közlekedéssel erősen befolyásolt városi helyszíneken a tömegkoncentrációt 30 és 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ közötti értékkel fejezték ki. A 2002. év tavaszán Budapesten a PM10 méretfrakciójú aeroszoltömeg medián koncentrációja 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ volt, ami a tanulmány által megadott tartomány felső határánál helyezkedik el. Az aeroszol tömegmérésre vonatkozó összehasonlító adatokat a 10. táblázatban foglaltam össze. A táblázatból kiderül, hogy az első három komponens sorrendje gyakorlatilag megegyezik mindegyik méretfrakcióban. A földkéreg eredetű aeroszol és a szerves aeroszol azonban lényegesen nagyobb járulékot képvisel Budapesten, mint az EAF tanulmány átlaga. Az utóbbi adatsorban jelentős hányadot azonosítatlan eredetűnek minősítettek a szerkesztők; ezen ismeretlen járulék pontosítása később tovább finomíthatja az összehasonlítást. Az érintett európai városok PM2.5/PM10 tömegaránya 0.57-től 0.85-ig változott; a legkisebb

10. táblázat: Az aeroszol fő komponenseinek átlagos járuléka Budapest belvárosában összehasonlítva az Európai Aeroszol Fenomenológia (EAF) tanulmány (Putaud *et al.*, 2004) forgalmas városi helyszíneinek (kerbside) átlagos eredményeivel

Mérefració Típus/helyszín	Finom ^a		Durva ^b		PM10	
	EAF	Budapest	EAF	Budapest	EAF	Budapest
Szerves anyag	29	43	10	30	22	34
Földkéreg anyag	8	14	37	49	19	36
Elemi szén	17	21	7	2	13	8
Szulfát	13	13	5	4	10	8
Nitrát	11	6	8	5	10	5
Ammónium	7	6	0	1	4	3
Tengeri só	1	1	6	2	3	2
Azonosítatlan	15	–4	28	6	19	4

^a A durva méretfrakciót a PM10–2.5 reprezentálja Putaud *et al.*, (2004) adatainál, míg PM10–2.0 a Budapesti adatoknál.

^b A finom méretfrakciót a PM2.5 reprezentálja Putaud *et al.*, (2004) adatainál, míg PM2.0 a Budapesti adatoknál.

érték Barcelonára vonatkozott, és nagyságát a reszuszpendált por nagy mennyiségével magyarázták. A Rákóczi úton az F/C arány átlaga és szórása 0.53 ± 0.14 volt 2002 tavaszán, ami kívül esik az EAF intervallumon. Ebből a szempontból Budapest belvárosát meglehetősen porosnak kell tekintenünk a fejlettebb infrastruktúrájú városokhoz viszonyítva, ami egyben azt is jelenti, hogy az (aeroszol) levegőminőség javításának komoly tartalékai vannak.

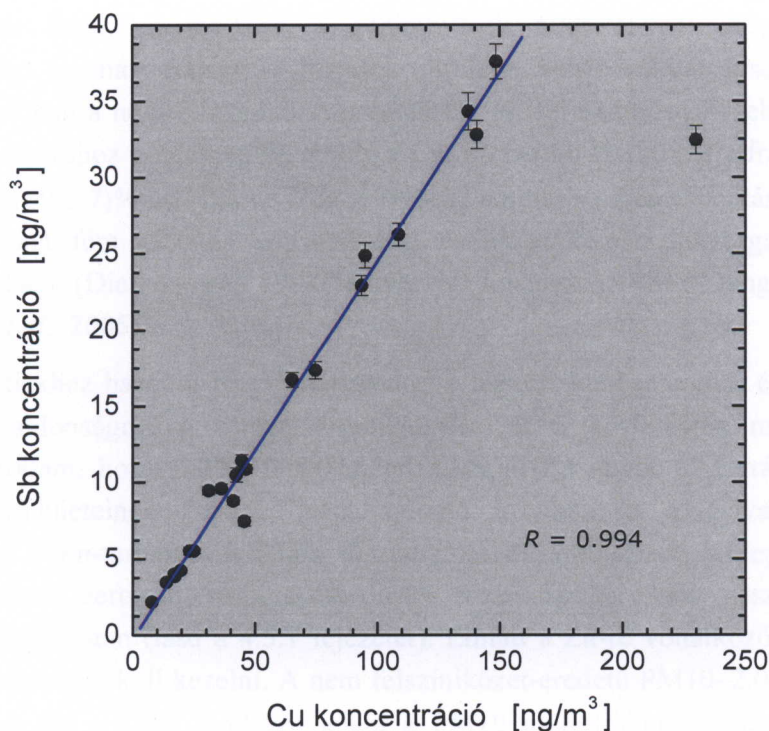
4.4 További aeroszolkomponensek járuléka és tulajdonságai

A 4.3 fejezetben tárgyalt, fő aeroszoltípusokat további, kiegészítő vagy az előzőeket részben átfedő, az aeroszol-összetevők más szempontok szerint kialakított csoportjával pontosíthatók. Az új komponensek nem minden esetben és nem feltétlenül jelentenek lényeges járulékot az aeroszol tömegmértékben, de fontosak lehetnek éghajlati, környezeti és egészségügyi hatásaik, illetve keletkezési vagy légköri átalakulási folyamatokban betöltött szerepük miatt. Az alábbiakban néhány ilyen aeroszolkomponenssel foglalkozom.

4.4.1 Közúti gépjárművek aeroszol emissziós termékei

A közúti gépjárművek mind közvetlenül (a fosszilis üzemanyag tökéletlen égetésével, és a mozgó alkatrészek kopásával), mind közvetve (a gáznemű emissziós termékek légköri kémiai reakcióit követő fázisváltással) eredményeznek aeroszol részecskéket (Colville *et al.*, 2001). A fő emissziós termék a kipufogógázban a korom és a szerves aeroszol (Fraser *et al.*, 1999; Ruellan és Cachier, 2002). A szulfát és nitrát aeroszokok emissziója szintén jelentős (elérheti a néhány %-ot); a többi elem tömeghányada általában 1%-nál jóval kisebb (US EPA, 1997, 2004; Kristensson *et al.*, 2004). Az emissziós termékek relatív mennyiségét az üzemanyag típusa és pontos összetétele (adalékokat is beleértve), az égés feltételei (a motor típusa, műszaki állapota és üzemi körülményei), továbbá a kipufogógázok utókezelése is befolyásolják. A modern közúti gépjárművek fejlett gépészeti és elektronikai megoldásainak, a kipufogógázok hármashatású katalizátorral történő átalakításának, a gázolaj kéntelenítésének, illetve a hamarosan bevezetendő részecskeszűrőknek hatására a nem kipufogógáz-jellegű aeroszol emissziós termékek jelentősége az elmúlt években folyamatosan növekedett, és várhatóan továbbra is nőni fog mind a gépjárműforgalom teljes emisszióját, mind az általános városi antropogén emissziót tekintve.

A budapesti városi aeroszol kémiai összetétele és időtrendje tanulmányozásakor azt tapasztaltam (lásd a 4.2.1 és 4.7.2 fejezeteket), hogy a Cu és Sb, illetve a Zn medián légköri koncentrációja és medián dúsulási tényezője jelentősen megnőtt a belvárosában 1996 és 2002 között. A 2002. év tavaszára vonatkozó koncentrációkat korrelációs analízissel megvizsgáltam, és megállapítottam, hogy a PM_{10-2.0} méretfrakcióban az említett elemek (továbbá a Ca és Ba) emissziós forrástípusa közös. A Cu és Sb koncentrációk közötti korrelációs kapcsolatot a 13. ábrán mutatom be. Mindkét elem korrelált a geogén elemekkel (lásd a 11. táblázatban a Sc-ot mint példát) és az aeroszoltömeggel is, de mégsem származhatnak felszíni kőzetből, mert dúsulási tényezőjük nagy: rendre 76 és 5100. Emissziós forrásukhoz tehát a felszíni por diszperziója és reszuszpenziója csak társult járulék. A Cu és Sb elemek átlagos F/C koncentrációaránya és szórása rendre 0.45 ± 0.14 és 0.52 ± 0.18 értékű, ami azt jelenti,



13. ábra: A Cu és Sb léghőri koncentrációk kapcsolata a PM10–2.0 méretfrakcióban Budapest belvárosában 2002. év tavaszán. R a korrelációs együttható.

hogy főleg aprítással vagy mechanikus folyamatok eredményeként kerülnek a levegőbe. A Cu kapcsolódó tömeg méreteloszlásának kiértékelésével megállapítottam, hogy tömegkoncentrációja átlagosan 85%-ban a durva módusban található (lásd a 4.5.2 fejezetet), ami szintén megerősíti a forrástípusra vonatkozó elképzelésemet. A Cu, illetve Sb átlagos koncentrációja a PM10–2.0 méretfrakcióban 35-ször, illetve 50-szer nagyobb a belvárosban, mint a városi háttérhelyen, és ráadásul növekedett az elmúlt években (vö. 4.2.1 fejezettel). Mindez azt mutatja, hogy a fémek fő forrása a városban található, és nem kívülről kerülnek a város levegőjébe. A jelentős napszakos változékonyságból (lásd a 4.7.1 fejezetet) arra következtettem továbbá, hogy emissziós forrásuk elsősorban nappali tevékenységhez kapcsolódik. A Cu/Sb koncentrációarány átlaga és szórása 4.6 ± 1.0 volt a PM10–2.0 méretfrakcióban nappal. A koncentrációk arányának feltehetően jellemzőnek kell lenni, mert az átlagos felszíni kőzet (Mason és Moore, 1982) esetében számított arány 275, tehát két nagyságrenddel nagyobb. Az arány hibahatáron belül megegyezik más városokban mért koncentrációarányával (pl. Kölnben a durva aeroszol részecskékre 4.9 ± 1.7 arányt kaptak, Weckwerth, 2001, vagy Stechmann és Dannecker, 1990; Sternbeck *et al.*, 2002), tehát az emissziójuk a városokban végzett általános tevékenységgel függ össze. Különböző, azbesztmentes fékbetétek közvetlen mérésével kapott átlagos Cu/Sb arány (szignatúra) 4.6 ± 1.2 (Garg *et al.*, 2000). Mindezek alapján egyértelműen kijelenthetem, hogy a léghőri PM10–2.0 méretfrakciójú aeroszol Cu- és Sb-

tartalmának döntő mennyisége a gépjárművek fékbetéteinek kopásából származik Budapesten, és más emissziós források járuléka ennél sokkal kisebb. A PM10–2.0 méretfrakcióban a nem felszínközet-eredetű Cu és Sb mennyiségét tehát a fékbetétkopás emissziós forráshoz rendelhetjük, amely a Cu, illetve Sb PM10 méretfrakciójú tömegének átlagosan $(69 \pm 7)\%$ -át, illetve $(66 \pm 9)\%$ -át emittálja. Megállapításaim összhangban vannak a két fém globális emissziójával és biogeokémiai körforgásával kapcsolatos ismereteinkkel (Dietl *et al.*, 1997; Boyle és Jonasson, 1984; Dongarrà *et al.*, 2003; Krachler *et al.*, 2005).

A fentiekhez hasonló megfontolásokkal a légköri koncentrációk és további alapvető aeroszoltulajdonságok, a tömeg méreteloszlás és a korrelációs mátrix segítségével megállapítottam, hogy a PM10–2.0 méretfrakciójú Zn egyik fő forrása a gépjárművek gumi futófelületeinek kopása. Nem zárható azonban ki a galvanizált fémtárgyak korróziója, a Zn-tartalmú festékek diszperziója és a felszínre kiülepedett Zn-tartalmú finom méretű aeroszol részecskék durva részecskékkel való asszociációját követő reszuszpenziója sem (lásd a 4.5.1 fejezetet). Emiatt a Zn-re vonatkozó következtetéseket felső közelítésként kell kezelni. A nem felszínközet-eredetű PM10–2.0 méretfrakciójú Zn mennyisége $(67 \pm 12)\%$ járulékot jelent a PM10 méretfrakcióban mért Zn tömegéhez. Feltételeztem továbbá, hogy a gumikopás során keletkezett aeroszol részecskék kémiai összetétele megegyezik a gumi tömbösszetételével (amely mintegy 2% Zn-et és 58% szerves vegyületet tartalmaz; Hildemann *et al.*, 1991; Rogge *et al.*, 1993a; Legret és Pagotto, 1999), és így megbecsültem a gumikopásból származó aeroszol járulékát az aeroszoltömeghez. Az átlagos járulék a PM10 méretfrakcióban a tömeg esetében $(5.6 \pm 2.7)\%$, illetve a szerves aeroszol tekintetében $(15 \pm 6)\%$. Minkét érték jól

11. táblázat: Néhány, közúti gépjárművek által emittált aeroszol-összetevő korrelációs (*R*) mátrixa a PM10–2.0 méretfrakcióban (felső diagonális háromszög), valamint a PM2.0 méretfrakcióban (alsó diagonális háromszög) Budapest belvárosára vonatkozóan 2002. év tavaszán. A Sc együtthatóit a felszíni por reszuszpenziója hatásának szemléltetése és összehasonlítás céljából tüntettem fel.

Ca	Sc	Cr	Cu	Zn	Sb	Ba
Ca	0.913	0.885	0.908	0.646	0.901	0.948
	Sc	0.755	0.745	0.580	0.751	0.830
BC		Cr	0.897	0.616	0.881	0.883
–0.050	S		Cu	0.689	0.994	0.984
0.895	0.047	Ca		Zn	0.575	0.635
0.970	–0.135	0.877	Fe		Sb	0.980
0.203	0.777	0.235	0.106	As		Ba
0.842	–0.208	0.679	0.919	–0.006	Ba	
0.605	0.318	0.665	0.546	0.581	0.341	Pb
BC	S	Ca	Fe	As	Ba	Pb

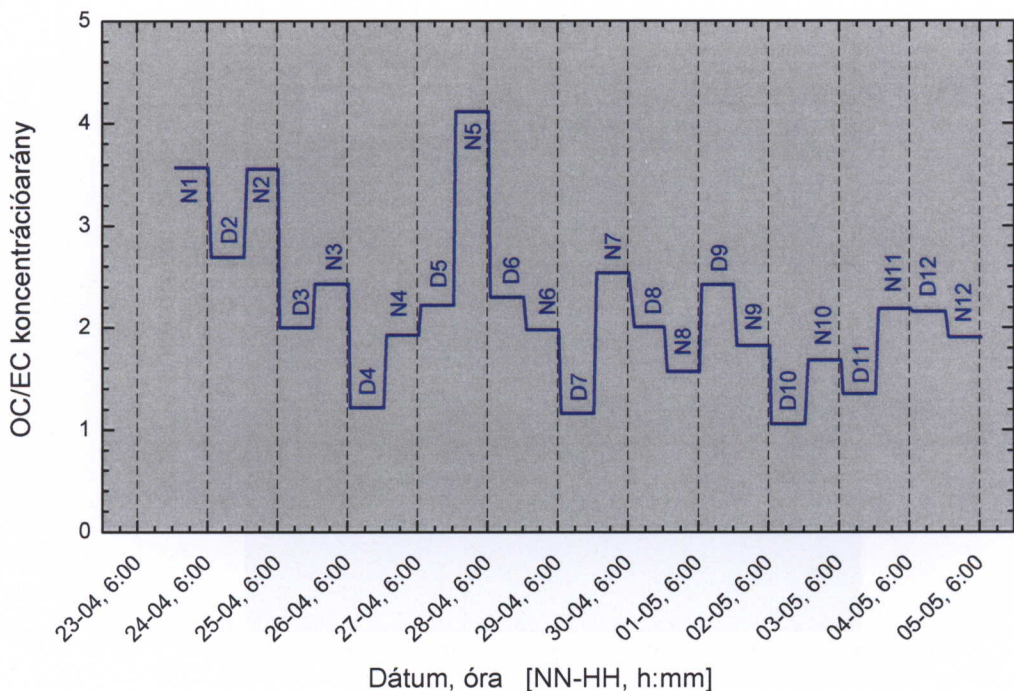
összemérhető más módszerekkel és modellel végzett tanulmányok eredményével (Rogge *et al.*, 1993a; Kupiainen *et al.*, 2005; illetve Puxbaum *et al.*, 2005); de az általunk kapott tömegjárulék valamivel nagyobb a közölt értékeknél (rendre 1.6–3.5%, 1.5–5%, illetve 12%). Ennek egyszerű magyarázata lehet a Budapesten tapasztalt, (a tanulmányozott városokhoz vagy a tesztberendezéshez viszonyítva) bizonyára rosszabb állapotú úttest. A korrelációs analízis alapján a PM2.0 méretfrakciójú Ca, Cr, Fe, Mo és Ba elemek koncentrációja szintén a közúti gépjárműforgalomhoz kapcsolódik. Ezen fémek valószínűleg a kenőolajok és más műszaki folyadékok adalékanyagai, vagy mint kopástermékek felgyülemlenek az említett folyadékokban, és onnét kerülnek a levegőbe (Pacyna 1986; Pakkannen *et al.*, 2001, 2003).

4.4.2 Másodlagos szerves aeroszol

A másodlagos aeroszol jelenléte az elővegyületekből a levegőben végbemenő kémiai reakciókhoz, majd gáz-aeroszol fázisváltáshoz kapcsolódó képződési folyamatokra utal. Az ilyen típusú aeroszol-összetevők koncentrációjának csökkentése teljesen más hozzáállást igényel, mint az elsődleges összetevőké. A szervesetlen másodlagos összetevőkre vonatkozó ismereteink viszonylag részletesek, míg a másodlagos szerves vegyületekről és képződésükről keveset tudunk nemzetközileg is. Az analitikai eredményeket ebből a szempontból kiértékelve új ismereteket szereztem és fogalmaztam meg ezen a területen. A másodlagos szerves szén (OC_{SEC} , secondary OC) mennyiségét az EC mint az elsődleges emisszió markere segítségével határoztam meg a következő összefüggés alapján:

$$OC_{SEC} = OC_{PM2.5} - \left(\frac{OC}{EC} \right)_{PRIM} \cdot EC \quad (16)$$

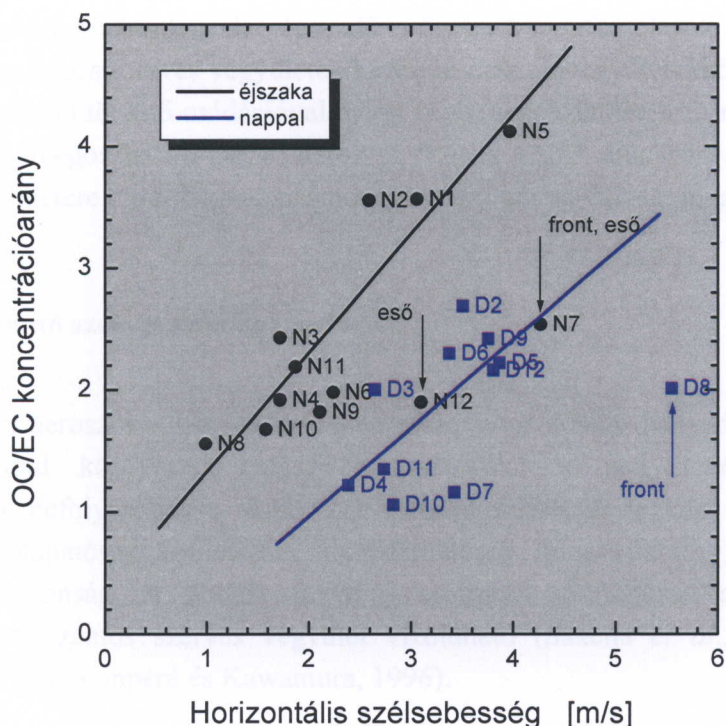
A módszer érvényességéhez a következő feltételezzük, hogy az elsődleges OC és EC azonos forrásból származnak, és ezért $(OC/EC)_{PRIM}$ koncentrációarányuk állandó. A feltétel a PM2.5 méretfrakcióban teljesülhet, mert a durva frakciójú OC sokféle emissziós forrásból származhat (a pollenektől és spóráktól a növényi törmeléken keresztül a gépjárművek gumijának kopásáig, stb.), amelyek nem egyeznek meg az EC emissziós forrásával (Turpin és Huntzicker, 1995). A modell hátránya, hogy az $(OC/EC)_{PRIM}$ arány szigorúan véve nem állandó, hanem változik emissziós forrásonként (pl. gépjárművek, háztartási fűtés vagy tüzelés). Emiatt a mikrometeorológia és az emissziós források intenzitásának időbeni változása is befolyásolhatja az arány aktuális értékét. Kedvező körülmények esetén azonban – különösen városi környezetben, amikor valamelyik elsődleges emissziós forrástípus dominál (közel van a mintavételhez) –, a feltételek teljesülnek, sőt bizonyos időszakokban csak az elsődleges emisszió érezteti hatását. Ilyenkor a mért OC/EC arány az elsődleges forrást reprezentálja. Néhány vizsgálatban a



14. ábra: Az OC/EC koncentrációarány változása Budapest belvárosában a 2002. évben. D: nappal, N: éjszaka.

legkisebb mért értéket tekintették egyenlőnek az elsődleges aránnyal (Castro *et al.*, 1999); más munkákban a levegőkémiai mutatók alapján választottak ki olyan, rövidebb időszakokat, amikor a másodlagos aeroszol képződés nyilvánvalóan elhanyagolható volt (Strader *et al.*, 1999). A becslések 1.1 és 1.9 közötti arányokat eredményeztek. Megjegyzem, hogy a dízelüzemű gépjárművek kipufogógázában OC/EC = 1.1 értéket mértek (Kleeman *et al.*, 2000).

Budapest belvárosában az OC/EC arányok 1.06 és 4.12 között változtak a 2002. év tavaszán; átlaga és szórása 2.2 ± 0.7 értékű volt. Az $(OC/EC)_{PRIM}$ arány meghatározásához megvizsgáltam az OC/EC arány időváltozékonyságát, valamint tanulmányoztam az arány kapcsolatát mikrometeorológiai paraméterekkel és levegőkémiai állapotjelzőkkel. Az OC/EC arány időváltozékonyságát a 14. ábrán mutatom be. (Az ábrán és az időváltozást szemléltető következő árbákon is az N napot, a H hónapot, a h órát, az m pedig percet jelöl.) Azt tapasztaltam, hogy a D4, D7, D10 és D11 nappali időszakok (április 26., 29., május 2. és 3.), arányai voltak a legkisebbek, és ráadásul ezen napszakokban a horizontális szélesebbesség is a legkisebb volt, ami a transzportált szerves aeroszol hányadát korlátozta, valamint a szulfát aeroszol mint a nagyhatótávolságú transzportfolyamatok markere (a SO₂ oxidációja szulfát aeroszollá lassú folyamat) szintén a legkisebb koncentrációban volt jelen. Mindez azt mutatja, hogy a távolabbról érkező szerves aeroszol hatása a legkisebb volt ezen időszakokban. Az OC/EC arány korrelációs ábráját a horizontális szélesebbességgel a 15. ábrán szemléltetem, amelyen jól látszik a négy időszak elkülönülése



15. ábra: Az OC/EC koncentrációarány kapcsolata a horizontális szélességgel Budapest belvárosában 2002. év tavaszán. D: nappal, N: éjszaka.

a többi adattól. Megállapítottam, hogy az OC/EC arányhoz az említett időszakokban a legnagyobb EC koncentrációk tartoztak, ami a helyi emissziós források (főleg a gépjárműforgalom) jelentős intenzitására utal. Az OC/EC arány és a PM_{2.5} méretfrakciójú EC koncentráció korrelációs együtthatója $R = -0.78$. Megfigyeltem továbbá, hogy ezen időszakokban az O₃ koncentrációja a legkisebb volt az egész kampány során, ami a mérsékelt (helyi) fotokémiai aktivitás jele. Összegezve megállapítottam, hogy a felsorolt időszakok a legalkalmasabbak arra, hogy az (OC/EC)_{PRIM} arányt reprezentálják, mert a helyi és a transzportált másodlagos szerves aeroszol koncentrációja a legkisebb (elhanyagolható) az elsődleges források járulékához viszonyítva, és az elsődleges emissziós források viszonylag intenzívek voltak. A négy nappali időszak arányának átlagával becsültem meg tehát a keresett mennyiséget: $(OC/EC)_{PRIM} = 1.20 \pm 0.12$, és ezt használtam a további számolásokban. Megjegyzem, hogy az arány csak a nappali mintákra alkalmazható, mert az alacsonyabb éjszakai középhőmérsékletek miatt a szemi-illékony szerves vegyületek megoszlása a gáz és aeroszol fázisok között lényegesen eltérő éjszaka, mint nappal (Griffin *et al.*, 2002). A markermodell alapján a másodlagos szerves aeroszol járuléka a nappali időszakokban 1 és 55% között változott, amelynek átlaga és szórása $(37 \pm 18)\%$ volt. Mindez azt jelenti, hogy általában az elsődleges szerves aeroszol koncentrációja dominál Budapest belvárosában forgalmas utakhoz közel, de néhány (fotokémiai) időszakban a másodlagos szerves aeroszol mennyisége meghaladja a közvetlenül kibocsátott szerves vegyületek koncentrációját. A másodlagos szerves aeroszol

és a légköri gázok közötti korrelációs analízis és egyéb megfontolások arra utalnak, hogy a kondenzációra képes szerves vegyületek képződése az elővegyületekből elsősorban az O₃-nal és OH-gyökkel történő oxidációval megy végbe valószínűleg a forrástól távolabb, és a szerves gőzök megoszlása a gáz és aeroszol fázisok között általában a meglévő aeroszol részecskék felületére történő kondenzációval és párolgással valósul meg.

4.4.3 Vízoldható szerves szén és specieszek

A légköri aeroszol egyik legfontosabb része a vízoldható hányad, mert ennek mind éghajlati, mind környezeti hatásai kiemelkedők. A nedvesedési (higroszkópos) tulajdonságok befolyásolják a részecskék méreteloszlását és légköri tartózkodási idejét, illetve a vízoldhatóság a biológiai hozzáférhetőség (bioavailability) szempontjából is lényeges tulajdonság. A poláris funkciós csoportok (különösen a karboxil-csoport) jelenléte miatt számos szerves vegyület vízoldható (Saxena *et al.*, 1995; Saxena és Hildemann, 1996; Sempéré és Kawamura, 1996).

Az aeroszol WSOC tartalmát a 2002. év tavaszán HiVol kvarcszűrőkön gyűjtött aeroszol minták vizes extrakciójával és TOC analízissel határoztuk meg. Megállapítottam, hogy az első szűrőkön mért WSOC koncentráció 1.2 és 4.2 µg/m³ között változott a PM_{2.5} méretfrakcióban; az adatsor mediánja 2.3 µg/m³ volt. A vízoldható szerves szén az összes szerves szén tömegének 20–50%-át alkotta, átlaga és szórása pedig (36 ± 8)% volt. A nappali és éjszakai időszakok között nem találtam szignifikáns különbséget. Ez az érték sokkal kisebb, mint a vidéki/kontinentális háttérhelyre (K-pusztá: (61 ± 9)%), vagy a biomassza égetés környezetére vonatkozó tipikus adat (SAFARI2000: (70 ± 8)%). A hátsó szűrők WSOC tartalmát megmérve azt tapasztaltam, hogy ezek is jelentős mennyiséget tartalmaztak; a WSOC koncentráció 0.42–0.85 µg/m³ között változott, a mediánja pedig 0.60 µg/m³ volt. A mintagyűjtési művi effektusokkal történő összehasonlítás érdekes következtetésre vezetett. A hátsó/első szűrőn mért koncentrációk arányának átlagértéke és szórása a PM_{2.5} méretfrakciójú OC esetében (17 ± 4)% volt, míg a WSOC esetében jelentősen és rendszeresen nagyobb értéket kaptam; az átlagos arány és szórás (28 ± 7)% volt. Ha feltételezzük, hogy városi környezetben az adszorptív (pozitív) mintagyűjtési művi effektus a meghatározó (lásd a 4.1.1 fejezetet), akkor ez a különbség azt jelzi, hogy a szemi-illékony szerves vegyületek jobban oldódnak vízben (vagyis több poláris funkciós csoportot tartalmaznak, esetleg jobban oxidált állapotúak), mint az általános OC-nek megfelelő vegyületek.

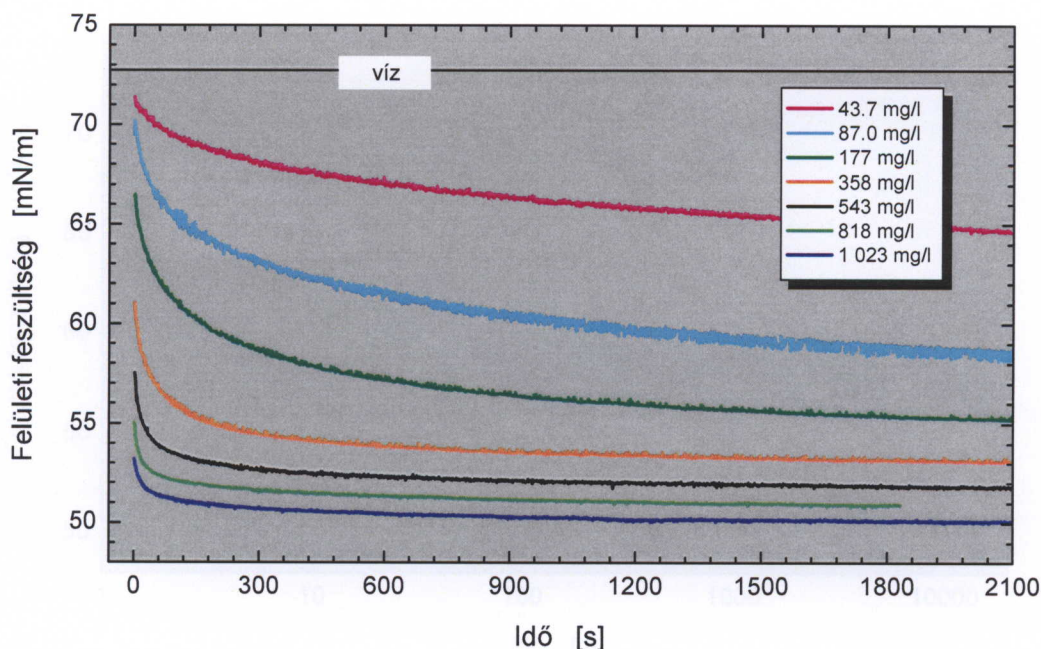
Az 1999. évben Budapest négy helyén gyűjtött aeroszol minták alapján megállapítottam, hogy a PM_{2.0} méretfrakciójú WSOC átlagos járuléka az OC tömegéhez 20, 27, 34 és 49% volt az Alagút, Széna tér, Lágymányos Telephely és KFKI Telephely sorrendben, vagyis növekvő tendenciát mutatott a belvárosból kifelé haladva, azaz a fő emissziós forrástól távolodva. Mindez arra utal, hogy a WSOC jelentős része a levegőben

keletkezik fotokémiai oxidációs folyamatokban, és a folyamatokhoz szükséges idő jól észlelhető.

Az arzén biológiai hozzáférhetőségét az SFU mintagyűjtővel polikarbonát szűrőkön felfogott aeroszolminták vizsgálatával határoztam meg INAA és HG-AFS módszerekkel. Összefüggést találtam az arzén vízoldhatósága és az aeroszol részecskék mérete között. A PM₁₀-2.0 méretfrakcióban a teljes As-mennyiség 12%-a, míg PM_{2.0} méretfrakcióban az 50%-a volt vízoldható. A foszfát-extráció mindkét méretfrakcióban mintegy 10%-os hányadot eredményezett. A maradék 78%-ot, illetve 40%-ot a PM₁₀-2.0, illetve PM_{2.0} méretfrakciókban a biológiailag nehezen hozzáférhető (refractory) kémiai formák alkotják. Az arzén környezeti hatásaiért tehát elsősorban a finom méretű aeroszolban található As-vegyületek felelősek. A vízoldható As-mennyiség kémiai formáinak HPLC módszerrel történő elválasztása alapján megállapítottam továbbá, hogy Budapest belvárosában gyakorlatilag csak az As(V) oxidációs állapot található a levegőben; az As(III), MMA és DMA specieszek koncentrációja kivétel nélkül a kimutatási szint alatt volt.

4.4.4 Légtörli humusszerű anyag

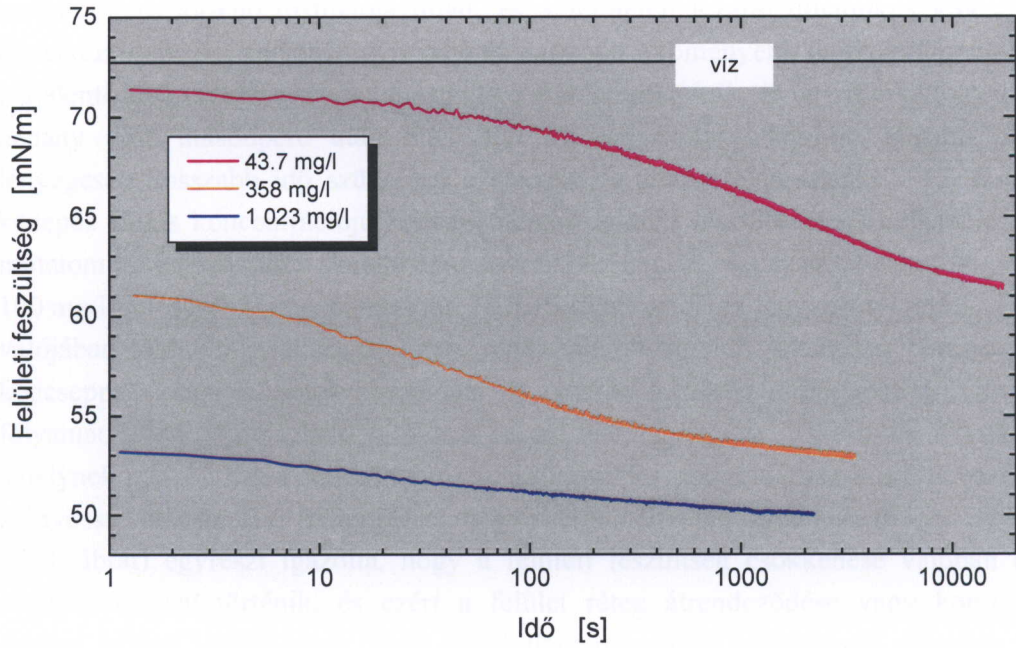
A légtörli humusszerű anyagot a Budapest belvárosában 2002. év tavaszán gyűjtött PM_{2.5} méretfrakciójú HiVol aeroszol mintákból izoláltuk (lásd a 2.3.4 fejezetet). Az izolált HULIS-mintákat egyesítettük, majd három részre osztottuk a fő, elemi összetétel, a felületi feszültség és a higroszkopicitás tanulmányozása céljából. Az egyik alikvót HULIS-minta széntartalmát TOC módszerrel mértük meg, majd ívégetéssel összekapcsolt gázkromatográfiás módszerrel meghatároztuk a fő alkotóként jelenlévő elemek, a C, H, N és S mennyiségét. Az eredeti szűrőcikkelyek analízisével megmértük az aeroszol OC és WSOC koncentrációját is, majd a HULIS széntartalmát összehasonlítottam ezekkel az adatokkal. Az eredményekből megállapítható, hogy a budapesti városi aeroszol OC-tartalmának 17%-át, míg a vízoldható szerves szén 54%-át átlagosan HULIS képezi. Az értékek beletartoznak az eddig megjelent (Zappoli *et al.*, 1999; Facchini *et al.*, 1999; Krivácsy *et al.*, 2001; Decesari *et al.*, 2001; Mayol-Bracero *et al.*, 2002; Duarte *et al.*, 2005) és legkülönbözőbb környezetekre vonatkozó járulékok viszonylag széles tartományába. A széles intervallum azt sejteti, hogy a HULIS nem feltétlenül közös keletkezési mechanizmussal jön létre ezekben a környezetekben és különböző évszakokban, vagy a forrástípusai nem azonos intenzitásúak, és ezért különböző OC- és WSOC-járulékok alakulnak ki az adott helyszíneken. A $Z > 11$ rendszámú elemek mellékkomponens nagyságrendű koncentrációját ICP-MS módszerrel kizártuk, így a minta tömegének és a mért H, C és N össztömegének különbségét az oxigénhoz rendeltem. (A kén koncentrációja a HULIS-mintában a kimutatási szintnél kisebb volt). Az oxigén közvetlen mérése a mintából készített preparátumban jelenleg folyamatban van ionnyaláb-analitikai módszerekkel. Az eredményeket kiértékelve a HULIS kémiai összetételét a C: H: N: O = 22: 32: 1: 1.8 mólarányokkal fejezhettem ki. A H/C = 1.5 mólarány a



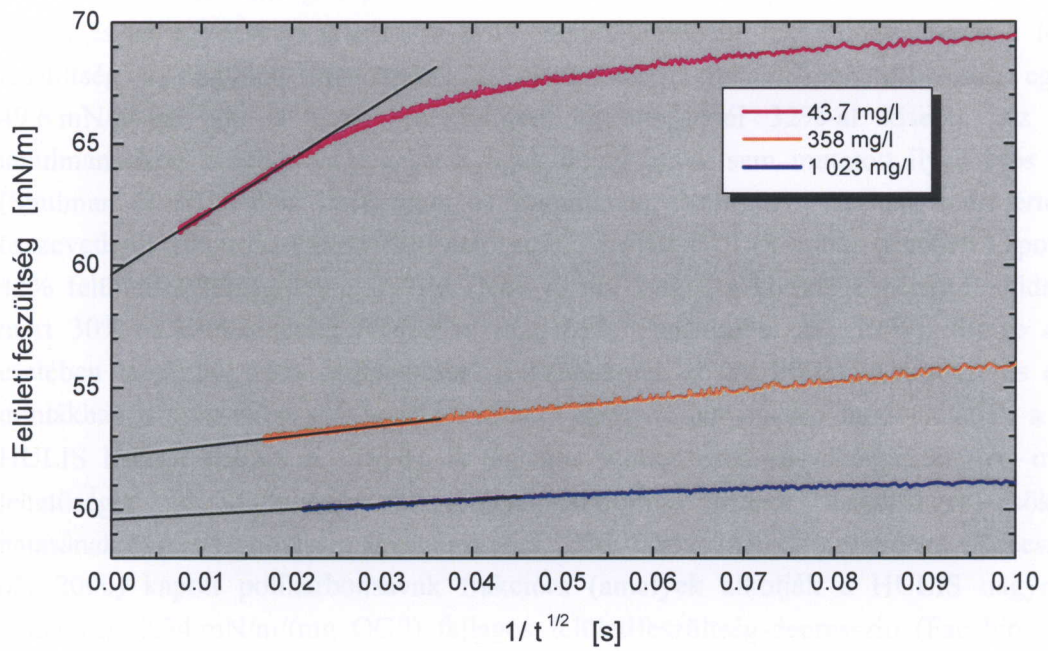
16. ábra: Különböző koncentrációjú légköri humusszerű anyag vizes oldata felületi feszültségének relaxációs görbéje

telítetlen szerves vegyületekre utal, míg az $O/C = 0.47$ érték az oxigéntartalmú funkciócsoportok jelenlétét mutatja. Az egységnyi széntartalomra jutó szerves tömeg ismerete a szerves aeroszolnak OC mennyiségén alapuló minősítése miatt fontos, mert az OM/OC koncentrációarányt konverziós számításokban használjuk. Városi, oxidatív levegőben különböző közvetett becslések 1.4–1.6 közötti értéket valószínűsítettek (Turpin *et al.*, 2000; Turpin és Lim, 2001). Közvetlen mérésekkel megállapítottam, hogy a HULIS esetében, amely a szerves aeroszol jelentős hányadát alkotja, ez a konverziós tényező $(OM/OC)_{HULIS} = 1.8$ értékű. Az alifás és aromás szénhidrogének mintegy 100 : 4 arányban vannak jelen a HULIS-ban az NMR-spektrometria alapján.

A HULIS-minta egy másik alikvótjából vizes törzsoldatot készítettünk, amelynek szintén megmértük a széntartalmát TOC módszerrel. Az oldat OC koncentrációja 565 mg/l volt, ami a fenti elemi összetételt tekintve 1 023 mg/l koncentrációjú HULIS-oldatnak felelt meg. Becslésem szerint az oldat koncentrációja nagyságrendileg összemérhető a felhőcsepp kialakulásakor tipikus koncentrációkkal, illetve valamivel kisebb a HULIS telített oldatának koncentrációjánál. A törzsoldatból fokozatos hígítással oldatsort készítettünk, amely a következő hígítási faktoroknak felelt meg: 1.000, 1.250, 1.884, 2.858, 5.781, 11.75 és 23.39. A különböző koncentrációjú HULIS-oldatok felületi feszültségét PDSM módszerrel tanulmányoztuk. A frissen kialakított oldatcsepp felületi feszültségének relaxációs görbéjét a 16. ábrán tüntettem fel. Látható, hogy az oldat felületi feszültsége a tiszta víz viszonylag nagy értékéről csökken a várakozásnak megfelelően, és egy stacionáris értékhez tart a felületaktív anyagoknak az oldatfázisból a víz-levegő



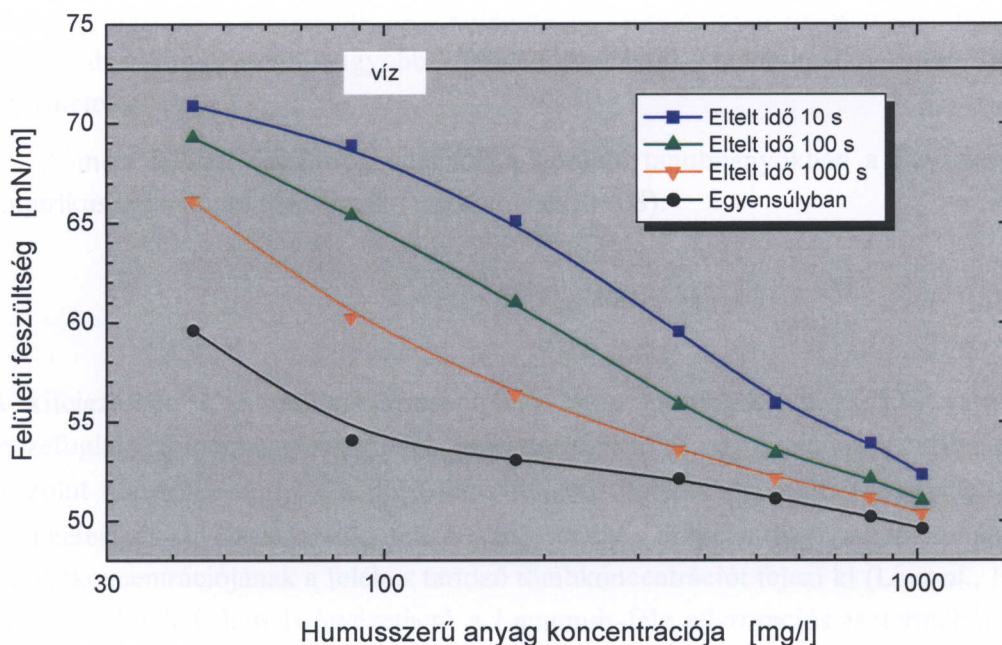
17. ábra: Különböző koncentrációjú légköri humusszerű anyag vizes oldata felületi feszültségének relaxációs görbéje logaritmikus időskálájú abszcisszán



18. ábra: Különböző koncentrációjú légköri humusszerű anyag vizes oldatai egyensúlyi felületi feszültségének meghatározása

határfelületre történő diffúziója miatt, és a felületen lezajló dinamikus kölcsönhatások következtében. A csökkenés gyorsabb és nagyobb a töményebb oldatoknál, amelyeknél a legjelentősebb változás néhány másodperc alatt megtörténik, és úgy tűnik, hogy a rendszer néhány száz másodperc után már eléri az egyensúlyi állapotot. Hígabb oldatoknál lényegesen hosszabb idő szükséges a stacionális állapot eléréséhez. A 17. ábrán nagy, közepes és kis koncentrációjú HULIS-oldatok felületi feszültségének relaxációs görbéjét mutatom be logaritmikus skálájú abszcisszán. Az ábrával azt szemléltetem, hogy mintegy 100 mg/l-nél kisebb koncentrációjú HULIS-oldatoknál az egyensúlyi érték eléréséhez valójában több óra szükséges. Ezen, rendkívül hosszú idő jelentősen befolyásolhatja a ködcseppek keletkezésének kinetikáját. A relaxációs görbe időfüggése diffúzióvezérelt-folyamat esetén kifejezhető a Ward-Tordai-féle egyenlettel (Ward és Tordai, 1946), amelynek nagyon nagy időkhöz tartozó aszimptotikus megoldásaként a felületi feszültség arányossá válik az $1/\sqrt{t}$ kifejezéssel. Mérési eredményeink ilyen jellegű kiértékelése (lásd a 18. ábrát) egyrészt igazolta, hogy a felületi feszültség csökkenése valóban diffúziós mechanizmussal történik, és ezért a felület réteg átrendeződése vagy konformációja, esetleg felületi vékonyréteg (film) kialakulása nem tűnik jelentősnek, másrészt lehetővé tette az egyensúlyi felületi feszültség értékének egzakt és pontos meghatározását. Ez utóbbi menetét szintén a 18. ábrán szemléltettem. A nagyobb koncentrációjú oldat görbéjének vizsgálata egyébként azt is mutatja, hogy szigorúan véve ennél az oldatnál sem alakult ki az egyensúlyi állapot a látszólag elegendő, néhány száz másodperc alatt, hanem még a későbbiekben is jelentős csökkenés valósult meg.

A felületi feszültség kapcsolatát az oldat koncentrációjával különböző eltelt idők esetén és az egyensúlyi állapotban a 19. ábrán tüntettem fel. Látható, hogy a felületi feszültség a nagyobb koncentrációjú oldatoknál nagymértékben csökkent, egészen 49.6 mN/m-ig, ami a tiszta víz felületi feszültségénél 32%-al kisebb. Az eddig tanulmányozott modell- vagy tesztanyagok közül egyik sem mutatott ilyen erős hatást (Shulman *et al.*, 1996; Tuckerman és Cammenga, 2004). Az általunk mért érték jól összevethető a kontinentális/vidéki aeroszorból izolált HULIS-minta esetében kapott 25–42% felületifeszültség-depresszióval (Kiss *et al.*, 2005), a ködvíz koncentrált oldatában mért 30%-os csökkenéssel (Capel *et al.*, 1990; Facchini *et al.*, 1999), illetve esővíz esetében tapasztalt 16% csökkenéssel (Hitzenberger *et al.*, 2002). A ködvíz és esővíz mintákban a szervesetlen sók is jelen voltak, amelyek lényegesen módosíthatják a tiszta HULIS hatását (Li *et al.*, 1998). A fajlagos felületifeszültség-depresszió $((\sigma_0 - \sigma)/OC)$ lehetőséget ad különböző szervesanyag-csoportok felületi feszültséget csökkentő hatásának összehasonlítására (Facchini *et al.*, 2000). Más izolációs eljárással (Decessari *et al.*, 2000) kapott polikarbonsavak frakcióra (amelyek alkotják a HULIS nagy részét) vonatkozó 0.34 mN/m/(mg OC/l) fajlagos felületifeszültség-depresszió (Facchini *et al.*, 2000) igen jól megegyezik azonos (57 mg/l) OC koncentrációknál a mi, városi HULIS-mintánk 0.36 mN/m/(mg OC/l) értékével. Mindez azt mutatja, hogy a két izolálási protokoll hasonló anyagsoportokat eredményez ebből a szempontból.



19. ábra: A légekőri humusszerű anyag vizes oldata felületi feszültségének kapcsolata a koncentrációval különböző eltelt idők után

A nemegyensúlyi görbék alakja (különösen a 10 és 100 s időkhöz tartozók) a korábban mért összefüggésekre emlékeztet (vö. Facchini *et al.* (1999) 1. ábrával, vagy Kiss *et al.* (2005) 1. ábrával). Az egyensúlyi görbe (izoterma) azonban ezektől eltérő. Először is: a felületi feszültség csökkenése viszonylag híg oldatoknál is jelentős; 44 mg/l koncentrációjú HULIS-oldat esetében például 60 mN/m értékre, vagyis 18%-al csökkent a felületi feszültség, ehhez azonban meglehetősen hosszú időre volt szükség. Valós aeroszol részecskék hidratálódásakor a diffúzió (és ezzel együtt a jelentős csökkenés elérése is) gyorsabban végbemehet olyan aeroszol részecskék esetén, amelyek még nem képeznek homogén keveréket („fiatalnak” tekinthetők), és ahol a jobban és kevésbé hidrofíl, esetleg hidrofób területek elkülönülten léteznek a felületen. Ilyenkor a cseppképződés feltehetően a hidrofíl részen indul meg, és a felületaktív anyagok a cseppkezdemény felületén terjednek a térfogati diffúzió helyett. A felületi diffúzió sebessége nagyobb a térfogati diffúzió sebességénél, aminek köszönhetően a HULIS viszonylag kis koncentrációkban is képes befolyásolni a cseppképződést. Másodszor: a vizsgált koncentráció-tartomány alsó részében a felületi feszültség növekvő tendenciát mutat a telítéshez tartó/aszimptotikus (levelling off) jelleg helyett. Az összefüggést nem magyarázza a HULIS-ban jelenlévő, amfifil elektrolitok hígítással kiváltott disszociációs fokának esetleges változása, mert az a tapasztalt jelleggel ellentétes hatású lenne. A magyarázat valószínűleg a HULIS rendkívül komplex molekuláris összetételével, és ezen vegyületek, vegyületcsoportok vagy funkciócsoportok eltérő diffúziós, amfifil és/vagy specifikus felületaktív tulajdonságaival, valamint a közöttük lévő dinamikus kölcsönhatásokkal függ össze. Felületaktív vegyületek két csoportja elvileg okozhatja a tapasztalt viselkedést, ha (átlagos) molekulatömegük

nagyon eltérő, és a nagyobbik molekulatömegű csoport meglehetősen kis arányban van jelen, de lényegesen nagyobb felületaktivitással rendelkezik, mint a másik vegyületcsoport.

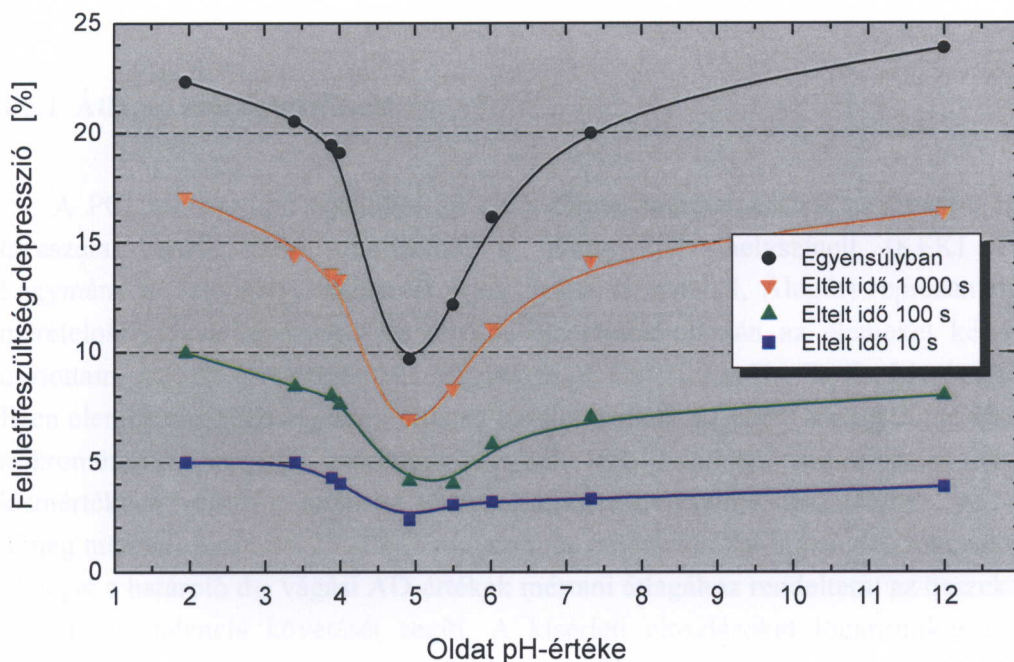
A mért felületi feszültség adatokat a korábbi tanulmányokban a Szyszkowski-féle empirikus egyenlettel illesztették (Szyszkowski, 1908):

$$\sigma = \sigma_0 - RT \Gamma_{\max} \ln\left(1 + \frac{C}{\beta}\right). \quad (17)$$

A kifejezésben C a moláris koncentráció (amit esetünkben a HULIS vagy WSOC összefoglaló tömegkoncentrációval helyettesítünk), R az általános gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, Γ_{\max} a maximális felületi többletkoncentráció (vegyületspecifikus paraméter), és β a Szyszkowski-féle állandó, amely a felületaktív anyag maximális felületi többletkoncentrációjának a feléhez tartozó tömbkoncentrációt fejezi ki (Li *et al.*, 1998). Az egyenlet elméleti úton is levezethető a Langmuir-féle adszorpciós izotermából, amelyik szigorúan véve kétkomponensű rendszerben nem ionos és nem kölcsönható adszorpciós rétegre érvényes, tehát eléggé távol esik a valós HULIS-oldattól. Ezen megjegyzés mellett, az elvégzett illesztés $\Gamma_{\max} = 1.10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, és $\beta = 0.9 \text{ mg}/\text{l}$ paramétereket eredményezett 1.4 redukált χ^2 -tel. Az adatainkból kapott Γ_{\max} kisebb, mint a vidéki/kontinentális HULIS aeroszorból izolált minták tavaszi időszakra vonatkozó $2.06 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ érték (Kiss *et al.*, 2005), vagy a ködvíz minták esetében kapott, $2.25 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ érték (Facchini *et al.*, 1999). A Szyszkowski-paraméter értéke nagyon érzékenyen, több nagyságrendet változik a szervesetlen sók jelenléte és koncentrációja következtében, ezért az eltérő mintákra számított értékeket nehéz egymáshoz viszonyítani.

A HULIS-oldat hígítása (ami a hidratált aeroszol részecske, majd csepp növekedésének felel meg) egyben megváltoztatja a rendszer bizonyos fizikokémiai tulajdonságait, például az oldat pH-értékét. E hatás tanulmányozása céljából a HULIS törzsoldat 50 μl térfogatát adtuk változó koncentrációjú sósav vagy nátrium-hidroxid oldatának 450 μl térfogatához, amivel 102 mg/l, állandó koncentrációjú HULIS-oldatokat készítettünk, majd megmértük ezek pontos pH-értékét. A felületifeszültség-depresszió kapcsolatát az oldat pH-értékével különböző időpontokban és az egyensúlyi állapotban a 20. ábrán mutatom be. Látható, hogy a depresszió növekszik az idővel, míg az előző bekezdésekben tárgyalt, egyensúlyi görbe alapján várt értéket el nem éri (természetes pH-értékű oldat esetén). Legkisebb egyensúlyi depressziót pH = 5 érték körüli oldatnál tapasztaltam, ami azonban tovább növekedett mind csökkenő, mind pedig növekvő pH-val 13–14%-kal, vagyis egészen 55 mN/m értékig. E kiegészítő változás a maximális depresszió mintegy 50%-át jelentette az adott koncentrációnál. A jelenséget részben az oldat ionerősségének növekedése okozza, ami növeli a felületi aktivitást. Mindazonáltal, a görbék alakja nem teljesen szimmetrikus a minimum körül: nagyobb depressziót tapasztaltam a savas tartományban, mint a kevésbé savas, semleges és lúgos oldalon. A nagyobb csökkenést a HULIS-ban lévő, gyenge polikarbonsavak és polihidroxi-vegyületek

(Facchini *et al.*, 2000; Decesari *et al.*, 2000) fokozatos protonálódásával magyarázom mintegy $\text{pH} = 3$ értékig, ami megnöveli a felületi aktivitást. Lúgos tartományban elviekben szintén nem zárható ki az aminok és más bázikus funkciók csoportok (Gelencsér, 2004) protonálódása, de ezek relatív mennyisége jóval kisebb a HULIS-ban, ha egyáltalán jelen vannak. A megfigyelt jelenségnek lényeges hatása lehet valós levegőkörnyezetben savas esők időszakában, amikor az esővíz pH -értéke akár kétfőre is csökkenhet, és így a HULIS felületi feszültségének szerepe a cseppképződésben még hangsúlyosabbá válik, vagy kis koncentrációban is jelentős marad.



20. ábra: A légköri humusszerű anyag okozta felületfeszültség-depresszió függése az oldat pH -értékétől különböző időpontokban

Érdeemes tudatosítani, hogy a felületi feszültség és az oldat pH -értékének hatását a víz gőznyomására (és a kritikus túltelítettségre) a higroszkopicitás (különösen az oldódás és disszociáció) hatásával együttesen kell értelmezni. Eddigi eredményeink azt bizonyították, hogy a Köhler-modellben szereplő Kelvin-hatás és Raoult-hatás nem tekinthetők függetleneknek egymástól, hanem együtt változnak. A légköri humusszerű anyag higroszkopikus tulajdonságainak tanulmányozása nemzetközi együttműködés keretében a harmadik alikvót HULIS-minta felhasználásával jelenleg folyamatban van.

4.5 Tömeg méreteloszlások

A légköri aeroszol egyik legfontosabb tulajdonsága a méreteloszlás, mert ez összefüggésben van a részecskék emissziós forrástípusával, kémiai összetételével, optikai tulajdonságaival, légköri tartózkodási idejével, átalakulási és transzportfolyamataival, száraz ülepedési sebességével, és a légzőszervi depozícióval. Kutatómunkám során egyrészt hosszabb időszakot reprezentáló, átlagos méreteloszlásokat határoztam meg és értékeltem ki, másrészt rövidebb időszakok méreteloszlásainak finomszerkezetét állapítottam meg, és kialakulásának okait vizsgáltam.

4.5.1 Átlagos méreteloszlások

A PCI mintagyűjtő adataiból 28 elem tömeg méreteloszlását határoztam meg 1999 tavaszára vonatkozóan, amelyekből a mintagyűjtés helyszíneit (KFKI Telephely, Lágymányos Telephely, Széna tér éjjel, Széna tér nappal, Alagút) reprezentáló átlagos méreteloszlásokat képeztem. Az átlagos eloszlások alapján az elemeket két csoportba osztottam. Az első csoportot a Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, Fe, Ga, Sr, Zr, Mo és Ba alkották. Ezen elemek eloszlása egyetlen módust tartalmazott, és az elemi tömeg döntő része az egy mikrométernél nagyobb mérettartományban volt található. Az eloszlás alakja csak kismértékben változott mind az elemek, mind a helyszínek tekintetében. A Fe átlagos tömeg méreteloszlásait a 21. ábrán mutatom be példaként. Az impakciós fokozatokon mért tömeget a határoló d_{50} vágási AD-értékek mértani átlagához rendeltem; az összekötő vonal csupán a tendencia követését segíti. A kísérleti eloszlásokat logaritmikusan normális eloszlásfüggvénnyel illesztettem (Whitby, 1978), amelyek alapján meghatároztam a módushoz tartozó mértani átlag aerodinamikai átmérőt, mértani szórást és koncentrációt. Az egyes elemek GMAD-értékeinek átlagát a felsorolt mintagyűjtési helyeken a 12. táblázatban foglaltam össze. Megállapítható, hogy a GMAD-értékek tipikusan 5 és 8 μm között változtak, és növekvő aeroszol koncentrációval (KFKI Telephely, Lágymányos Telephely, Széna tér éjjel, Széna tér nappal sorrendben) nagyobb értékek felé tolódtak. A tendencia az Alagútra vonatkozóan megszűnt, valószínűleg a különleges körülmények miatt. Az elemek fő forrása a földkéreg diszperziója és a felszíni por reszuszpenziója volt (amint azt a dúsulási tényezők is jelezték; vö. a 10. ábrával).

A második csoportba a S, Cl, K, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Br, Rb és Pb elemek tartoztak, amelyek néhány jellemző, átlagos tömeg méreteloszlását a 21–23. ábrákon szemléltettem. Ezen elemeknek a városi háttérhelyen vagy egymódusú eloszlásuk volt és tömegük legnagyobb része a mikrométernél kisebb tartományban helyezkedett el, vagy egyértelműen kétmódusú eloszlást mutattak. A szubmikrométer intervallumban lévő tömeg a gáz-aeroszol fázisváltással (pl. magashőmérsékletű antropogén folyamatok

12. táblázat: Az első csoport elemeinek tömeg méreteloszlásához tartozó mértani átlag aerodinamikai átmérők (GMAD-értékek) átlaga μm egységben a KFKI Telephelyen, Lágymányos Telephelyen, Széna téren éjjel, Széna téren nappal és az Alagútban PCI mintagyűjtővel mérve az 1999. év tavaszán

Helyszín/ elem	KFKI Telephely	Lágymányos Telephely	Széna tér éjjel	Széna tér nappal	Alagút
Na	3.9	4.9	7.2	8.1	7.1
Mg	4.8	5.9	6.8	7.7	6.8
Al	5.5	6.5	7.2	8.0	6.7
Si	6.0	6.9	7.8	9.0	8.0
P	5.9	6.0	5.7	6.9	6.3
Ca	6.0	7.1	7.7	8.9	7.1
Ti	5.9	7.1	8.3	9.5	7.7
Fe	5.3	5.9	6.3	7.0	6.2
Ga	4.8	6.9	6.2	7.2	7.7
Sr	5.0	6.7	7.2	8.5	8.4
Zr	7.2	7.6	6.5	8.3	7.4
Mo	ns	ns	6.0	ns	3.6
Ba	5.0	4.5	4.5	5.0	4.9

ns: nincs szignifikáns adat

eredményeként) kialakuló részecskékre utalt. Az átlagos méreteloszlások alakja eltért az egyes helyszíneken. Korábbi vizsgálatok kimutatták, hogy a méreteloszlások függenek a meteorológiai paramétereiktől (főleg a relatív páratartalomtól) és a fotokémiai viszonyoktól (Hänel *et al.*, 1976; Väkevä *et al.*, 2000); általában a délutáni órákban a legnagyobb részecskeszám a finom méretfrakcióban (Haaf és Jaenicke, 1980). Kísérleteinkben emellett azt tapasztaltuk, hogy a szennyezett levegőben a durva módus relatív koncentrációja növekvő, míg az akkumulációs módusé csökkenő tendenciát mutatott az aeroszol tömegkoncentrációval. Az Alagútban mindegyik vizsgált elem – még a tipikusan antropogén eredetűek is – tömegének döntő része szisztematikusan a durva módusban volt található. Megállapításunkat az SFU mintagyűjtővel mért adatok PM_{2.0}/PM₁₀–2.0 koncentrációarányai is megerősítik (lásd pl. a 12. ábrát). A kísérleti adatokra két, logaritmikusan normális eloszlásfüggvényt illesztettük úgy, hogy a GSD-paramétert az adott helyszínhez tartozó adatsoron belül közös változónak tekintettük. A kapott GMAD-értékek átlagát a 13. táblázatban foglaltam össze. Megállapítható, hogy az akkumulációs módus tipikusan 0.5–0.6 μm körül volt található, és helyzete nem változott a különböző helyszínek vonatkozásában. A durva módus GMAD-értékei az első csoportban tapasztalt eltolódásnál ugyan kisebb mértékű, de általában szintén növekvő tendenciát mutattak az aeroszol tömegkoncentrációval.

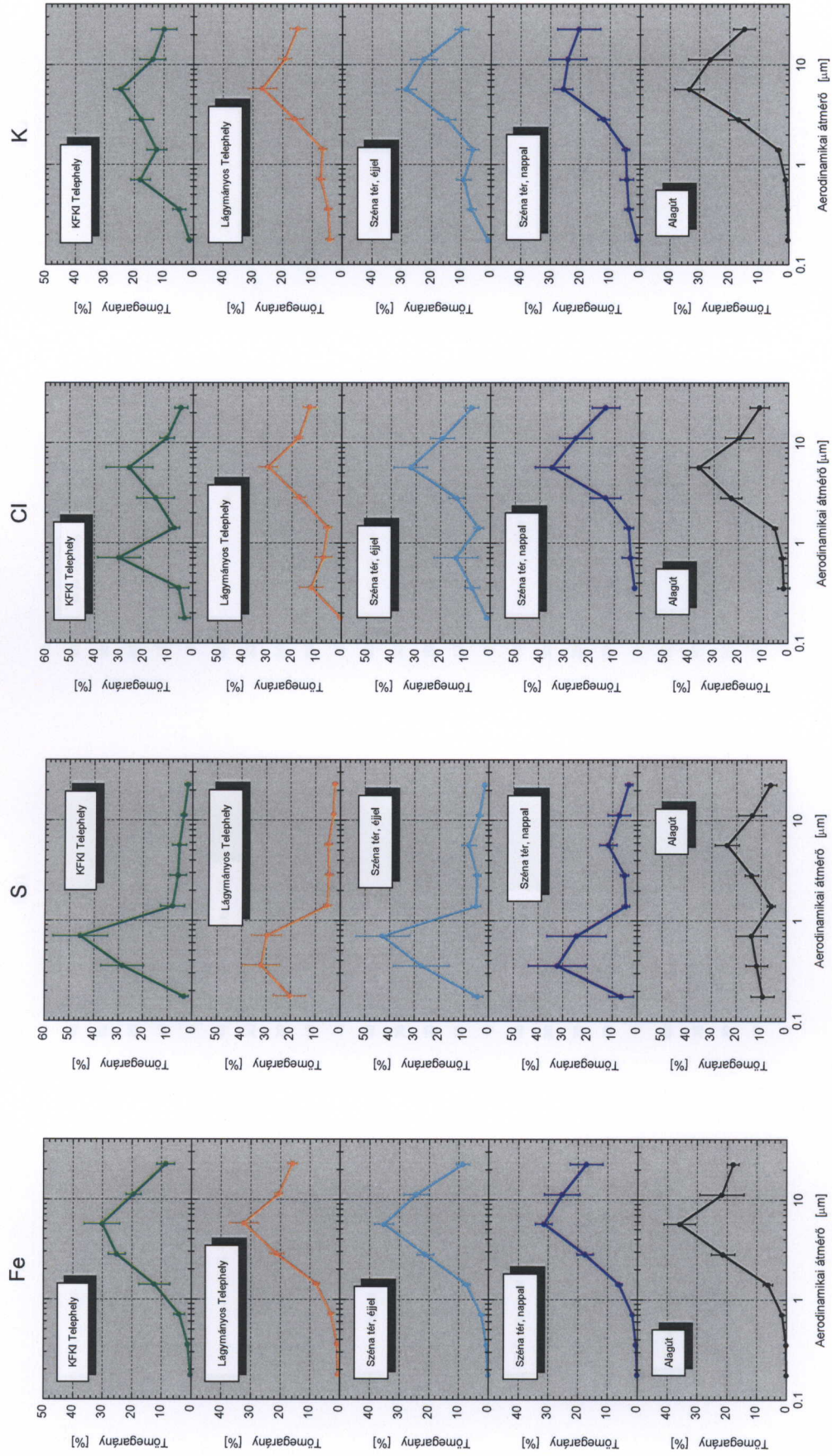
13. táblázat: A második csoport elemeinek tömeg méreteloszlásához tartozó mértani átlag aerodinamikai átmérők (GMAD-értékek) átlaga μm egységben a KFKI Telephelyen, Lágymányos Telephelyen, Széna téren éjjel, Széna téren nappal és az Alagútban PCI mintagyűjtővel mérve az 1999. év tavaszán

Helyszín/ Elem	Módus	KFKI Telephely	Lágymányos Telephely	Széna tér éjszaka	Széna tér nappal	Alagút
S	durva	5.2	5.4	5.8	6.6	6.3
	akkumulációs	0.5	0.5	0.6	0.4	0.5
Cl	durva	5.6	6.1	6.5	7.0	5.8
	akkumulációs	0.7	0.4	0.6	ns	ns
K	durva	5.6	6.6	7.1	8.7	7.2
	akkumulációs	0.7	0.6	0.6	0.6	ns
V	durva	3.8	5.5	5.7	7.0	6.7
	akkumulációs	0.4	0.4	0.6	0.3	ns
Cr	durva	5.4	5.1	5.6	6.3	5.3
	akkumulációs	0.6	0.7	ns	ns	ns
Mn	durva	5.9	6.4	6.7	7.2	6.5
	akkumulációs	0.7	0.4	ns	ns	ns
Ni	durva	4.6	5.5	5.7	6.6	5.4
	akkumulációs	0.6	0.5	0.5	ns	ns
Cu	durva	4.1	4.3	4.2	4.8	4.5
	akkumulációs	0.7	0.6	ns	ns	ns
Zn	durva	5.0	5.7	6.1	6.7	5.7
	akkumulációs	0.9	0.7	0.7	0.7	0.6
Ge	durva	5.4	6.6	6.8	9.9	8.1
	akkumulációs	ns	0.4	0.6	ns	ns
As	durva	4.5	7.4	6.3	7.4	6.3
	akkumulációs	0.7	0.5	0.6	0.6	ns
Se	durva	ns	5.4	6.2	7.0	7.9
	akkumulációs	0.6	0.5	0.6	0.3	ns
Br	durva	5.4	4.1	5.4	5.4	6.0
	akkumulációs	0.6	0.4	0.6	0.4	0.4
Rb	durva	5.4	6.7	7.4	8.0	7.1
	akkumulációs	0.7	0.6	ns	ns	ns
Pb	durva	ns	5.1	4.8	5.0	5.2
	akkumulációs	0.6	0.6	0.6	0.5	ns

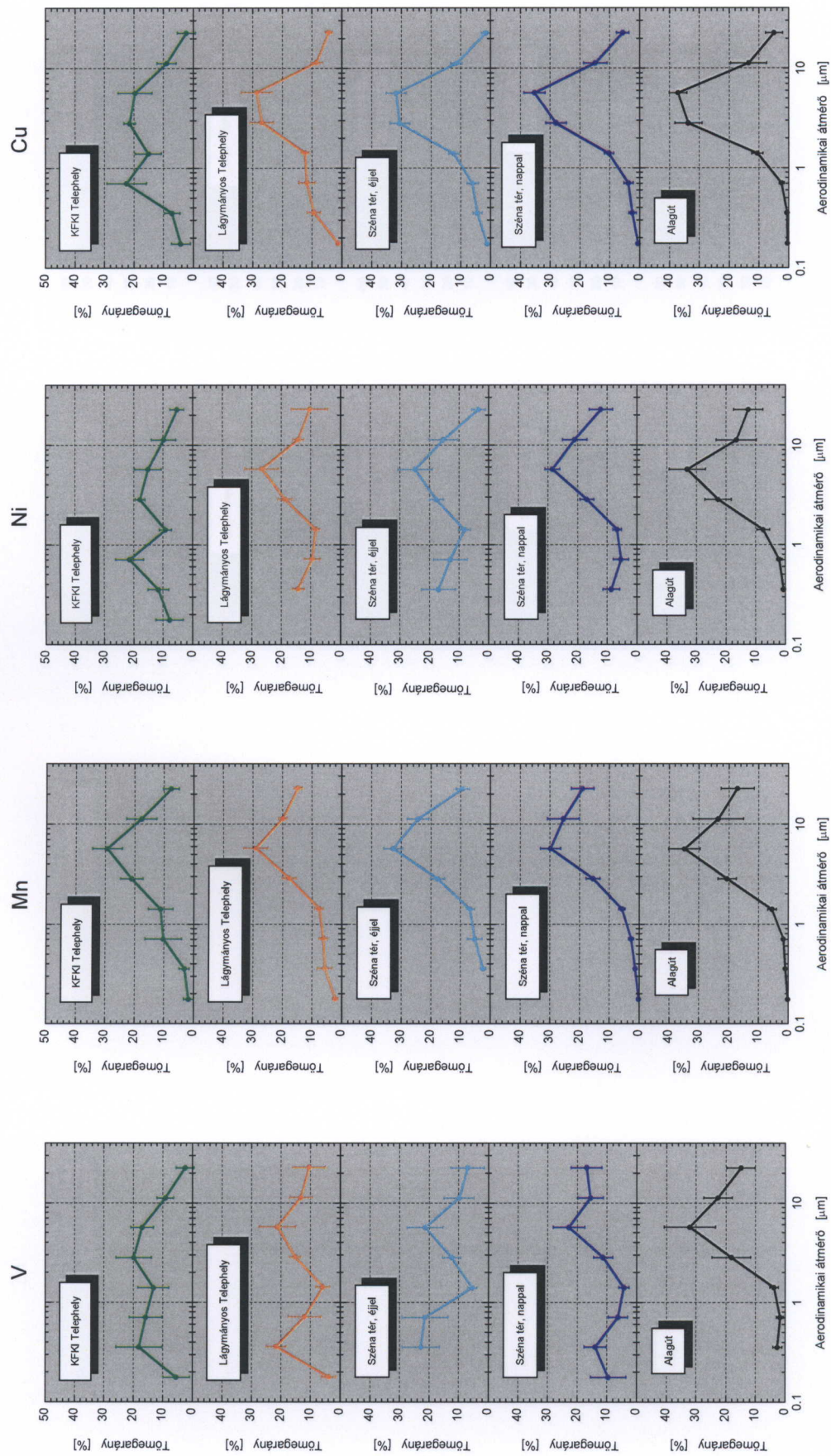
ns: nincs szignifikáns adat

A GMAD-értékek eltolódását első közelítésben nem befolyásolták az elemek kémiai tulajdonságai, ezért a kiváltó okokat az aeroszol részecskék keletkezésében és átalakulásában kell keresnünk, mert ezek a folyamatok elsősorban fizikai tulajdonságoktól függenek. Az emberi tevékenység a városokban jelentős mennyiségű, finom méretfrakciójú aeroszol részecskét emittál, de előidézi a levegő jelentős áramlását és turbulenciáját is például intenzív közúti közlekedéssel, ami viszont reszuszpendálja a felületeken lévő port és durva részecskéket. Poros és szennyezett környezetben a tipikusan antropogén eredetű elemek kiülepedésük után összekapcsolódnak a felületeken lévő por és durva részecskékkel, és így a reszuszpenzió után már a durva módusban jelennek meg. Fotokémiai reakciókkal létrejött szemi-illékony vegyületek meglévő részecskék felületére kondenzálódnak, ha megfelelő (nyelő) részecskék állnak rendelkezésre a levegőben. A részecskék felülete meghatározó szerepet játszik ilyen folyamatokban. A felület méreteloszlásokra vonatkozó, Hatch-Choate-féle egyenlettel (Hinds, 1999) végzett konverziós számításaim szerint az érdeklődéssel kísért aerodinamikai átmérotartományban (0.125–16 μm) az akkumulációs módus 4–8-szor nagyobb teljes felülettel rendelkező egységnyi térfogatban a városi helyszíneken, mint a durva módus, és ezért a kondenzáció az akkumulációs részecskék felületén ment végbe elsősorban. Az Alagút meglehetősen szennyezett levegőjében a két módus felületének aránya csak kettő körüli volt, és ezért a durva részecskékre kondenzálódó gőzök relatív járuléka is nagyobb, aminek köszönhetően a durva módusba kerülhetett az antropogén és magashőmérsékletű források emissziós termékeinek egy része. A következtetéseknél azonban az asszociáció és a kondenzáció eltérő relatív jelentőségére is tekintettel kell lenni.

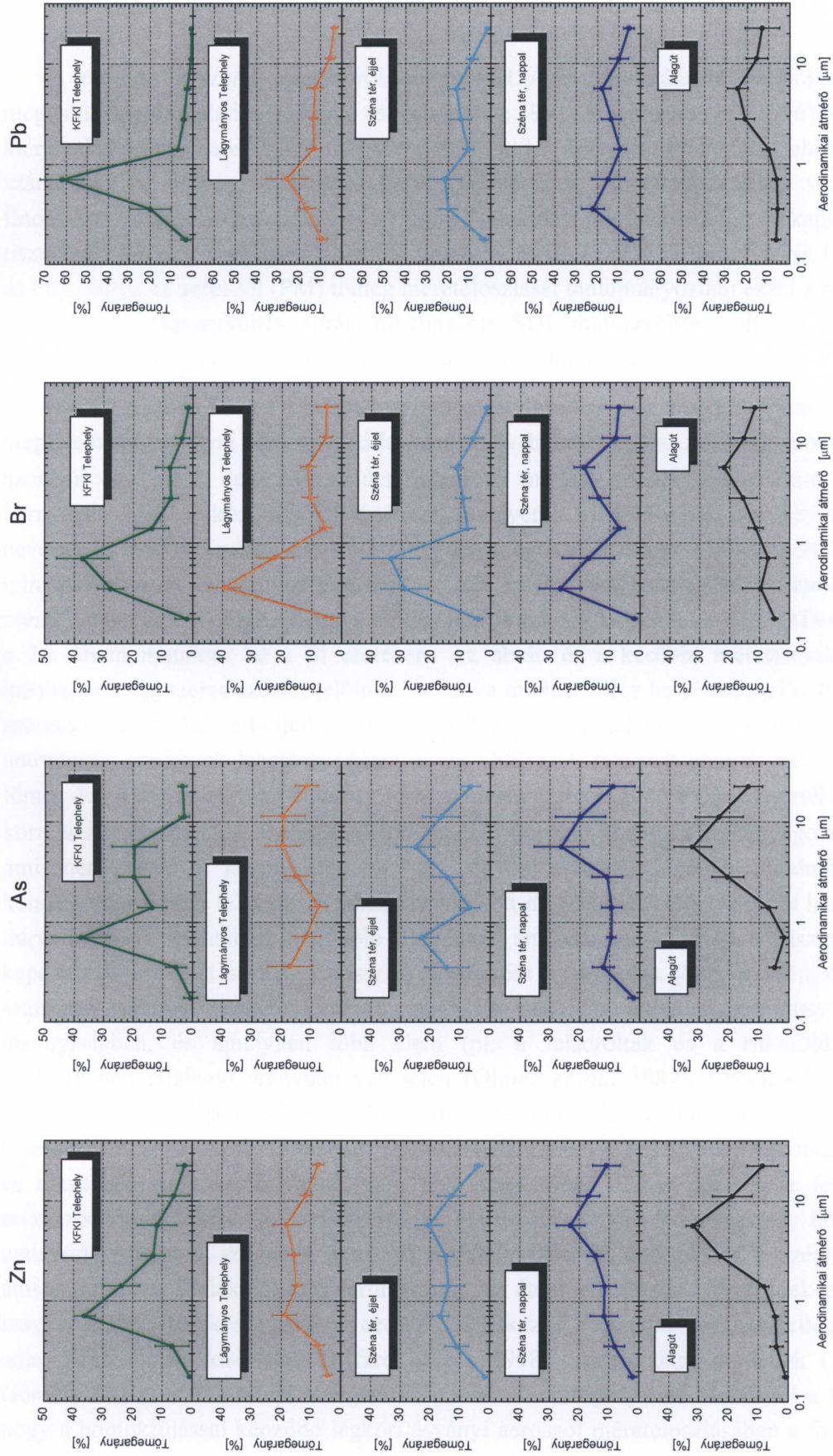
Megállapítható továbbá, hogy az elemek tömeg méreteloszlásai (szennyezett) városi levegőben eltérnek az eddig tapasztalt, elsősorban a forrásoktól távolabb mért, vagy egyedi forrásokhoz kapcsolódó, jellemzőnek és állandónak tartott eloszlásoktól. A méreteloszlások alakjában feltételezett konzisztencia és állandóság (például Milford *et al.*, 1985; Seinfeld és Pandis, 1998) a két vizsgált módus közül valójában csak a durva módusra vonatkozik. Az említett körülmények között a durva módus kialakulását nem lehet függetlennek tekinteni az akkumulációs módustól, hanem kölcsönhatás jön létre közöttük. Kizárólag a PM_{2.5} méretfrakció vizsgálatából származó kísérleti eredmények vagy kémiai minősítés kiterjesztése az aeroszokra könnyen hibás következtetésekhez vezethet. Forgalmas és szennyezett levegőjű mikrokörnyezetben előfordulhat például, hogy a PM_{2.5} méretfrakciójú aeroszol a potenciálisan toxikus anyag vagy elem mennyiségének csak 10–15%-át tartalmazza. Ráadásul a mintagyűjtés érzékenyé válik a mintavevő (méretszeparátor) felső vágási értékéhez kapcsolódó bizonytalanságra is, mert a durva módus alakja már meredeken változhat ennél az átméronél (Lundgren *et al.*, 1995). Ilyen szempontból veszélyekkel jár kizárólag a PM_{2.5} méretfrakción alapuló minősítési és szabályozási koncepció univerzális alkalmazása, illetve a PM(durva) és PM(finom) méretfrakciók jellemzése és kémiai minősítése sokkal megfelelőbbnek tűnik.



21. ábra: A Fe, S, Cl és K átlagos tömeg eloszlása Budapest különböző helyszínein az 1999. év tavaszán



22. ábra: A V, Mn, Ni és Cu átlagos tömeg méreteeloszlása Budapest különböző helyszínein az 1999. év tavaszán

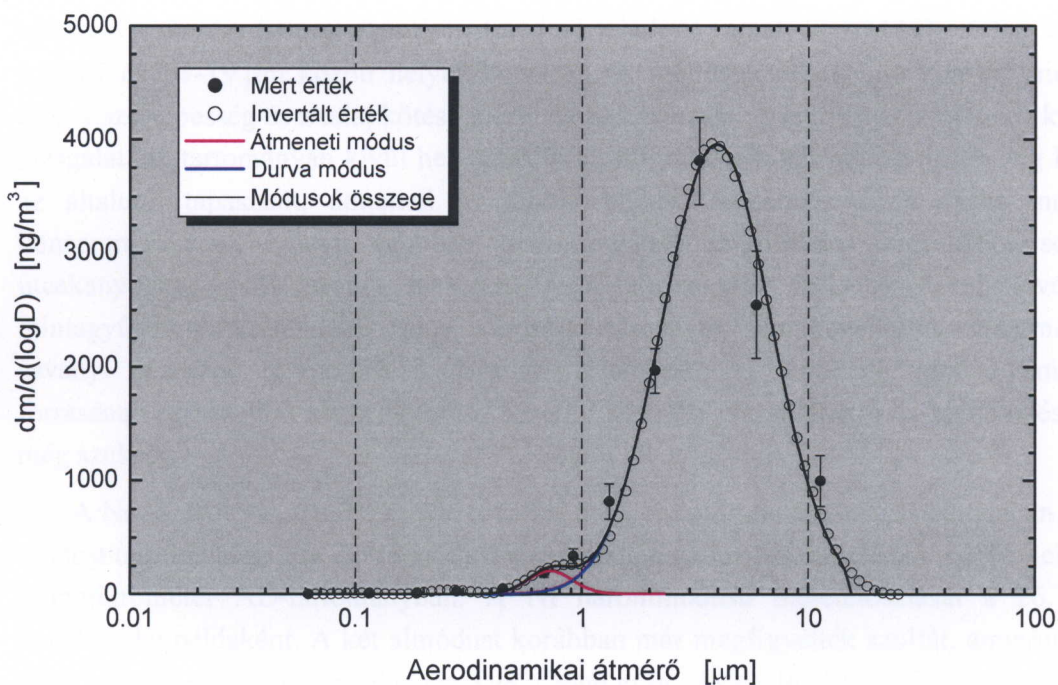


23. ábra: A Zn, As, Br és Pb átlagos tömeg méreteeloszlása Budapest különböző helyszínein az 1999. év tavaszán

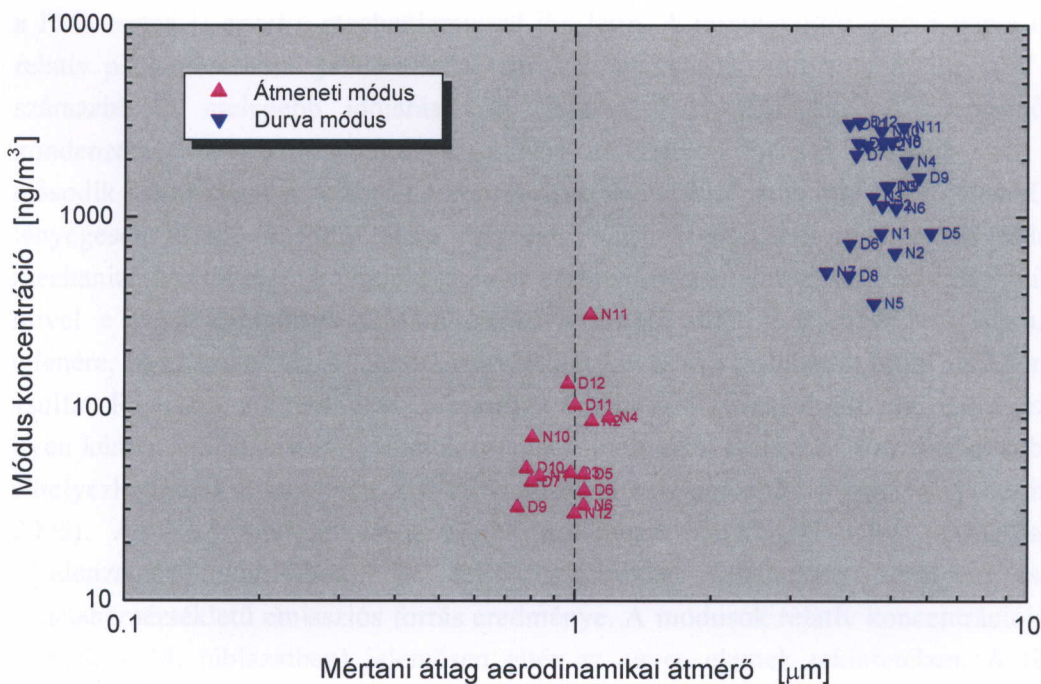
4.5.2 A méreteloszlások finomszerkezete

A modern kaszkád impaktorok megnövelt méretfelbontása, a kalibrálásuk terén megvalósult előrehaladás (Hillamo és Kauppinen, 1991; Maenhaut *et al.*, 1996), valamint a kiértékelés fejlett matematikai módszerei (lásd a 3.1 fejezetet) időközben lehetővé tették számomra a tömeg méreteloszlások részleteinek meghatározását, valamint a finomszerkezetnek a forrásokkal és a légköri átalakulási folyamatokkal való kapcsolatának tisztázását. Néhány kiválasztott elem (Na, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br és Pb), illetve az aeroszol (PM) tömeg méreteloszlását tanulmányoztam ezzel a módszerrel a 2002. évi mintagyűjtés során alkalmazott SDI mintagyűjtőre, illetve a MOUDI mintagyűjtőre vonatkozó analitikai eredményeket feldolgozva.

Az Al, Si, Ca, Ti és Fe méreteloszlásában a durva módus dominált várakozásomnak megfelelően; az elemi tömegnek átlagosan 96%-át tartalmazta. A durva módus mellett azonban egy kicsi, de egyértelműen jelenlévő módust azonosítottam $1\ \mu\text{m}$ AD-érték környékén 1.4–1.7 közötti GDS-értékkel, amelyet a továbbiakban átmeneti módusnak nevezek. E módus járuléka az elemi tömeghez átlagosan csak mintegy 4% volt, és néhány mintánál nem is lehetett azonosítani. A két módus arányait a Fe méreteloszlásával szemléltetem az 24. ábrán, illetve a módus koncentrációk kapcsolatát a GMAD-értékekkel a 25. ábrán mutatom be a Si esetében. Az ábrán és a későbbi méreteloszlásoknál a hibahatárok egyszeres szórást jelölnek. A durva módust főleg helyi emissziós forrásokból származó részecskék alkotják (lásd a 4.7.1 fejezetet), amelyek mind természetes, mind antropogén eredetűek lehetnek (Allen *et al.*, 2001). A felsorolt elemek valamint a PM tömeg durva és átmeneti módusaihoz tartozó koncentrációk, illetve GMAD-értékek átlagos korrelációs együtthatója 0.69 ± 0.17 (közepes), illetve 0.31 ± 0.23 (elhanyagolható) volt, ami nem utal a közös eredetre. Az egyes elemek átmeneti módusban mért koncentrációjának a felszíni közethez viszonyított dúsulási tényezője viszont hasonlított a durva módusra vonatkozó megfelelő adatokhoz, ami az átmeneti módus felszíni közettel kapcsolatos eredetét sejteti. Emissziós forrásként számításba jöhet a szén égetéséből származó pernye, amely kvarcot, Al-, Fe- és Ca-oxidokat tartalmaz nagyobb mennyiségben, és amelyben több elem (pl. a felsoroltak és a ritkaföldfémek) a földkéregben található arányban van jelen (Olmez *et al.*, 1988). Ennek következtében azonban meglehetősen nehéz elkülöníteni a felszínközvet-eredetű és a pernycceredetű részecskéket az aeroszol mintákban. Tekintettel arra, hogy a széntüzelés regionális léptékű és magashőmérsékletű folyamat, míg a felszíni közet diszperziója és a felületi por reszuszpenziója lokális jelentőségű a (bel)városban, joggal feltételezhető, hogy e két emissziós forrásból származó aeroszol méreteloszlása különböző; és a széntüzelés az átmeneti módus kialakulásához járul hozzá. Az átmeneti módus létezésének egy másik magyarázatát a földkéreg/ásványi aeroszol keletkezési mechanizmusának jellegzetessége adja. Szélcsatorna kísérletek (Alfaro *et al.*, 1998), matematikai modellek (Alfaro és Gomes, 2001), illetve terepi vizsgálatok (Clark *et al.*, 2004) arra hívták fel a figyelmet, hogy a homokfújással képződő légköri ásványi aeroszol méreteloszlásában a forrásterület



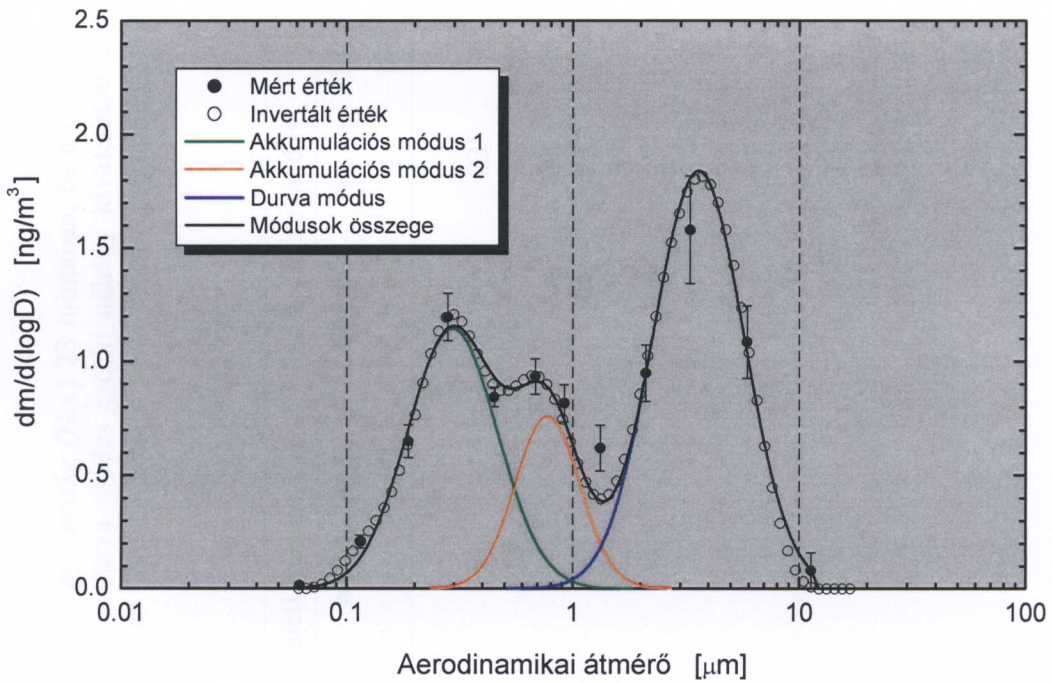
24. ábra: A Fe tömeg méreteloszlásának finomszerkezete Budapest belvárosában 2002. április 29-én nappal. Az átmeneti és durva módusok koncentrációja 51 és 2 400 ng/m³, valamint GMAD- (GSD-) értékei 0.73 μm (1.3) és 3.9 μm (1.7).



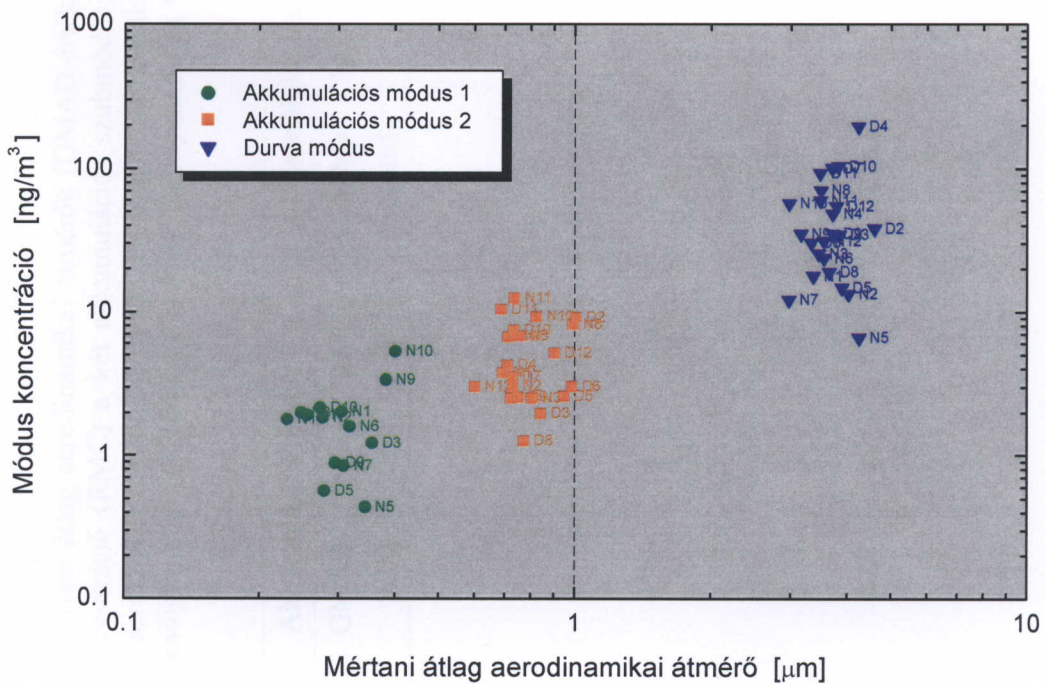
25. ábra: A módusok koncentrációjának kapcsolata a mértani átlag aerodinamikai átmérővel Si esetén Budapest belvárosában a 2002. év tavaszán. D: nappal, N: éjszaka.

környékén mindig három populáció (módus) található, amelyek GMAD-értékei 1.1–1.5, 5.5–6.7 és 14–19 μm között helyezkednek el. A módusok relatív intenzitását mindenképp előtti a szélesség és a talaj kötési energiája befolyásolja. A legdurvább módus a kísérleti vizsgálatunk tartományán kívül helyezkedik el, míg a másik két populáció elvileg lehetne az általunk tapasztalt, átmeneti és durva módus. Az átmeneti és durva módusok koncentrációjának aránya azonban nem mutatott szignifikáns korrelációt sem az utcakanyonban mért, sem a tetőszint feletti horizontális szélességgel, továbbá a mintagyűjtés során fennálló valós, városi körülmények sem közelítették a természetes ásványi aeroszol részecskék kialakulási feltételeit. Az átmeneti módus emissziós forrásának egyértelmű azonosításához további kísérleti vizsgálatokra és kiértékelésre van még szükség.

A Na, S, Mn, Ni, Cu, Br és Pb, továbbá a Cl, K és Zn méreteloszlása általában három módot tartalmazott: egy durva módot és két al módot (az akkumulációs módus helyett) a szubmikrométer AD-tartományban. A Ni hárommódusú méreteloszlását a 26. ábrán mutatom be példaként. A két al módot korábban már megfigyelték szulfát, ammónium és nitrát esetén (Hering és Friedlander, 1982; John *et al.*, 1990; Ito 1993; Hering *et al.*, 1997; Hillamo *et al.*, 2001), és kondenzációs, illetve csepp-módnak nevezték el. A csepp-módus keletkezése a kondenzációs módusú részecskék aktiválásával jön létre vízgőz által, amelynek során köd vagy felhőcsepp keletkezik. A cseppben (folyadék fázisban) kémiai reakciók játszódnak le, majd a csepp elpárolgása után a visszamaradó aeroszol részecske mérete nagyobb lesz az eredeti méreténél (Meng és Seinfeld, 1994; Kerminen és Wexler, 1995). A felső szubmódus kialakulása a S és valószínűleg a Br (illetve bizonyos mértékben a PM) esetén is ezzel a mechanizmussal jön létre. A mintagyűjtés első 5 napja nagyobb relatív páratartalommal jellemezhető változékony időszak volt, míg az utolsó 7 napban szárazabb és melegebb időjárás volt (lásd a 4.7.1 fejezetet). A csepp-módus és kondenzációs módus tömegaránya az első időszakban 50%-al nagyobb volt, mint a második időszakban. A felsorolt aeroszol-összetevők felső szubmódusának GMAD-értéke lényegesen kisebb a többi elem megfelelő GMAD-értékénél, ami eltérő keletkezési mechanizmusokra utal. A fémek esetén az említett mechanizmus nehezen valószínűsíthető, mivel a felső al módnak GMAD-értéke nagyobb, mint a S megfelelő adata, annak ellenére, hogy közönséges légköri vegyületeik kevésbé vízoldhatók, mint az ammónium-szulfát. Ráadásul, a fémek és a Cl esetében feltehetően kevesebb idő állt rendelkezésre az ilyen kémiai/multifázisú folyamatok számára, mert ezek emissziós forrásai inkább lokális elhelyezkedésűek ellentétben a S-tartalmú aeroszol regionális forrásával (Lough *et al.*, 2005). Az alsó szubmódus a fémek kondenzációjával jön létre (hasonlóan a S kondenzációs módusához). A felső szubmódus feltehetően további (és több) magashőmérsékletű emissziós forrás eredménye. A módusok relatív koncentrációja (RMC értékek a 14. táblázatban) jelentősen eltér az egyes elemek tekintetében. A tipikusan antropogén elemek esetében a felső szubmódus paraméterei mintánként is változtak, ami szintén többféle emissziós forrás jelenlétére utal (Dodd *et al.*, 1991). A Na, Cl, Mn, Ni, Cu és Zn esetében az elemi tömeg több, mint fele a durva módba tartozott, ami azt jelenti,



26. ábra: A Ni tömeg méreteloszlásának finomszerkezete Budapest belvárosában 2002. április 25-én nappal. Az akkumulációs módus 1, 2 és a durva módus koncentrációja rendre 0.57, 0.27 és 0.93 ng/m^3 , valamint GMAD- (GSD-) értékei 0.30 μm (1.4), 0.78 μm (1.4) és 3.6 μm (1.6).



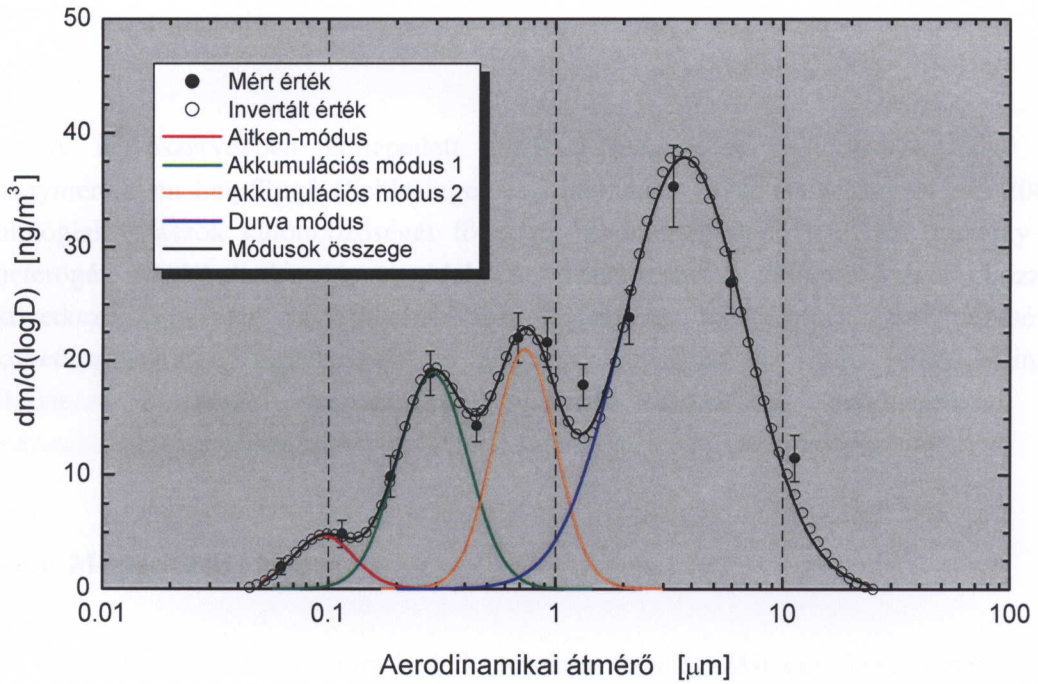
27. ábra: A módusok koncentrációjának kapcsolata a mértani átlag aerodinamikai átmérővel Cu esetén Budapest belvárosában a 2002. év tavaszán. D: nappal, N: éjszaka.

14. táblázat: A mértani átlag aerodinamikai átmérők (GMAD-értékek) átlaga, az előfordulási gyakoriság (No.) 23 mintában, és a relatív módus koncentráció (RMC) a két akkumulációs szubmódus, az átmeneti módus és a durva módus esetén néhány kiválasztott elem és az aeroszol (PM) tömeg esetén Budapest belvárosában 2002. év tavaszán. A GMAD-értékek bizonytalanságát mintegy 10%-ra becsüljük, míg a (>20% értékű) RMC bizonytalansága 17% körüli.

Össze- tevé	Akkumulációs módus 1			Akkumulációs módus 2			Átmeneti módus			Durva módus		
	GMAD [μm]	No.	RMC [%]	GMAD [μm]	No.	RMC [%]	GMAD [μm]	No.	RMC [%]	GMAD [μm]	No.	RMC [%]
Al	0				0		0.94	11	4	4.5	23	96
Si	0				0		0.96	15	4	4.7	23	96
Ca	0				0		0.96	14	4	4.8	23	96
Ti	0				0		0.90	17	4	4.8	23	96
Fe	0				0		0.90	22	7	4.1	23	93
Cl	0.39	21	10		0		1.2	18	14	4.6	23	76
K	0.31	23	19		0	12	2.2	7	13	4.6	23	55
Zn	0.29	23	12	0.71	21	29		0		4.4	23	59
Na	0.34	23	15	0.87	23	26		0		3.3	23	58
S	0.30	23	46	0.79	17	42		0		3.9	19	12
Mn	0.29	18	5	0.59	22	13		0		3.9	23	83
Ni	0.29	23	19	0.76	23	11		0		4.0	23	69
Cu	0.31	14	5	0.79	21	10		0		3.7	23	85
Br	0.32	23	55	0.63	16	26		0		3.8	23	19
Pb	0.26	23	28	0.68	23	41		0		3.3	23	31
PM	0.27	23	26	0.65	11	27	2.6	22	20	8.6	23	27

hogy fő emissziós forrásaik az aprítást, diszperziót, reszuszpenziót vagy kopási folyamatokat foglalnak magukba. Mindezt a 27. ábrán is szemléltetem a Cu esetében, amelynek a közúti gépjárművek fékbetétei kopásából származó emissziójával, jelentőségével és járulékaival a 4.4.1 fejezetben foglalkoztam. Kálium esetében összesen négy módus előfordulását tapasztaltam, de az átmeneti módus GMAD-értéke lényegesen nagyobb volt (átlagosan $2.2 \mu\text{m}$), mint a többi elemnél (átlagosan $0.9 \mu\text{m}$). Az aeroszol tömeg méreteloszlást is négy módus alkotta: kettő a szubmikrométer, kettő pedig a szupermikrométer AD-tartományban. A durva és a két szubmikrométer-tartományban lévő módusok relatív járuléka összemérhető volt, míg a átmeneti módus járuléka kisebbnek bizonyult. A durva módus GMAD-értéke nagyobbak adódott, mint amire az elemek méreteloszlásából számítani lehetett. Az eltérés magyarázatai között az SDI és MOUDI mintagyűjtők első néhány fokozatainak vágási értékeit terhelő bizonytalanság, a különböző mintavételi fejek alkalmazása, a fokozatok közötti eltérő veszteségek (a MOUDI impakciós fokozatai nem voltak tapadó réteggel bevonva az OC mérés miatt) szerepelnek. A nitrát és különösen a széntartalmú aeroszol-összetevőket (amelyek együttesen a tömeg mintegy 35%-át alkotják a $\text{PM}_{10-2.0}$ méretfrakcióban) eddig még nem minősítettük impaktorokkal, pedig ezek is befolyásolják a PM tömeg méreteloszlásának alakját.

Korábbi tanulmányok arra következtetésre jutottak (pl. Berner *et al.*, 2004), hogy az Aitken-módus (aminek az aeroszol részecskék nukleációs folyamatai szempontjából kitüntetett szerepe van; Mäkelä *et al.*, 1997; O'Dowd *et al.*, 1998; Kulmala 2003) a tömeg méreteloszlásokban is mérhetővé válik a gépjárműforgalommal igen erősen befolyásolt környezetben. Méréseink azonban ezt nem erősítették meg; az Aitken-módus csak kivételes esetekben volt azonosítható, és csak a S, K vagy Zn elemeknél. Egy ilyen esetet a 28. ábrán mutatok be. A módushoz tartozó elemi tömeg ilyen alkalmakkor is csak néhány ng/m^3 nagyságú volt, ami elhanyagolható a többi módus koncentrációjához képest. Az SDI mintagyűjtő méretfelbontása a szubmikrométer-tartományban kitűnőnek minősül, és az aerodinamikai szeparálás szempontjából meglehetősen kicsinek tekintendő, így az alsó impakciós fokozatainak d_{50} vágási aerodinamikai átmérői lehetővé tennék az Aitken-módus detektálását.



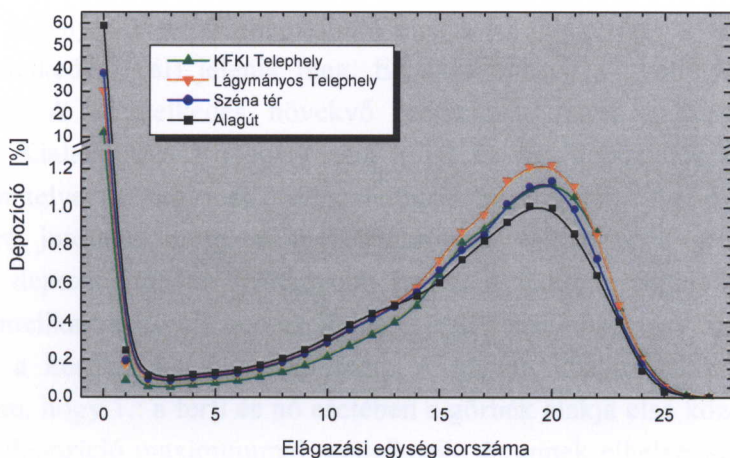
28. ábra: A Zn tömeg méreteloszlásának finomszerkezete Budapest belvárosában 2002. április 25-én éjjel. Az Aitken-módus, akkumulációs módus 1, 2 és durva módus koncentrációja rendre 1.6, 7.4, 8.7 és 26 ng/m³, valamint GMAD- (GSD-) értékei 0.10 μm (1.4), 0.29 μm (1.4), 0.74 μm (1.4) és 3.7 μm (1.8).

4.6 Légúti kiülepedés

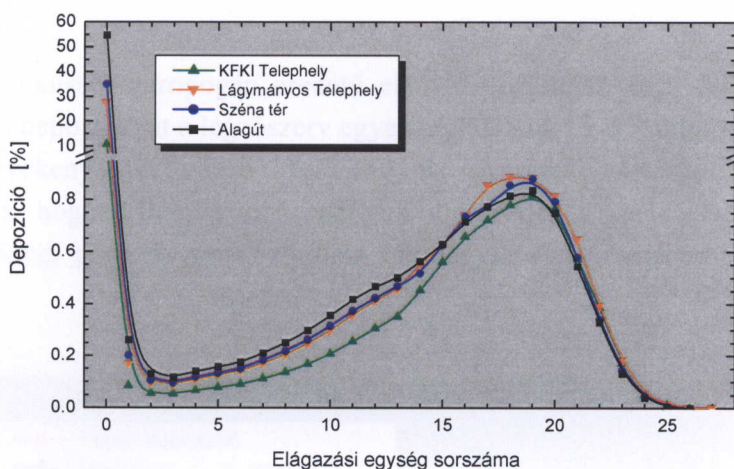
A légzőszervekben kiülepedett aeroszol jellegzetes tulajdonsága, hogy hatása nagymértékben helyfüggő (Schlesinger és Lippmann, 1978; Balásházy *et al.*, 2003). A biológiai válaszok különbözőségét főleg az inhomogén depozíció, az érzékeny sejtek heterogén elhelyezkedése és a védekező mechanizmusok különbözőségei okozzák. A következő fejezetben az elsőként felsorolt jelenség vizsgálatával, értelmezésével és következményeivel foglalkozom az elágazási egységek és légúti régiók szintjén a Budapest különböző helyszíneire vonatkozó kísérletileg meghatározott tömeg méreteloszlásokat felhasználva az IDEAL számítógépes modell segítségével.

4.6.1 Méreteloszlás hatása

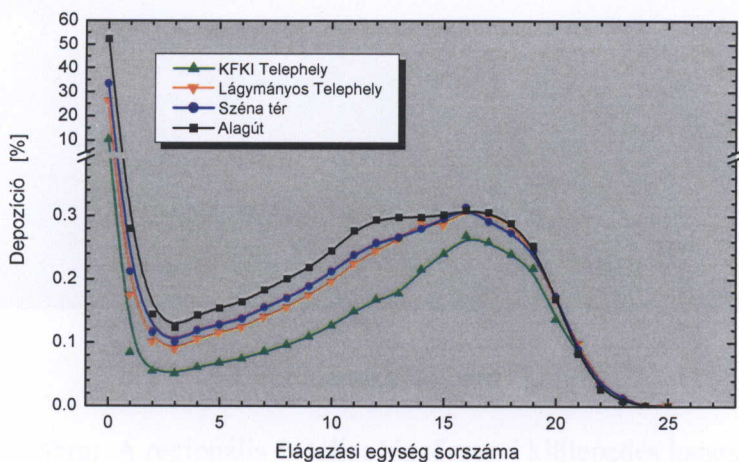
A kiülepedett tömeg arányának kapcsolatát az elágazási egységek sorszámaival üllő tevékenységet végző, felnőtt férfi, nő és ötéves gyermek esetében különböző helyszíneken az ólom példáján keresztül szemléltetem a 29–31. ábrákon. Mindenek előtt megállapítható, hogy első közelítésben a különböző helyszínekhez (vagyis méreteloszlásokhoz) tartozó differenciális depozíciók alakjában, valamint mértékében nincsenek nagy különbségek a tüdőben (különösen férfi és nő esetében) a rendkívül eltérő méreteloszlások ellenére sem (lásd a 23. ábrát). Ezen nem várt eredményt a regionális depozíciónak a részecske átmérővel való kapcsolata magyarázza. Az ET, TB és Aci regionális depozíció, valamint a teljes depozíció alakulását monodiszperz aeroszol részecskék aerodinamikai átmérőjének függvényében üllő tevékenységet végző férfi esetében a 32. ábrán tüntettem fel. Egyrészt látható, hogy mindegyik regionális depozíciónak minimuma van a 0.4–0.6 μm AD-tartományban, és az összesített depozíció körülbelül 15% mértékű. Az intervallum (szerencsére) egybeesik a légköri aeroszol akkumulációs módusának maximumával a tömeg méreteloszlásokban; ezen részecskék ugyanis egészségügyi szempontból a fokozottan veszélyesek közé tartoznak kémiai összetételük, legnagyobb teljes felületük, és legnagyobb légköri tartózkodási idejük miatt. A minimális regionális kiülepedés következtében az akkumulációs módus részecskéi belélegzett tömegének legnagyobb része tehát nem ülepedik ki a tüdőben, hanem kilélegezzük. Ez az oka annak, hogy az akkumulációs módus relatív intenzitásában bekövetkezett változások nem jelennek meg markánsan a kiülepedésben, mert a depozíció ezen okok miatti változását tompítja/elfedi a más átmérőjű részecskék regionális depozíciós járuléka. Másrészt, a durva módus relatív intenzitásában bekövetkezett változások sem érintik túl érzékenyen a tüdőbeli kiülepedést, mert a mellkason kívüli légutak védekező mechanizmusa ezen részecskéket jó határfokkal eltávolítják a belélegzett légáramból. Ez az oka annak is, hogy a TB, illetve Aci régióban a depozíció görbéje növekvő átmérővel a minimumtól először növekszik, majd 4 μm , illetve 2 μm AD-értéknél visszafordul. A differenciális depozíció görbék alakját részletesebben



29. ábra: Az ólom légzőszervi kiülepedése a mellkason kívüli régióban és az elágazási egységekben Budapest különböző helyszínein, ülő tevékenységet végző felnőtt férfi esetén



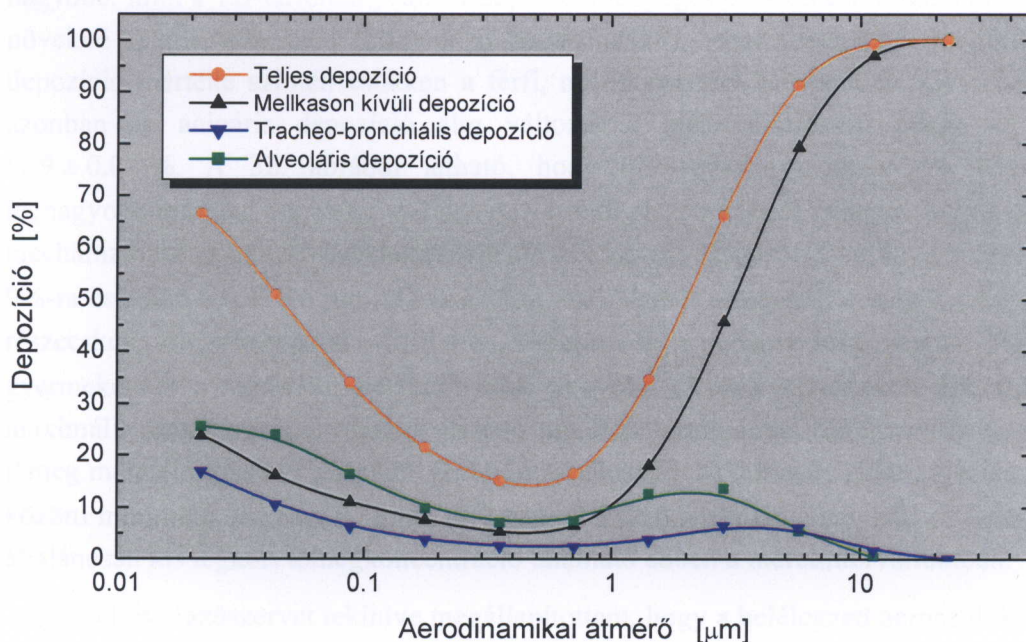
30. ábra: Az ólom légzőszervi kiülepedése a mellkason kívüli régióban és az elágazási egységekben Budapest különböző helyszínein, ülő tevékenységet végző felnőtt nő esetén



31. ábra: Az ólom légzőszervi kiülepedése a mellkason kívüli régióban és az elágazási egységekben Budapest különböző helyeiben, ülő tevékenységet végző öt éves gyermek esetén

megvizsgálva bizonyos eltérést állapítottam meg a 12. elágazási egység környezetében, ahol egy kiemelkedés (vál) jelenik meg. Ez a különbség a gyermeknél egyértelműen megmutatkozik. A kiemelkedés növekvő tendenciát mutat a durva módus relatív intenzitásával. Kialakulásának magyarázata a TB és Aci depozíciók relatív járulékaival kapcsolatos, amelyet a regionális depozícióknál részletezek. Az eddigiekből arra a következtetésre jutottam, hogy a méreteloszlások változásának a TB-tartományban bekövetkezett depozícióra van legnagyobb hatása a tüdőben (különösen a gyermekek esetében). A mellkason kívüli depozícióban jelentős különbségeket mutattam ki; ennek tárgyalását is a későbbiekben teszem meg. A nemek közötti különbségeket tekintve megállapítottam, hogy 1.: a férfi és nő esetében a görbék alakja első közelítésben hasonló, 2.: a tüdőbeli depozíció maximummal rendelkezik, és ennek elhelyezkedése kissé eltér a férfi, nő, illetve gyermek esetében (a 20., 18–19., illetve 16. körüli elágazási egységeknél jelentkezik), de mindegyik esetben az acináris szakaszban található, 3.: a depozíció mértéke általánosan csökken a férfi, nő és gyermek sorrendben egy légzési ciklusra vonatkozóan.

Néhány tipikusan antropogén eredetű elem depozícióját, és a felszínközvet-eredetű elemek átlagos depozícióját a légzőszerv egyes régióiban a 15–17. táblázatokban foglaltam össze ülő tevékenységet végző férfi, nő és gyermek esetében. A táblázatokból megállapítható, hogy a legnagyobb mértékű kiülepedés a mellkason kívüli régióban (szájüreg, orrüreg, gége és garat) történik mindegyik elem esetében. Az ET depozíció



32. ábra: A regionális és teljes légzőszervi kiülepedés kapcsolata az aeroszol részecskék aerodinamikai átmérőjével monodiszperz méreteloszlás és ülő tevékenységet végző felnőtt férfi esetén

növekvő tendenciát mutat a KFKI Telephely, Lágymányos Telephely, Széna tér és Alagút sorrendben, ami a durva módus nagyobb relatív intenzitásának (és részben a GMAD nagyobb értékek felé történő eltolódásának) a következménye. Ugyanakkor, a depozíció mértéke széles intervallumban változik mind az elemek, mind a helyszínek, mind a nemek tekintetében. Az ET depozíció monoton módon csökken a férfi, nő és gyermek sorrendben; a férfi/gyermek, illetve nő/gyermek arányok kevéssé függenek a méreteloszlástól, átlagos értékük és szórásuk rendre $(1.14 \pm 0.02)\%$, illetve $(1.05 \pm 0.01)\%$. Mindez azt mutatja, hogy a méreteloszlásnak (helyszínek) és a kémiai összetételnek a hatása az ET depozícióra a legnagyobb.

A depozíció a TB-tartományban minden esetben sokkal kisebb, mint az ET-tartományban, és értéke viszonylag kismértékben változik a helyszínnel. A depozíció 0.96 ± 0.03 átlagos faktorial kisebb férfiak esetében, mint nőknél; az arány a durva módus relatív növekedésével csökken, és a felszínikőzet-eredetű elemeknél eléri a 0.88 ± 0.02 átlagértéket, ami már szignifikáns. A városi háttérhelyhez viszonyított relatív depozíció nagyobb mértékben növekszik gyermeknél a felsorolt helyszínek sorrendjében (1.00-ről 1.48-ra), mint felnőttek esetében (férfinál 1.00-ről 1.16-ra). Mindez azt mutatja, hogy a méreteloszlás (helyszínek) szerepe a gyermekek TB depozícióját érzékenyebben befolyásolja, mint a felnőttekéét. A 32. ábrából látható, hogy a legnagyobb (5% körüli) depozíció a $4 \mu\text{m}$ AD-értékű részecskénél várható ülő tevékenységet végző férfiaknál. Nőknél és gyermekeknél a maximum kissé nagyobb, $6 \mu\text{m}$ AD-értékek felé tolódik.

Az acináris tartományban bekövetkezett depozíció kisebb, mint az ET régióban, de nagyobb, mint a TB-tartományban. A depozíció lényeges csökkenést mutat a durva módus növekvő relatív arányával (különböző helyszíneken), várakozásunknak megfelelően. A depozíció mértéke szintén csökken a férfi, nő és gyermek sorrendben. Gyerekek esetén azonban az acináris depozíció alig változik a méreteloszlással; átlaga és szórása $(1.9 \pm 0.02)\%$. A 32. ábrából látható, hogy ülő tevékenységet végző férfiaknál a legnagyobb mértékű depozíció a $2 \mu\text{m}$ AD-értékű részecskénél várható, majd a depozíció mechanizmusa az átmérő csökkenésével először kevésbé hatásossá válik, és a depozíció 8–9%-ra csökken a $0.4\text{--}0.6 \mu\text{m}$ AD-értékekig, majd ismét növekszik a még kisebb átmérőjű részecskék megnövekedett diffúziós kiülepedési mechanizmusa miatt. Nőknél és gyermekeknél a minimum helyzete kissé nagyobb ($3 \mu\text{m}$) AD-értékek felé tolódik. A maximális acináris kiülepedéshez tartozó átmérők tartománya szerencsésen egybeesik a tömeg méreteloszlások klasszikus (kétmódusú eloszlások) durva és akkumulációs módusai közötti minimum és „vágási” érték (2.0 vagy $2.5 \mu\text{m}$) tartományával, ami azt jelenti, hogy általánosan kis légköri tömegkoncentráció található ebben a méretintervallumban.

A teljes légzőszervet tekintve megállapítottam, hogy a belélegzett aeroszol-összetevők tömegének igen jelentős része kiülepedik, ami felnőttek esetén tipikusan 30–80% között, míg gyermeknél tipikusan 30–75% között változik. A tüdőbeli kiülepedés (amit a tracheo-

15. táblázat: A mellkason kívüli (ET) régióban, tracheo-bronchiális (TB) tartományban és az acináris (Aci) tartományban történő légzőszervi kiülepedés, átlagérték és szórás (mindegyik %-ban) néhány tipikusan antropogén elemre üllő tevékenységet végző felnőtt férfi esetén a KFKI Telephelyen, Lágymányos Telephelyen, Széna téren és az Alagútban mért tömeg méreteloszlásokat felhasználva. A felszínközvet-eredetű elemek megfelelő eredményeit összehasonlítási céllal tüntettem fel.

Helyszín	KFKI Telephely			Lágymányos Telephely			Széna tér			Alagút		
	ET	TB	Aci	ET	TB	Aci	ET	TB	Aci	ET	TB	Aci
Elem	depozíció			depozíció			depozíció			depozíció		
S	18	3.0	7.7	16	3.1	8.0	24	3.1	7.3	49	3.9	6.9
Cl	45	3.9	7.3	62	3.9	6.0	68	3.9	5.6	71	4.3	6.2
V	38	4.0	8.4	49	3.6	6.6	48	3.5	6.5	75	3.9	5.3
Ni	40	3.8	7.8	56	3.9	6.8	58	4.0	6.5	70	4.4	6.6
Cu	41	4.2	8.5	50	4.6	8.3	59	4.9	8.2	63	5.0	8.1
Zn	31	3.6	8.6	46	3.8	7.7	52	3.8	7.1	65	4.3	6.8
As	35	4.0	8.7	55	3.5	6.1	53	3.7	6.4	71	4.0	5.9
Se	13	2.9	8.4	37	3.5	7.2	42	3.5	6.6	67	3.6	5.1
Br	21	3.2	8.0	28	3.3	7.5	32	3.5	7.5	56	3.8	6.7
Pb	12	2.9	8.0	30	3.7	8.5	38	3.7	7.6	59	4.0	6.9
Átlag		3.6	8.1		3.7	7.3		3.8	6.9		4.1	6.5
Szórás		0.5	0.5		0.4	0.9		0.5	0.7		0.4	0.9
Felszíni kőzetből származó elemek												
Átlag	69	4.3	6.6	76	3.9	5.4	79	3.7	4.8	79	3.9	5.0
Szórás	3	0.1	0.5	3	0.1	0.5	3	0.2	0.7	3	0.2	0.6

16. táblázat: A mellkason kívüli (ET) régióban, tracheo-bronchiális (TB) tartományban és az acináris (Aci) tartományban történő légzőszervi kiülepedés, átlagérték és szórás (mindegyik %-ban) néhány tipikusan antropogén elemre üllő tevékenységet végző felnőtt nő esetén a KFKI Telephelyen, Lágymányos Telephelyen, Széna téren és az Alagútban mért tömeg méreteloszlásokat felhasználva. A felszínközvet-eredetű elemek megfelelő eredményeit összehasonlítási céllal tüntettem fel.

Helyszín	KFKI Telephely			Lágymányos Telephely			Széna tér			Alagút		
	ET	TB	Aci	ET	TB	Aci	ET	TB	Aci	ET	TB	Aci
Elem	depozíció			depozíció			depozíció			depozíció		
S	17	2.8	5.3	16	2.8	5.4	22	3.0	5.0	46	4.1	5.4
Cl	42	4.1	5.5	58	4.2	4.8	64	4.4	4.6	66	4.8	5.2
V	35	4.1	6.1	46	3.8	5.0	45	3.7	5.0	70	4.5	4.5
Ni	37	3.8	5.8	52	4.2	5.3	54	4.3	5.2	65	4.8	5.4
Cu	37	4.2	6.4	45	4.7	6.4	54	5.2	6.5	57	5.4	6.6
Zn	27	3.5	6.1	42	3.9	5.6	48	4.0	5.4	60	4.7	5.5
As	31	4.0	6.4	52	3.7	4.7	49	4.0	5.0	66	4.5	4.9
Se	12	2.6	5.6	34	5.5	5.3	40	3.6	4.9	63	4.1	4.2
Br	19	3.0	5.7	26	3.2	5.3	30	3.5	5.4	52	4.0	5.2
Pb	11	2.5	5.4	27	3.6	5.9	35	3.8	5.6	55	4.2	5.4
Átlag		3.5	5.8		3.8	5.4		3.9	5.2		4.5	5.2
Szórás		0.7	0.4		0.5	0.5		0.6	0.5		0.4	0.6
Felszíni kőzetből származó elemek												
Átlag	64	4.8	5.4	71	4.5	4.5	74	4.3	4.1	74	4.5	4.4
Szórás	3	0.1	0.3	3	0.1	0.4	4	0.2	0.5	3	0.2	0.4

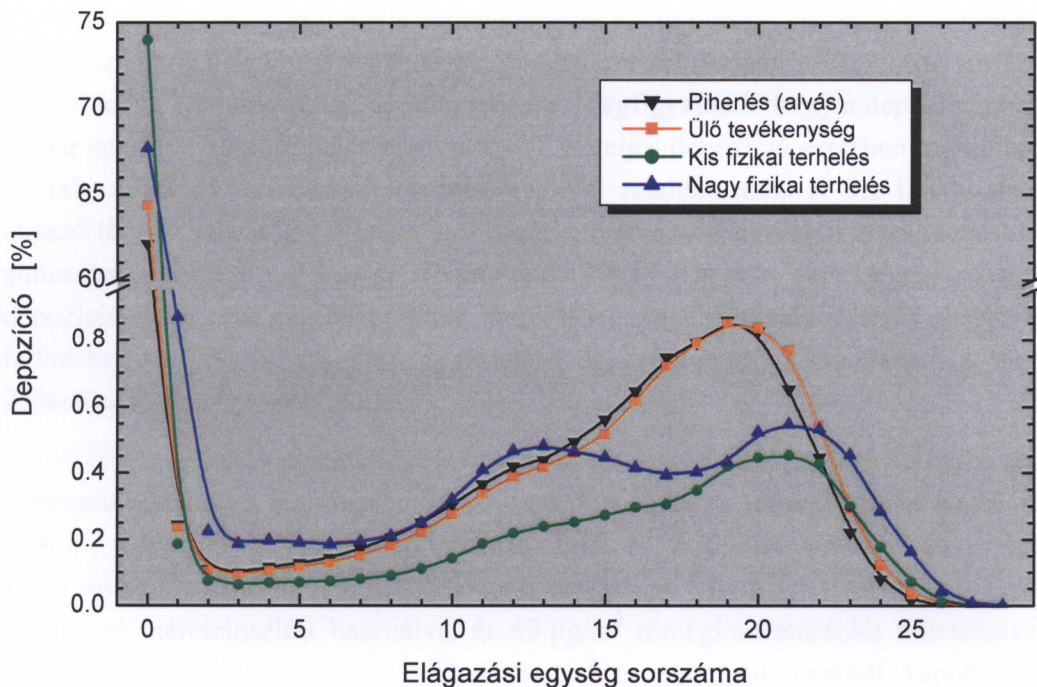
17. táblázat: A mellkason kívüli (ET) régióban, tracheo-bronchiális (TB) tartományban és az acináris (Aci) tartományban történő légzőszervi kiülepedés, átlagérték és szórás (mindgyik %-ban) néhány tipikusan antropogén elemre üllő tevékenységet végző öt éves gyermek esetén a KFKI Telephelyen, Lágymányos Telephelyen, Széna téren és az Alagútban mért tömeg méreteloszlásokat felhasználva. A felszínközvet-eredetű elemek megfelelő eredményeit összehasonlítási céllal tüntettem fel.

Helyszín Elem	KFKI Telephely			Lágymányos Telephely			Széna tér			Alagút		
	ET	TB	Aci	ET	TB	Aci	ET	TB	Aci	ET	TB	Aci
	depozíció			depozíció			depozíció			depozíció		
S	16	1.6	1.7	15	1.7	1.7	21	1.8	1.6	44	2.8	1.9
Cl	39	2.8	1.9	56	3.0	1.8	61	3.2	1.7	63	3.5	2.0
V	33	2.6	2.1	44	2.6	1.8	44	2.5	1.7	67	3.3	1.8
Ni	35	2.5	1.9	49	2.9	1.9	51	3.0	1.8	62	3.5	2.0
Cu	35	2.8	2.1	42	3.2	2.3	51	3.6	2.3	54	3.8	2.4
Zn	26	2.2	1.8	40	2.6	1.9	45	2.8	1.8	57	3.4	2.1
As	29	2.6	2.1	50	2.6	1.6	48	2.7	1.7	64	3.3	1.8
Se	11	1.5	1.6	33	2.3	1.8	38	2.4	1.7	61	3.0	1.6
Br	18	1.8	1.7	25	2.0	1.8	29	2.2	1.8	50	2.8	1.8
Pb	10	1.4	1.6	26	2.3	1.9	33	2.5	1.8	52	2.9	1.9
Átlag		2.2	1.9		2.5	1.8		2.7	1.8		3.2	1.9
Szórás		0.5	0.2		0.5	0.2		0.5	0.2		0.3	0.2
Felszíni közetből származó elemek												
Átlag	61	3.4	2.0	68	3.3	1.8	72	3.2	1.6	71	3.3	1.7
Szórás	3	0.1	0.1	3	0.1	0.1	4	0.1	0.1	3	0.1	0.2

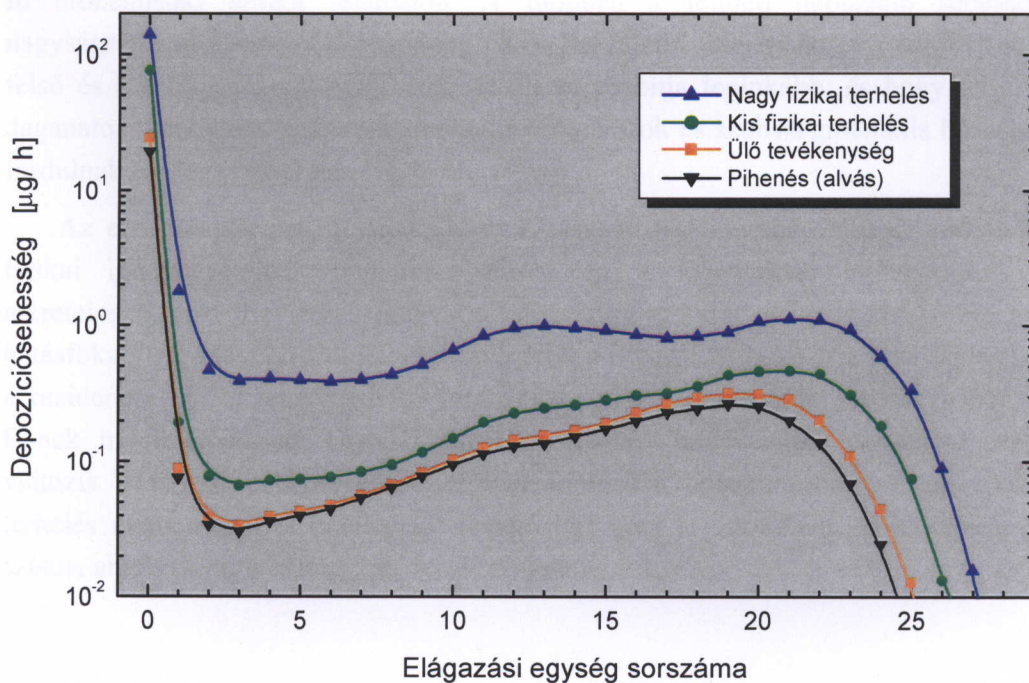
bronchiális és acináris depozíciók összegével közelítettem) a teljes légúti kiülepedésnek csak mintegy 10%-a a felszínikőzet-eredetű elemeknél, míg a tipikusan antropogén elemeknél 17–45% közötti felnőttek esetében, illetve 10–23% közötti gyermekek esetén. A teljes depozíció tendenciáját a regionális depozíciók szuperpozíciója alakítja. Belátható, hogy a légzőszervekben kiülepedett aeroszoltömeg nagy része az emésztőrendszerbe jut, ahonnan a felszívódás általánosan kevésbé hatásos; a felszívódást, újraelosztást, biológiai feldúsulást és kiválasztást további igen összetett, szövevényes és egymással összefüggő kapcsolatrendszerek befolyásolják (Ferguson, 1990, és az ott felsorolt hivatkozások; Ruby *et al.*, 1999).

4.6.2 Fizikai igénybevétel hatása

Az előző fejezetben tárgyaltaknak megfelelően a különböző méreteloszlásokhoz (mintagyűjtési helyszínekhez) tartozó differenciális kiülepedési görbék adott elemre (összetevőre) nézve nagyon hasonlóak egymáshoz. A fizikai igénybevétel hatását a légzőszervi kiülepedésre az aeroszoltömeg példáján keresztül mutatom be. Az aeroszol depozíció kapcsolatát az elágazási egységek sorszámaival referencia fizikai igénybevételek esetén felnőtt férfinél a Széna térre vonatkozó méreteloszlást használva a 33. ábrán szemléltetem. Megállapítható, hogy a görbék alakja markánsan eltér egymástól. A nagy fizikai terheléshez tartozó depozíció két lokális maximummal rendelkezik a tüdőben. Az egyik a 12–13. elágazási egységeknél a tracheo-bronchiális tartományban, a másik a 19–22. elágazási egységeknél, az acináris tartományban található. A két csúcs a TB és Aci depozíciók különböző járulékanak az eredménye; a fizikai igénybevételnél a TB depozíció jelentősége megnő, ami az Aci depozíció csökkenését vonja maga után. Legnagyobb eltérés a fő bronchusokat érinti; a nagy fizikai terheléshez tartozó depozíciós görbe teljesen elkülönül a többitől, ami a szájlégzés megjelenésének a következménye. Látható továbbá, hogy a depozíció értékei nem monoton módon változnak a fizikai igénybevétellel. A kiülepedett mennyiséget befolyásolja a teljes belélegzett térfogat is. A felsorolt fizikai terhelésekhez rendre a 0,45, 0,54, 1,5 és 3,0 m³/h légzési sebesség tartozik (ICPR66, 1994). A depozíció és a belélegzett térfogat közös hatásának vizsgálata érdekében meghatároztam a légzőszervi depozíció sebességét a Széna téren mért medián aeroszoltömeget tekintve alapul (ami 69 µg/m³ volt a PM10 méretfrakcióban). A kiülepedési sebességet a 34. ábrán mutatom be. Megállapítható, hogy 1.: a depozíció sebessége már monotonon nő a fizikai igénybevétellel, 2.: a nagy fizikai igénybevételhez tartozó értékek elkülönülnek a többi fizikai igénybevétel adataitól, 3.: legnagyobb különbségek a TB-tartomány elején, és az utolsó néhány elágazási egységnél mutatkoznak, 4.: az aeroszol részecskék mélyebbre hatolnak a tüdőben növekvő fizikai igénybevétellel.



33. ábra: Az aeroszoltömeg légzőszervi kiülepedése a mellkason kívüli régióban és az elágazási egységekben különböző fizikai igénybevételkor felnőtt férfinél a Széna térre vonatkozó tömeg méreteloszlás alapján



34. ábra: Az aeroszoltömeg légzőszervi kiülepedési sebessége a mellkason kívüli régióban és az elágazási egységekben különböző fizikai igénybevételkor felnőtt férfinél $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aeroszol koncentrációt feltételezve a PM10 méretfrakcióban

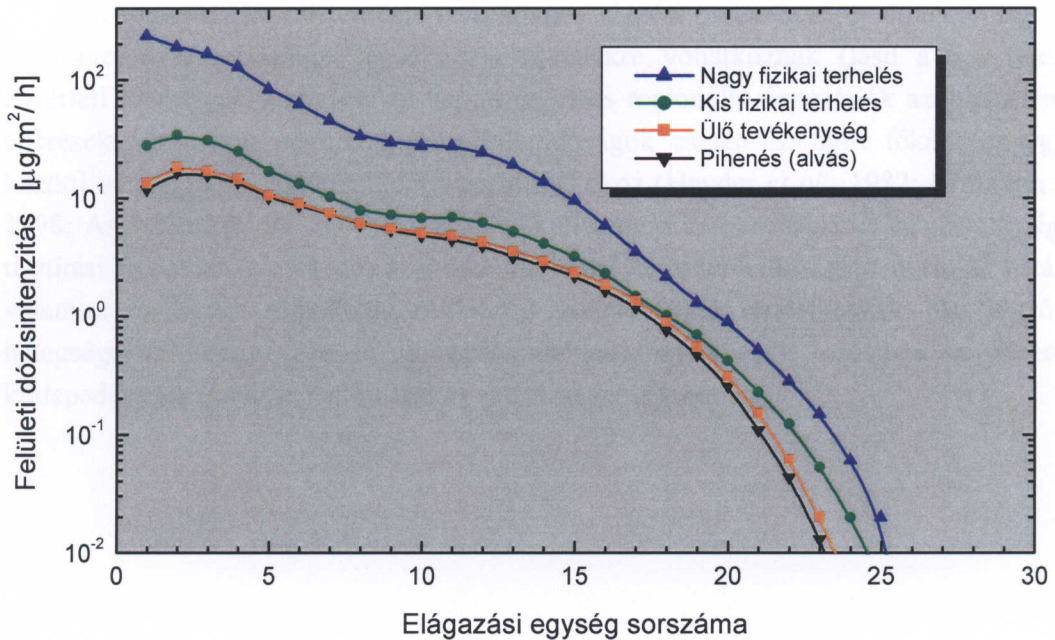
Az aeroszoltömeg regionális depozícióját az ET régióban, TB- és Aci-tartományokban különböző fizikai igénybevételkor felnőtt férfi esetén Budapest különböző mintagyűjtési helyszínein a 18. táblázatban foglaltam össze. Megfigyelhető, hogy a depozícióknak szélső értéke van kis fizikai terhelés esetén: az ET és teljes depozíció esetében maximum alakul ki, míg a TB és Aci depozíciók minimummal rendelkeznek. A kis fizikai terheléshez tartozó légzési sebesség $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$, ami összevethető az orrlégzésből a szájlégzésbe történő átmenetre jellemző, $2.1 \text{ m}^3/\text{h}$ (Niinimaa, 1981) légzési sebességgel. Az elemek depozícióját tekintve megállapítottam, hogy a legnagyobb növekedés (34–40%-os) a TB-tartományban történik, míg az Aci-tartomány depozíciója csökkenő tendenciát mutat (16–25%-al) a fizikai igénybevétellel.

A biológiai hatás szempontjából fontos az egységnyi felületre jutó aeroszol depozíció. Meghatározásához a légúti generációkhoz tartozó átlagos teljes felületet használtam fel, amit a 3.4 fejezetben tárgyalt módon számoltunk ki. A felületidepozíció-sebességet a 35. ábrán mutatom be különböző fizikai igénybevételkor felnőtt férfi esetében a Széna térre vonatkozó méreteloszlást használva, és $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tömegkoncentrációt feltételezve PM10 méretfrakcióban. Az abszolút értékek hasonlók más módszerekkel kapott adatokhoz (Venkataraman és Kao, 1999). A felületi depozíció sebessége monoton módon nő a fizikai terheléssel, de a görbék alakja teljesen eltér az eddigiektől. Az első néhány elágazási egységben történik a legnagyobb fajlagos depozíció (itt a legnagyobb az aeroszol dózisintenzitás); pihenés, ülő tevékenység és kis fizikai terhelések esetén a 2–3. légúti generációban található a maximum, míg nagy fizikai terhelésnél az első légúti generáció (a fő bronchusok) terhelt leginkább. A tüdőben a felületi depozíció sebessége 1–2 nagyságrenddel kisebb. Valószínűleg ez is hozzájárul ahhoz, hogy a légköri aeroszol a felső és centrális légutak megbetegedéseit súlyosbítja leginkább, és hogy az elsődleges daganatos tüdőbetegségek a szegmentális bronchusok és szubssegmentális bronchusokban fordulnak elő leggyakrabban (ICRP66, 1994).

Az eredmények azt mutatják, hogy a vizsgált aerodinamikai átmérőtartományban a fizikai igénybevételnek nagyobb hatása van a légzőszervi kiülepedésre, mint a méreteloszlásnak. Ez azzal magyarázható, hogy mindegyik depozíciós mechanizmus határfoka függ a levegő áramlási sebességétől: a Brown-mozgást és a gravitációs ülepedést a rezidencia idő, a tehetetlenségi impakciót pedig a részecskék sebessége befolyásolja. Ennek megfelelően, az egy légzési ciklus során bekövetkező depozíció érzékenyen változik a fizikai igénybevétellel. Ennél fontosabb azonban, hogy a nagyobb fizikai terhelés miatt megnő a belélegzett levegő térfogata légzésenként, és a légzési ciklusok száma, amelyek több belélegzett aeroszolt jelentenek.

18. táblázat: A légköri aeroszol mellkason kívüli (ET) régióban, tracheo-bronchiális (TB) tartományban és acináris (Aci) tartományban történő légzőszervi kiülepedése, átlaga és szórása (mindegyik %-ban) különböző fizikai igénybevételkor felnőtt férfi esetén a KFKI Telephelyen, Lágymányos Telephelyen, Széna téren és az Alagútban mért tömeg méreteeloszlást felhasználva.

Helyszín	KFKI Telephely		Lágymányos Telephely		Széna tér		Alagút					
	ET	TB Aci depozíció	ET	TB Aci depozíció	ET	TB Aci depozíció	ET	TB Aci depozíció				
Fizikai igénybevétel												
Pihenés (alvás)	48	4.0	6.9	43	3.7	6.5	62	3.8	5.6	65	4.0	5.7
Ülő tevékenység	50	3.8	7.2	45	3.5	7.1	64	3.5	5.8	67	3.7	5.8
Kis fizikai terhelés	61	2.5	4.8	55	2.3	4.9	74	2.0	3.5	78	2.0	3.3
Nagy fizikai terhelés	54	5.4	6.0	48	4.8	5.8	68	4.8	4.5	71	5.0	4.6



35. ábra: Az aeroszoltömeg felületi légzőszervi kiülepedési sebességének kapcsolata az elágazási egységek sorszámaival különböző fizikai terheléskor felnőtt férfinél $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aeroszol koncentrációt feltételezve a PM10 méretfrakcióban

Elért eredményeink azt mutatják, hogy a városi típusú aeroszol kiülepedése az emberi légzőszervekben nem nagyon változik a tömeg méreteloszlással a vizsgált, $0.125\text{--}16 \mu\text{m}$ aerodinamikai átmérőtartományban, aminek az általános magyarázata két okra vezethető vissza. Egyrészt, a városban kialakuló méreteloszlások a sokféle emissziós forrás szuperpozíciójának köszönhetően – bár eltérőek lehetnek –, de viszonylag széles (multipllett) csúcsokat tartalmaznak. Az ET régióban és a TB-tartományban bekövetkezett depozíciót olyan kiülepedési mechanizmusok okozzák, amelyek széles mérettartományban hatásosak, és kombinációjuk hasonló átlagos kiülepedést eredményez. Másrészt, a mellkason kívüli régióban (és részben a TB-tartomány első részében) a viszonylag kicsi és nagy részecskék eltávolítása a légáramból nagyon hatásos. Ezen „előszűrés” csökkenti az említett részecskék bejutását a tüdőbe, amelynek hatására szintén hasonló depozíció alakul ki a mélyebb tracheo-bronchiális és acináris részben. Eredményeim egyik fontos kitekintő következménye, hogy a városi aeroszoknak valószínűleg az ultrafinom méretű részecskéi felelősek leginkább az egészségügyi hatásokban tapasztalt méretfüggésért. Az ultrafinom részecskék kiülepedése a TB- és Aci-tartományokban ugyanis nagymértékben változik a részecskék átmérőjével, (lásd a 32. ábrát); ráadásul, az alveolusok fő védekező mechanizmusának kapacitása (a fagocita sejtek száma a kiülepedett ultrafinom részecskék számához viszonyítva) korlátozott.

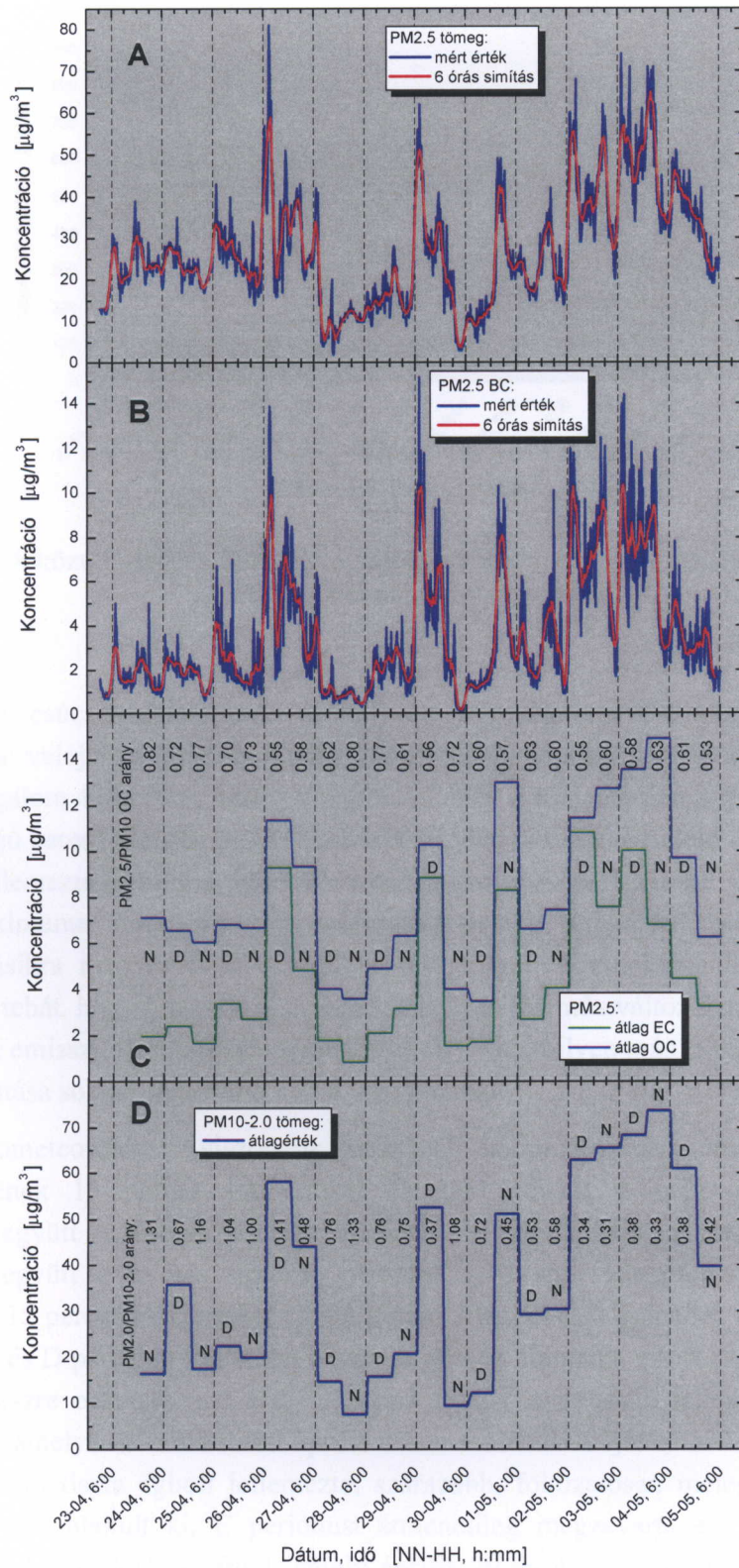
A fentiekben tárgyalt eredmények átlagos légzési paraméterű és átlagolt légzőszervi morfológiával rendelkező egészséges egyénekre vonatkoznak (lásd a 3.4 fejezetet). Kísérleti személyek tesztelésével kapott teljes és regionális depozíciók azonban lényeges eltéréseket mutattak egyező aeroszoltulajdonságok esetén is, amit főként az egyének közötti változatosság (intersubject variability) okoz (Heyder *et al.*, 1982; Hofmann *et al.*, 1998; Asgharian *et al.*, 2001). A kezdeti kiülepedett aeroszolfrakciót ráadásul még több tisztítási folyamat (clearance) is módosítja, amelyek eltérő időskálán fejtik ki hatásukat, valamint az egyes régiókban különböző jelentőséggel rendelkeznek. Az légzőszervi betegségekkel vagy állandósult problémákkal rendelkezők esetében a részecskék kiülepedésének újabb vonatkozásai és sajátosságai is lehetnek.

4.7 Időbeni változékonyság

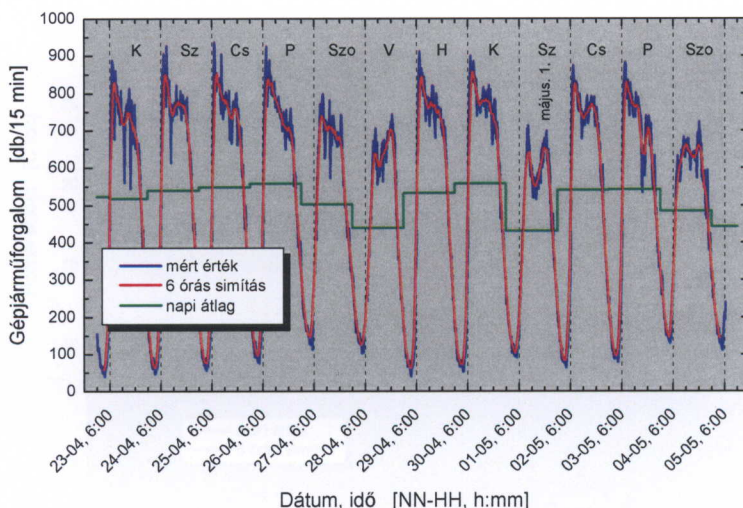
A PM_{2.5} méretfrakciójú aeroszol és BC nagy időfelbontású mérési módszerének előnyeit – kiegészítve a nappali és éjszakai időszakokra vonatkozó aeroszol és más levegőkémiai adatokkal – arra is felhasználtam, hogy tanulmányozzam az aeroszoltulajdonságok kapcsolatát a helyi vagy diffúz jellegű emissziós forrásokkal, mikrometeorológiai paraméterekkel és nagyhatótávolságú légköri transzportfolyamatokkal az aeroszol emissziós, átalakulási és transzportfolyamatainak jobb megismerése céljából. Ilyen típusú kiértékelést a napi átlagok már nem nagyon tesznek lehetővé. A budapesti városi aeroszol kutatása érdekében végzett, első terepi kampány óta néhány jól bevált mintagyűjtési módszert és eszközt, továbbá bizonyos analitikai módszereket változatlan formában alkalmaztam. Mindegyik alkalommal használtam az SFU mintagyűjtőt, amelynek mintáit mindig megmértük INAA és PIXE kombinált módszerekkel, továbbá reflektometriával. Az évek során létrehozott adatbázisok azon részei, amelyeket az említett, változatlan kísérleti módszerek közös eredményeként alakítottam ki, kitűnő lehetőséget adnak az aeroszoltulajdonságok több éves időskálán végzett összehasonlítására időtrendek meghatározása céljából.

4.7.1 Napszakos és napos időskála

Az aeroszoltulajdonságok napszakos és napos időfelbontású vizsgálatát a 2002. év tavaszán alkalmazott kísérleti módszerek és műszerek tették lehetővé. A PM_{2.5} méretfrakciójú aeroszol és BC 15 perces átlagértékeit együtt a 6 órás simított görbékkel, a PM_{2.5} méretfrakciójú OC és EC nappali és éjszakai átlagértékeit, valamint a PM₁₀–2.0 méretfrakciójú aeroszol nappali és éjszakai átlagértékeit a 36. ábra A, B, C és D paneljén tüntettem fel. A C, illetve D panelokon az egyedi PM_{2.5}/PM₁₀, illetve PM_{2.0}/PM₁₀–2.0 méretfrakciók koncentrációarányait is bemutatom. Az adatokat rendre a TEOM, az aethalométer, az FH2.5 mintagyűjtő és TOT analizátor, valamint az SFU/P, P mintagyűjtő és gravimetria alkalmazásával kaptam. Látható, hogy a PM_{2.5} aeroszol és BC koncentrációja nagymértékben változott a kampány során. A két adatsor közötti korrelációs együttható $R = 0.90$, ami közös, fő emissziós forrásukra utal. Ez minden bizonnyal a közúti gépjárműforgalom. A gépjárművek mozgása és hőhatása okozta diszperzió és reszuszpenzió miatt jelentős korrelációt ($R \geq 0.8$) tapasztaltam a PM₁₀–2.0 aeroszol és a fent említett, két mennyiség között is. A mintagyűjtés helyszíne előtt elhaladó közúti gépjárműforgalom intenzitását a 37. ábrán szemléltetem. A görbe nyilvánvaló periodicitást mutat, és ezért a forgalom korrelációja az említett koncentrációkkal nem szignifikáns. Az aeroszol légköri tartózkodási ideje (ami több óra és nap is lehet) szintén nagyban hozzájárul a jelentéktelen korrelációhoz. A gépjárműforgalmat bemutató görbén minden nap két csúcs jelenik meg, amelyek a reggeli és délutáni csúcsforgalmat



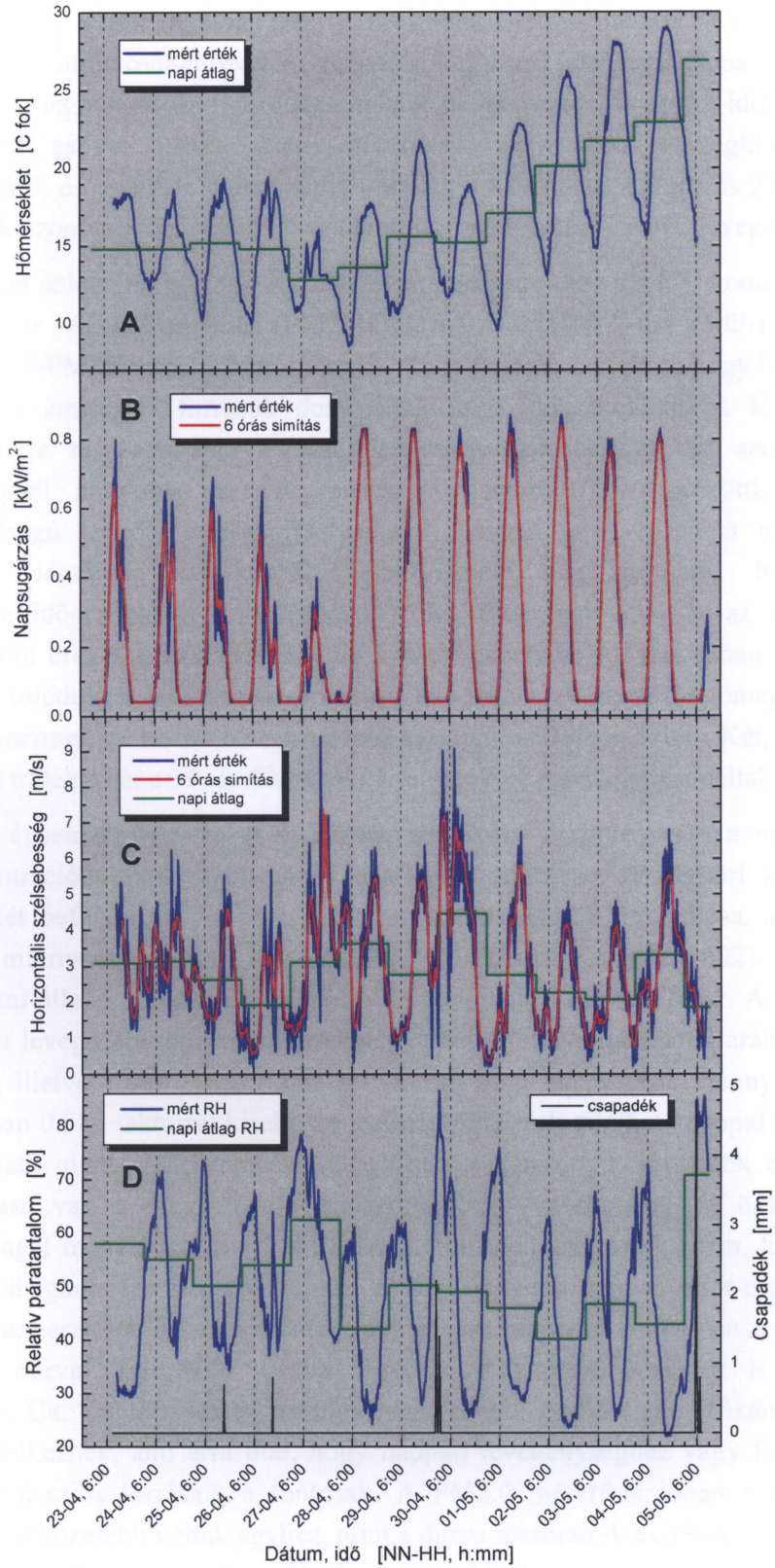
36. ábra: A PM2.5 méretfrakciójú aeroszol (A panel), BC (B panel), EC és OC (C panel), valamint a PM10–2.0 méretfrakciójú aeroszol tömegkoncentrációjának változása Budapest belvárosában a 2002. évben. A C és D panelokon az egyedi finom/durva koncentrációarányok is szerepelnek. D: nappal, N: éjszaka.



37. ábra: A közúti gépjárműforgalom változása Budapest belvárosában a 2002. évben. Az ábrán a hét napjai is szerepelnek.

képviselik. A csúcsok maximuma és helyzete a munkanapokon nagyon hasonlítanak egymásra, és valójában csak a munkaszüneti és ünnepnapokon mutatnak eltérést. A gépjárműforgalom közvetlen hatása megmutatkozik a koncentrációk görbéin. A PM_{2.5} méretfrakciójú aeroszoltömeg és BC lefutását minden nap, a megfelelő időben megjelenő, két csúcs jellemezte (amelyek különösen a simított görbén láthatók). Ugyanakkor, ezen csúcsok maximuma és egymáshoz viszonyított területe nagymértékben változott egyik napról a másikra még hasonló jellegű és átlagforgalmú munkanapok tekintetében is. Nyilvánvaló tehát, hogy a légköri koncentrációk ilyen jelentős változékonyságát – a közúti gépjárművek emissziójának ingadozásán kívül/túl – valamilyen más jelenségek okozták, és hogy ezek hatása sokkal fontosabb volt a forgalomnál.

A mikrometeorológiai viszonyok hatásának tanulmányozása érdekében a levegő hőmérsékletének 15 perces átlagértékét és napi átlagát, a napsugárzás 15 perces átlagértékét együtt a 6 órás simított görbével, a horizontális szélesség 15 perces átlagértékét együtt a 6 órás simított görbével és a napi átlaggal, valamint a relatív páratartalom 15 perces átlagértékét együtt a napi átlaggal és a csapadék alakulásával a 38. ábra A, B, C és D paneljén foglaltam össze. A görbék alapján a mintagyűjtési időszak két, elkülönülő részre osztható. Az első öt napon felhős, nedvesebb jellegű és változékony időjárás volt, amelyet a város fölött április 27-én átvonuló időjárási hidegfront zárt le. Az utolsó hét napot tiszta égbolt jellemezte, szárazabb, fokozatosan melegedő és stabilabb időjárási helyzet alakult ki. E periódust átmenetileg megzavarta egy gyorsan mozgó, záporosóval érkező időjárási front, amely április 29-én éjjel haladt át a város felett, és amelyet erős szél kísért és követett. Az első időszakban a légköri koncentrációk általában kisebbek voltak, mint a második időszakban; az átlagárékek rendszertelenül változtak napról napra, de a nappali átlagkoncentrációk általában nagyobbak voltak a következő éjszakai átlagoknál. A második periódusban, különösen a május 4-e előtti néhány napon,

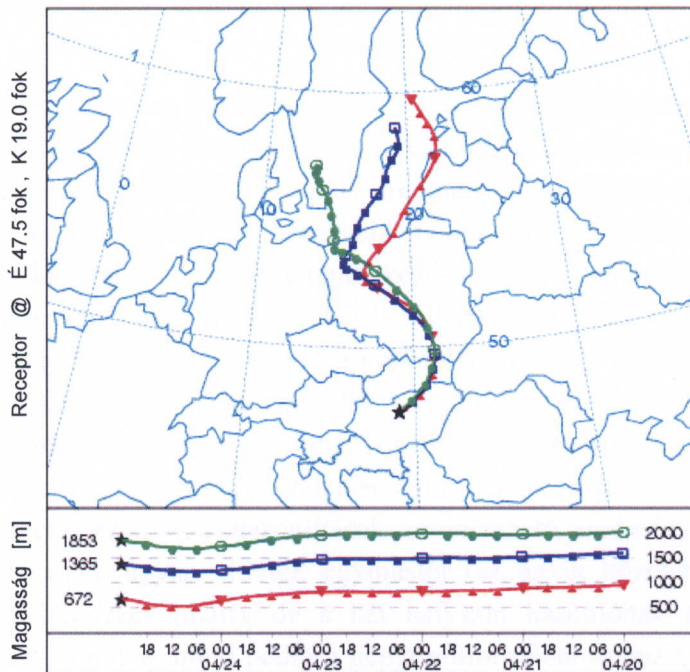


38. ábra: A hőmérséklet (A panel), napsugárzás (B panel), horizontális szélsébség (C panel), relatív páratartalom és csapadékmennyiség (D panel) változása Budapest belvárosában a 2002. évben

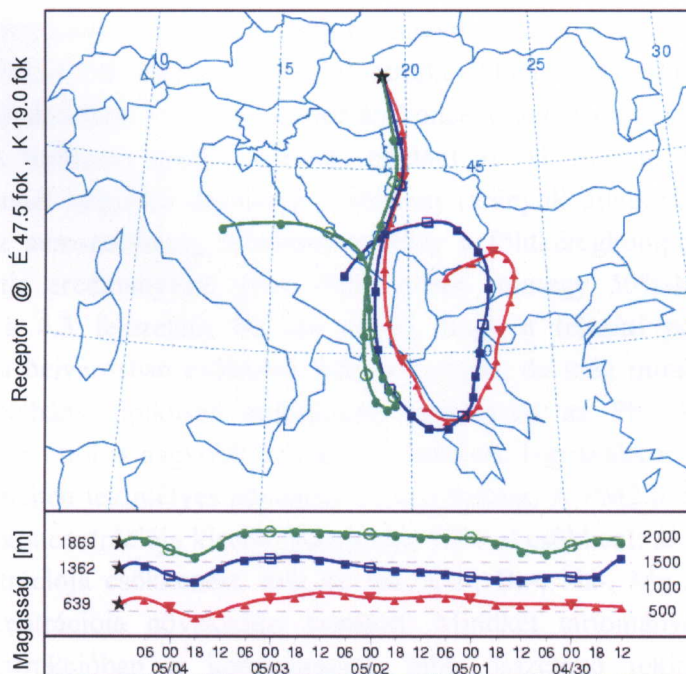
az aeroszol koncentrációk általában nagyobbak voltak és folyamatosan növekvő tendenciát mutattak. A koncentráció-halmozódás (-ráépülés, build-up) jelensége nappalok és éjszakák tekintetében is megmutatkozott. Érdekességként megjegyzem, hogy az időjárási frontok (különösen az esővel kísért front) átvonulása egybeesett a legkisebb légköri koncentrációkkal, és csaknem egész napig éreztették hatásukat. Az április 25-én és 26-án hulló csapadék azonban csak néhány órára javította a (bel)város kémiai levegőminőségét.

A 36. ábrán látható az is, hogy a szennyezett napszakokhoz kis F/C koncentrációarány tartozott mind az aeroszol esetében (PM_{2.0}/PM₁₀–2.0 arány 0.3–0.4 körüli), mind az OC esetében (PM_{2.5}/PM₁₀ arány 0.6-hoz közeli). A kis értékek azt jelzik, hogy helyi (és főleg reszuszpenziós) emissziós források domináltak ezen időszakokban. A kisebb légköri koncentrációkhoz nagyobb F/C koncentrációarány kapcsolódott; az aeroszol esetén tipikusan egynél nagyobb, az OC esetén általában 0.7–0.8 közötti, amelyek a nagyhatótávolságú légköri transzportfolyamatok hatását jelzi. Mindezt megerősítik a visszszámolt légtömeg trajektóriák, amelyekből megállapítható, hogy a kis koncentrációjú időszakokban a légtömegek főleg Skandináviából és az észak-atlanti-óceáni térségből érkeztek Budapestre, míg a szennyezettebb időszakokban a forrásrégió Dél-Európára tolódott át. A legszennyezettebb napokon a beérkező légtömeg csak lassan haladt a kontinensen, és korábban több napig keringett a Balkán fölött. Két, eltérő típusú visszszámolt trajektóriát a 39. és 40. ábrákon mutatok be szemléltetési céllal.

A 2002. évben a nappalra és éjszakára vonatkozó eredményeket a nappal/éjszaka (D/N) koncentrációarányok segítségével hasonlítottam össze. A légköri koncentrációk aktuális értékét befolyásolja az emissziós források és nyelők intenzitása, az átalakulási sebesség, a mikrometeorológia körülmények (Marcazzan *et al.*, 2002) és a levegő termodinamikai állapota. Közülük az utolsó szisztematikus eltérést okoz. A mintagyűjtés időszakában a levegő abszolút hőmérséklete, illetve a légnyomása D/N arányának átlaga rendre 1.015, illetve 1.000 voltak, ami azt jelenti, hogy ugyanazon mennyiségű kémiai anyag átlagosan 0.985 faktorral kisebb koncentrációban volt található nappal az átszivatott levegő térfogata miatt. A keveredési réteg vastagságának (pl. inverziók estén) sokkal nagyobb hatása van a megvalósuló koncentrációra. Az aeroszol és összetevői D/N arányának átlagát megvizsgálva a PM₁₀–2.0 méretfrakcióban azt kaptam, hogy egyrészt az aeroszol tömegkoncentrációja átlagosan 20%-al nagyobb nappal, mint éjszaka, ami az antropogén diszperzió és reszuszpenzió jelentőségére hívja fel ismételten a figyelmet. A különbség a durva részecskék kisebb légköri tartózkodási idejének is köszönhető. Másrészt, a S, Ca, Cu, Zn, Sb és Ba elemek az előbbi értéktől szignifikánsan nagyobb aránnyal rendelkeznek, ami arra utal, hogy nappali tevékenységhez vagy folyamatokhoz kapcsolódó emissziós forrásaik a fontosak. A PM_{2.0} méretfrakcióban a D/N arányok általában sokkal közelebb voltak egyhez, mint a durva részecskék esetében, ami elsősorban az időben (és térben) egyenletesebb koncentrációjuk, valamint a kisebb ülepedési sebességük következménye. Az aeroszoltömeg átlagos D/N aránya 1.03 volt; a Ca-, Cu-, As-, BC-, Fe- és Sb-összetevők koncentrációja jelentősen nagyobb volt nappal, míg a Ni, valamint a K, V és Se koncentrációja kisebb volt éjszaka, mint nappal.



39. ábra: 2002. április 25-én 1:00 órakor Budapestre érkezett légtömeg ötnapos, visszafelé számolt trajektóriája 925, 850 és 800 hPa nyomásszinteken

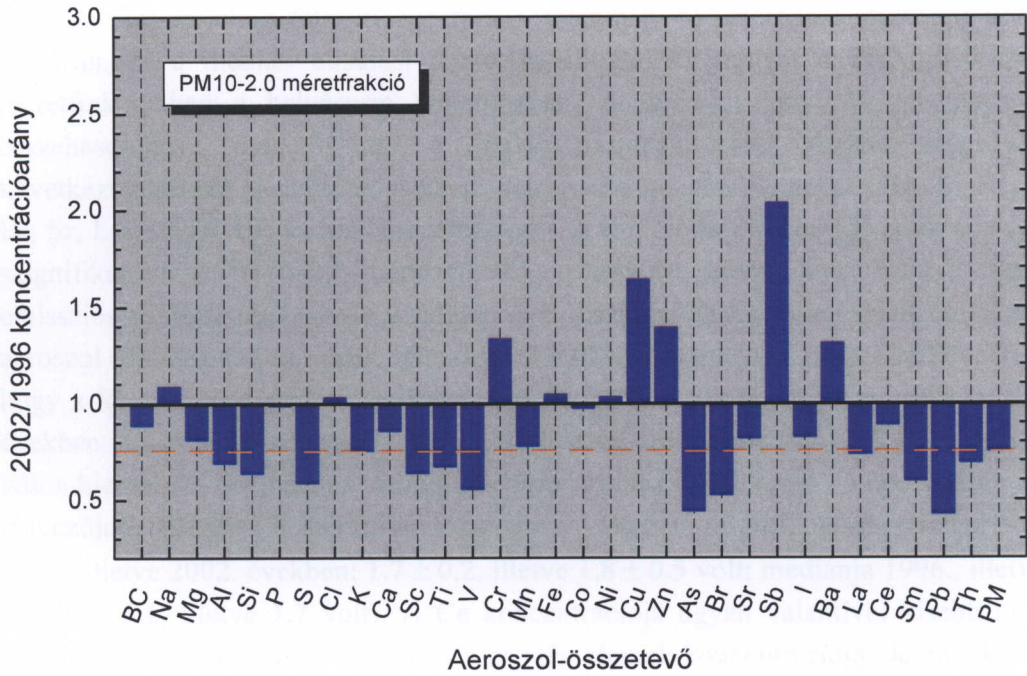


40. ábra: 2002. május 4-én 13:00 órakor Budapestre érkezett légtömeg ötnapos, visszafelé számolt trajektóriája 925, 850 és 800 hPa nyomásszinteken

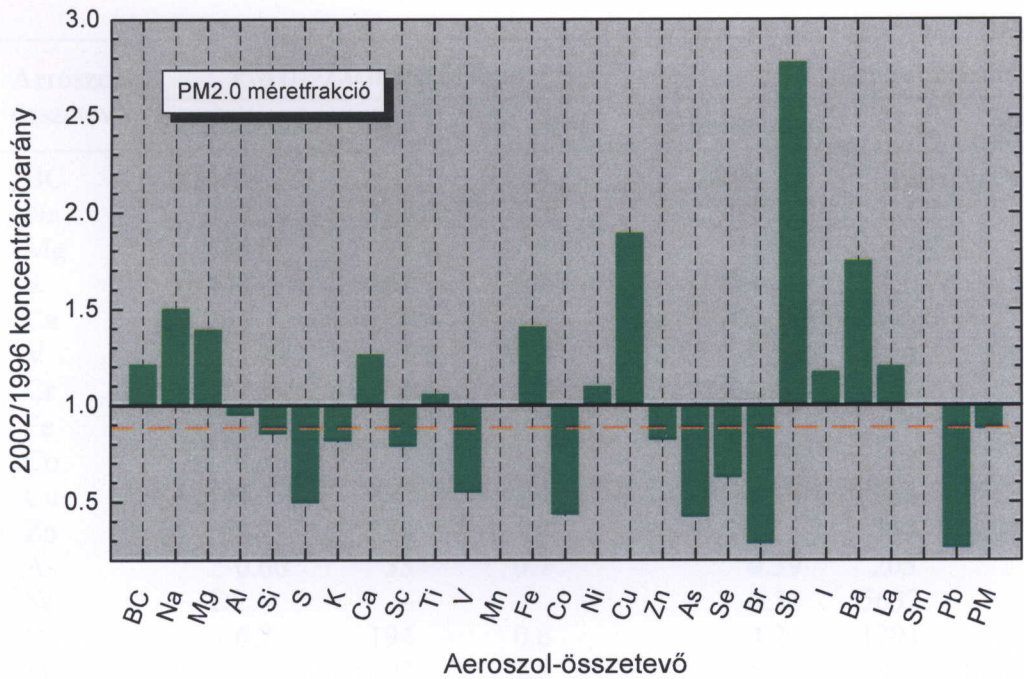
4.7.2 Éves időskála

Időtrendek meghatározása érdekében 2002/1996 koncentrációarányokat képeztem az azonos mintagyűjtési valamint analitikai módszerek alkalmazásával kapott, 1996. és 2002. évek tavaszára vonatkozó analitikai és más eredmények mediánjából és átlagából. Az arányok egyszerű, de hatásosabb eszköznek bizonyultak más, összehasonlító matematikai módszereknél (statisztikai teszteknel) a rendelkezésre álló, korlátozott mintaszám miatt. Más évek tavaszára vonatkozó eredményeket is felhasználtam a kiértékelés és értelmezés során elsősorban kiegészítő jelleggel, mert a kapcsolódó minták száma lényegesen kisebb volt a fent említett két évhez képest. Az 1996-ra és 2002-re vonatkozó medián és átlagos meteorológiai paraméterek 15%-os tartományon belül megegyeztek egymással, ami azt mutatja, hogy a két tavaszi időszak általános mikrometeorológiai szempontból valóban hasonlónak tekinthető, ezért összehasonlításuk értelmezhető eredményeket szolgáltat. A mintagyűjtési helyszínek ugyan eltértek egymástól (az egyik közelében zajló kiterjedt építkezés és területrendezés miatt), de a két helyszín hasonlóan tekinthető mind a belvárosi környezet és jelleg, mind pedig a gépjárműforgalom intenzitása szempontjából, továbbá az aeroszolnak az érintett helyszíneken tapasztalt, viszonylag egyenletes térbeli eloszlása miatt. Ezen feltevésünk adekvát voltát néhány következő adat szintén megerősíti.

Az aeroszol részecskék tömegkoncentrációjának mediánja a PM_{10-2.0} és PM_{2.0} méretfrakciókban (valódi meteorológiai viszonyok között kifejezve) az 1996. évben 48 és 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ volt, míg 2002. évben 30 és 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ értékeket kaptam. A 2002/1996 medián koncentrációk arányát az aeroszol és néhány összetevő esetében a 41., illetve a 42. ábrán tüntettem fel a PM_{10-2.0}, illetve PM_{2.0} méretfrakciókban. A 41. ábrán látható, hogy a PM_{10-2.0} méretfrakcióban az aeroszol medián koncentrációja mintegy 25%-al csökkent az évek alatt. A tipikusan geogén elemek, például az Al, Si, Sc, Ti, La, Sm és Th koncentrációja ennél nagyobb mértékben csökkent (arányuk átlagértéke 0.62), ami azt mutatja, hogy az aeroszoltömeg csökkenését főleg a földkéregkomponens alacsonyabb koncentrációsintje eredményezte (ami 2002. évben mintegy 50%-kal járult hozzá a tömeghez, lásd a 4.3 fejezetet). Ez azt jelenti, hogy a felszíni por diszperziója és reszuszpenziója a belvárosban csökkenő mértékű ugyan, de még mindig igen jelentős a tömegjáruléka. Néhány tipikusan antropogén elem mint az Pb, As és Br medián koncentrációja még ettől is nagyobb csökkenést mutatott. Ugyanakkor, az Sb, Cu, Zn, Cr és Ba elemek esetében tekintélyes növekedést tapasztaltam. A PM_{2.0} méretfrakcióban az aeroszol medián koncentrációja kisebb mértékben, 12%-al csökkent; az Pb, Br, As, Co, S, V és Se koncentrációja csökkenést, míg az Sb-, Cu-, Ba-, Na-, Mg-, Fe-, Ca- és BC-összetevők koncentrációja növekedést mutatott. Mindkét tartományban, különösen a PM_{10-2.0} méretfrakcióban a koncentrációk több összetevő tekintetében általában kismértékben csökkentek, és csak néhány esetben tapasztaltunk nagyobb mértékű növekedést. A PM_{2.0} méretfrakcióban a változások tipikusan nagyobbak voltak, mint a PM_{10-2.0} méretfrakcióban. A 19. táblázatban összefoglaltam az aeroszoltömeg és a változást mutató összetevők medián légköri koncentrációját a 2002. év tavaszán, medián



41. ábra: Az aeroszol és néhány összetevő medián légköri koncentrációjának aránya az 1996. és 2002. évek tavaszára vonatkozóan a PM10–2.0 méretfrakcióban Budapest belvárosában. Szaggatott vonallal az aeroszoltömeg arányát jelöltem.



42. ábra: Az aeroszol és néhány összetevő medián légköri koncentrációjának aránya az 1996. és 2002. évek tavaszára vonatkozóan a PM2.0 méretfrakcióban Budapest belvárosában. Szaggatott vonallal az aeroszoltömeg arányát jelöltem.

dúsulási tényezőjét (a felszíni közethez viszonyítva Al referencia elemmel) a 2002. év tavaszán, és a medián dúsulási tényezők 2002/1996 arányát a PM10–2.0 és PM2.0 méretfrakciókban a belvárosra vonatkozóan. A dúsulási tényezők medián értékének összehasonlítása megerősítette a légköri koncentrációk alapján megfogalmazott következtetéseimet. A legtöbb esetben, beleértve a geogén elemeket (Mg, Si, Sc, Ti, Mn, Fe, Sr, La, Sm és Th) és más összetevőket (K, Co, Ni és PM) az EF érték nem változott szignifikánsan a PM10–2.0 méretfrakcióban, ami azt jelenti, hogy ezen összetevők fő emissziós forrása továbbra is a felületi por diszperziója és reszuszpenziója maradt. Az aeroszol dúsulási tényezőjének változásából a PM2.0 méretfrakcióban arra következtettem, hogy a felszínközvet-eredetű aeroszol járuléka a tömeghez lényegesen csökkent az elmúlt években. A platinafémek iránti fokozott környezeti érdeklődés (lásd a 4.4.1 fejezetet) miatt külön kiemelem, hogy a Ce – mint a gépjármű-katalizátorok egyik fő hordozója – dúsulási tényezője a PM10–2.0 méretfrakcióban nem változott szignifikánsan (átlaga és szórása 1996., illetve 2002. években: 1.7 ± 0.2 , illetve 1.8 ± 0.5 volt; mediánja 1996., illetve 2002. években: 1.6, illetve 1.7 volt). A Ce koncentrációja ugyan valamivel kisebb mértékben csökkent, mint a PM vagy a tipikusan geogén elemek koncentrációja, de ennek valószínű

19. táblázat: Az aeroszoltömeg és néhány összetevő medián légköri koncentrációja ng/m^3 egységben a 2002. év tavaszán, medián dúsulási tényezője (EF) a 2002. év tavaszán, valamint a medián dúsulási tényezők 2002/1996 aránya (EF arány) a PM10–2.0 és PM2.0 méretfrakciókban Budapest belvárosában

Aeroszol- összetevő	PM10–2.0 méretfrakció			PM2.0 méretfrakció		
	Koncentráció	EF	EF arány	Koncentráció	EF	EF arány
BC	1453	2.1	1.4	8204	76	1.4
Na	353	1.0	1.6	77	1.7	1.6
Mg	386	1.8	1.3	81	2.9	1.6
S	448	161	0.7	824	0.78	0.6
Ca	2334	5.6	1.3	262	5.3	1.4
V	1.92	1.4	0.9	0.93	4.3	0.5
Cr	7.3	6.6	1.7	DL	–	–
Fe	1504	3.1	1.3	427	6.2	1.6
Co	0.39	1.4	1.2	0.09	2.5	0.4
Cu	44	76	2.2	18	252	1.9
Zn	60	83	1.7	30	263	0.8
As	0.60	33	0.7	0.39	205	0.5
Se	DL	–	–	0.31	5632	0.5
Br	6.2	194	0.6	4.2	1391	0.3
Sb	10.0	5097	2.9	5.5	18892	2.7
Ba	40	9.5	1.7	14	19	1.7
Pb	11	96	0.4	16	801	0.3
PM	30360	2.9	0.9	20050	13	0.7

DL: kimutatási határértéknél kisebb

oka az adott helyszín összetételének eltérése az átlagos felszíni közettől. A PM2.0 méretfrakciójú Ce koncentrációja mindegyik évben a kimutatási határértéknél kisebb volt.

Azon összetevők emissziós forrását, amelyek koncentrációja és/vagy dúsulási tényezője jelentősen változott az elmúlt években a korábbi fejezetekben már azonosítottam, illetve a változás okát ott vagy a fentiekben röviden tárgyaltam. Külön kell foglalkoznom azonban az ólmozott benzin kereskedelmi forgalomból történő kivonásának hatásával. Az Pb és Br az ólmozott benzin adalékanyagaiban volt megtalálható 0.386 Br/Pb tömegarányban (etil-arány). A kereskedelmi forgalmazás megszüntetésével az Pb koncentrációja már néhány hét alatt körülbelül a harmadára, 18–16 ng/m³ szintre zuhant (vö. 3. táblázattal) a belvárosban a PM2.0 méretfrakcióra vonatkozóan, és azóta is gyakorlatilag ilyen szintű koncentrációkban van jelen. Hasonló a helyzet a PM10–2.0 méretfrakcióban is. A városi háttérhelyen a PM2.0 méretfrakciójú Pb koncentrációja a felére csökkent (bár ezt viszonylag nagy relatív bizonytalansággal sikerült csak kimutatni), míg a PM10–2.0 méretfrakcióban hibahatáron belül nem változott. Az Alagútban a csökkenés mértéke nyolcszoros volt a PM2.0 méretfrakcióban. A két elem koncentrációja közötti korreláció a 2002. évben inszignifikánssá vált mindegyik mintagyűjtési helyen, illetve koncentrációjuk aránya eltér az etil-aránytól, amelyek azt mutatják, hogy fő emissziós forrásuk már nem tekinthető közösnek, illetve nem a közúti gépjárműforgalom.

5. Összefoglalás

Értekezésemben a budapesti városi aeroszollal foglalkoztam éghajlati szerepének és a környezetünkre kifejtett hatásainak jobb megismerése céljából. Konkrét célkitűzéseim a tipikusan városi tevékenységhez kapcsolódó emissziós források azonosítása, járuléknak és jelentőségének megállapítása, a kibocsátott részecskék kémiai (elemi, ionos és szerves) összetételének részletes jellemzése, további releváns fizikokémiai (pl. felületi feszültség) és fizikai (pl. méreteloszlás) tulajdonságainak meghatározása, az aeroszoltulajdonságok között lévő kapcsolatok felderítése és időváltozékonyságuk vizsgálata, továbbá a légzőszervi kiüledés tanulmányozása voltak. Tekintettel a széntartalmú összetevők jelentős tömegjárulékára, továbbá a vízdoldható szerves vegyületek fontos éghajlatmódosító szerepére, illetve az e területen nemzetközi szinten is korlátozott ismeretekre, a másodlagos, vízdoldható és felületaktív szerves aeroszolkomponensek tulajdonságait külön vizsgáltam és minősítettem.

A troposzférikus aeroszol mint multifázisú rendszer többfajta tulajdonsággal jellemezhető; a tulajdonságok gyakran lényeges térbeni és időbeni változékonysággal is rendelkeznek. A rendszer átfogó tanulmányozásához többféle kísérleti módszer együttes alkalmazása szükséges, ezért kutatómunkám során a mintagyűjtési és a mérési módszerek kiterjedt eszköztárát használtam optimalizált kombinációkban. Az aeroszol mintavétel egyik sajátos alapfeladata a kiválasztott méretfrakció elkülönítése. Elvi különbségek miatt a durva (PM10–2.0 vagy PM10–2.5) és finom (PM2.0 vagy PM2.5) aerodinamikai méretfrakcióknak van elsősorban jelentősége, míg a PM10 méretfrakciót főleg az egészségügyi hatások miatt kíséri érdeklődés. A mintavételt tehetetlenségi impaktorról, ciklonnal vagy membránszűrővel végeztem, majd az aeroszol részecskéket soros szűrőegységgel (SFU), kettéosztott áramú, nagy áramlási sebességű virtuális impaktorról (HiVol) vagy többfokozatú szűrőtartó kazettával (FH) gyűjtöttem polikarbonát membránszűrőre, kvarcszálal szűrőre vagy teflon membránszűrőre. A méreteloszlás mint az egyik alaptulajdonság jellemzéséhez sokkal több méretfrakció egyidejű elválasztása szükséges, amit egyfűvókás kaszkád impaktorról (PCI), kis depozíciós területű, kisnyomású impaktorról (SDI), és mikrofűvókás, egyenletes depozíciójú impaktorról (MOUDI) valósítottam meg az érdeklődéssel kísért átmérőtartományban. A terepi munka intenzív kampányok formájában történt Budapest városi háttérhelyén (KFKI Telephely), egyik hígulási tározója környékén (Lágymányosi Telephely), belvárosában (Széna tér, Rákóczi út, Múzeum körút) és a Várhegyi-alagútban 1996. év óta tavaszi időszakokban. A két legkiterjedtebb kampányt az 1996. és 2002. években valósítottam meg.

Az aeroszol mintagyűjtést kiegészítettem kúpos elemű oszcilláló mikromérleg (TEOM) és aethalométer on-line műszerekkel végzett nagy időfelbontású mérésekkel, illetve segédmennyiségek (légtörő gázok koncentrációjának, meteorológiai paramétereknek és a közúti gépjárműforgalom adatainak) helyszíni (*in situ*) mérésével.

Az aeroszol mintákat a következő analitikai és fizikokémiai módszerekkel vizsgáltam: gravimetria, műszeres neutronaktivációs analízis (INAA), proton-indukált röntgenemissziós analízis (PIXE), ionkromatográfia (IC), fluoreszcens spektrometria (AFS), induktív csatolású plazma-tömegspektrometria (ICP-MS), teljes szervesszén-analízis (TOC), termikus-optikai transzmissziós szénanalízis (TOT), reflektometria, termikus H, C, N és S elemanalízis (HCNS), ionnyaláb analitikai módszerek, függőcsepp-alak módszer (PDSM), mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR). Az aeroszol mintákból a vízoldható szerves vegyületeket, légköri humusszerű anyagot (HULIS-t) és arzén-módosulatokat vizes, szilárdfázisú vagy szekvenciális extrakcióval választottam el, illetve izoláltam. A minták alapján meghatároztam a részecskék tömegkoncentrációját, továbbá 44 elem, fő szeretlen ionok és a széntartalmú összetevők (szerves szén, OC; elemi szén, EC; korom, BC és vízoldható szerves szén, WSOC) koncentrációját az említett méretfrakciókban. Meghatároztam az aeroszol részecskékből izolált HULIS-minta fő, elemi összetételét, és kísérletileg tanulmányoztam a HULIS-oldat felületi feszültségének viselkedését az időben, hígítással és az oldatcsepp pH-értékével. Az impaktorok adataiból az aeroszol és az elemek átlagos tömeg méreteloszlását határoztam meg.

A párhuzamosan alkalmazott, többféle elven (szűrésen és impakción) alapuló, illetve eltérő megvalósítású mintagyűjtési módszerekkel, különböző anyagú hordozókon megfelelően megválasztott időfelbontással gyűjtött aeroszol minták részben kiegészítő, részben pedig egymást átfedő analitikai mérési módszerek különleges előnyeit és lehetőségeit felhasználtam az analitikai adatok mintánkénti minőségellenőrzésére és adathitelesítésre. A szerves aeroszol mintagyűjtési művi effektusának (sampling artefacts) tanulmányozásával megállapítottam, hogy (bel)városi környezetben az adszorptív (pozitív) hatások érvényesülnek. A szerves szén mintagyűjtési művi effektusát átlagosan $(10 \pm 2)\%$, illetve $(15 \pm 2)\%$ mértékűnek minősítettem a PM_{2.5}, illetve a PM₁₀ méretfrakciókban az adott kísérleti összeállításban. A vízoldható szerves szén esetében jelentősebbnek találtam a művi effektus hatását; átlaga $(28 \pm 7)\%$ volt a PM_{2.5} méretfrakcióban. A különbség azt jelzi, hogy a szemi-illékony szerves vegyületek jobban oldódnak vízben (vagyis több poláris funkciós csoportot tartalmaznak, esetleg oxidáltabb állapotúak), mint az általános OC-hez tartozó vegyületek. A mintagyűjtési művi effektusok korrigálására tandemszűrő-kivonás módszert használtam a szerves szén és a vízoldható szerves szén esetében. A minőségügyi céllal végzett adatfeldolgozás eredményeként kiterjedt és megbízható adatbázist hoztam létre.

Az adatok feldolgozása magába foglalta az alapvető aeroszoltulajdonságok (jellemző légköri koncentrációk, dúsulási tényezők és finom/durva koncentrációarányok) és a tömegmérés meghatározását különböző méretfrakciókban; az egyváltozós matematikai statisztikai módszerekkel, korrelációs analízissel, főkomponens-analízissel történő adatkiértékelést; a kalibrált kaszkád impaktorok adatainak matematikai invertálását MICRON számítógépes programmal a valódi méreteloszlások meghatározása érdekében; illesztések elvégzését; valamint különálló modellek (marker-modell, Köhler-modell, IDEAL légúti kiülepedés modell) keretében végzett adatkiértékelést. Az eredmények értelmezésének elősegítéséhez visszafelé számolt légcella-trajektóriákat határoztam meg a HYSPLIT modell segítségével.

A méret szerint frakcionált aeroszolmintákra vonatkozó részletes légköri koncentrációkból felállított aeroszol tömegmérlegen keresztül megállapítottam, hogy a széntartalmú aeroszoltípusok meghatározó komponensei a finom méretfrakciójú aeroszolnak. A PM_{2.0} méretfrakciójú aeroszoltömeg 43%-át szerves aeroszol (OM), 21%-át elemi szén alkotja; a szulfát aeroszol járuléka 13%. A grafit jellegű szén kitűnő (összegezõ) mutatója a nagyvárosi/antropogén tevékenységnek; koncentrációja egy nagyságrenddel nagyobb a (bel)városban, mint a városi háttérhelyen. A PM_{10–2.0} méretfrakcióban a felszíni közet eredetű aeroszol, illetve a szerves aeroszol voltak a domináns komponensek; rendre mintegy 50%, illetve 30% tömegjárulékkal. Budapest belvárosában a légköri EC (96 ± 6)-a a PM_{2.5} méretfrakcióban található. Az OC sokkal kisebb különbséggel oszlik meg a durva és finom méretfrakciók között; átlagos PM_{2.5}/PM₁₀ koncentrációaránya (65 ± 9)%, ami az aeroszoltömeg megfelelő adatához hasonló.

Az elemiszénmarker-modell alapján, továbbá az OC/EC koncentrációarány és a levegőkémiai állapotjelzők, illetve mikrometeorológiai paraméterek közötti kapcsolatok tanulmányozásával meghatároztam, hogy a másodlagos szerves aeroszol tömegjáruléka a belvárosban a nappali időszakban átlagosan (37 ± 18)% a PM_{2.0} méretfrakciót tekintve. Általában az elsődleges szerves aeroszol mennyisége dominál forgalmas utakhoz közel, de néhány rövidebb, fotokémiai aktív időszakban a másodlagos szerves aeroszol koncentrációja meghaladja a közvetlenül kibocsátott szerves vegyületek koncentrációját. A másodlagos szerves aeroszol és a légköri gázok közötti korrelációs analízis és egyéb megfontolások arra utalnak, hogy a kondenzációra képes szerves vegyületek képződése az elővegyületekből elsősorban az O₃-nal és OH-gyökkel történő oxidációval megy végbe valószínűleg a forrástól távolabb, és a szerves gőzök megoszlása a gáz és aeroszol fázisok között általában a meglévő aeroszol részecskék felületére történő kondenzációval és párolgással valósul meg.

Megállapítottam, hogy a vízdoldató szerves szén az összes szerves szén tömegének 20–50%-át alkotja a PM_{2.5} méretfrakcióban, átlaga és szórása (36 ± 8)%. A nappali és éjszakai időszakok között nem tapasztaltam szignifikáns különbséget. Az érték sokkal kisebb, mint a vidéki/kontinentális háttérhelyre, vagy a biomassza égetés környezetére vonatkozó tipikus adat (ami 60–70%). A vízdoldható szerves szén átlagos járuléka növekvő tendenciát mutat 20-tól 49 %-ig a fő emissziós forrástól fokozatosan távolodva (az Alagút, Széna tér, Lágymányos Telephely és KFKI Telephely sorrendben). Mindebből arra következtettem, hogy a WSOC jelentős része a levegőben keletkezik fotokémiai oxidációs folyamatokban, és a folyamatokhoz szükséges idő jól észlelhető.

A budapesti finom méretfrakciójú aeroszorból izolált légköri humusszerű anyag (HULIS) vizsgálatával megállapítottam, hogy az aeroszol OC-tartalmának átlagosan 17%-át, valamint a vízdoldható szerves szénnek átlagosan 54%-át HULIS képezi. Fő, elemi összetételét a C: H: N: O = 22: 32: 1: 1.8 moláris arányokkal fejeztem ki. A HULIS jelentős mértékben tartalmaz telítetlen szén-hidrogén kötéseket, valamint az alifás és aromás vegyületek mintegy 100 : 4 arányban találhatóak benne. Közvetlen mérésekkel

meghatároztam, hogy az egységnyi széntartalomra jutó szerves tömeg $(OM/OC)_{HULIS} = 1.8$ értékű, ami a szerves aeroszol OC mennyiségen alapuló minősítése szempontjából fontos. Megmutattam továbbá, hogy a HULIS friss oldatcseppjének felületi feszültsége diffúziós mechanizmussal változik. A felületi feszültség izotermájának alakját két, eltérő felületi aktivitású és molekulatömegű vegyületcsoport létezésével magyaráztam. Bizonyítottam, hogy az oldat felületi feszültsége nagymértékben csökken a HULIS koncentrációjával az aeroszol részecskék hidratációjakor megvalósuló koncentrációkkal összemérhető tartományban egészen mintegy 50 mN/m értékig, ami a tiszta víz felületi feszültségénél 32%-al kisebb. A felületi feszültség csökkenése híg oldatoknál is viszonylag jelentős, bár ennek eléréséhez néhány óra szükséges. Nem tökéletes belső keveréket képező aeroszol részecskék esetén a csökkenés felületi diffúzióval gyorsabban végbemehet. Legkisebb felületi feszültség csökkenést pH = 5 érték körüli oldatoknál tapasztaltam, ami tovább csökkent mind a savas, mind a lúgos pH-értékek felé. E kiegészítő változás mértéke a maximális csökkenés mintegy 50%-át jelentette a vizsgált koncentrációnál. A jelenséget részben az oldat ionerősségének a növekedése okozza, részben a gyenge polikarbonsavak fokozatos protonálódásával magyarázható. A megfigyelt jelenségnek lényeges szerepe lehet savas esők időszakában, amikor az esővíz pH-értéke akár kettőig is csökkenhet.

Az aeroszoltulajdonságok időváltozékonyságának vizsgálatával és matematikai módszerek alkalmazásával megbecsültem, hogy a PM10 méretfrakciójú légköri aeroszol tömegének 60–70%-a a közúti gépjárműforgalom közvetlen és közvetett emissziójához kapcsolható a belvárosban. Az aktuális légköri koncentrációk kialakulásában viszont nagyobb szerepe van a mikrometeorológiai körülményeknek, mint a fő emissziós forrás intenzitása változásának, és jelentős hatással rendelkezik a nagyhatótávolságú légköri transzportfolyamat is. A szennyezett időszakokban elsősorban a helyi és diffúz emissziós források dominálnak, ezen belül is a felszíni por diszperziója és a kiülepedett aeroszol reszuszpenziója kiemelt helyet foglal el.

A közúti gépjárművek aeroszol emissziós termékei kapcsolatrendszerének és időváltozékonyságának tanulmányozásával meghatároztam, hogy az azbesztmentes fékbetétek elterjedése és kopása eredményezi átlagosan a PM10 méretfrakciójú Sb, illetve Cu $(69 \pm 7)\%$ -át, illetve $(66 \pm 9)\%$ -át; míg a gumi futófelületek kopásából származó Zn mennyiség $(67 \pm 12)\%$ járulékot jelent felső korlátként a PM10 méretfrakciójú Zn tömegéhez. A Zn-markeren alapuló számításaim szerint a gumikopás járuléka az aeroszoltömeghez 3–8% közötti, míg a szerves aeroszol tömegéhez 10–20% a PM10 méretfrakcióban. A kopástermékek tömeg méreteloszlásában a durva módus dominál, ezért a viszonylag rövid légköri tartózkodási idejük miatt a (mikro)környezetben ülepednek ki, majd (főleg az intenzív gépjárműforgalom okozta) reszuszpenzió hatására diffúz módon, a nappali időszakokban kvázi-folyamatosan és nagymértékben dúsult arányban jutnak a felszíni porral együtt ismételtelen a levegőbe. Az említett összetevők koncentrációja jelentősen nagyobb a belvárosban, mint a városi háttérhelyen, valamint koncentrációjuk és tartalmuk növekvő időtrendet mutat a belvárosban az 1996. év óta. Mindez egyrészt lehetővé teszi az Sb, Cu és Zn, illetve a korom közúti gépjárműközlekedés markerként

történő felhasználást a kutatásban a benzin ólmozásának megszűnése után, másrészt az említett aeroszol-összetevők egészségügyi és biológiai hatásai potenciálisan veszélyesek és kevésbé ismertek. Az antimon például a nemeszenciális elemek közé tartozik, toxikus hatásai hasonlóak az arzénéhoz (ATSDR, 1992), és elsődlegesen belégzéssel kerül a szervezetünkbe. Az egészségügyi hatások nagymértékben függenek az elemek kémiai módosulataitól (speciációjától) és a fizikokémiai állapotától, amelyekről egyelőre kevés megalapozott ismerettel rendelkezünk.

Az aeroszol és 28 elemi összetevő átlagos tömeg méreteloszlását határoztam meg a KFKI Telephelyen, Lágymányos Telephelyen, Széna téren éjszakai és nappali időszakokban, valamint az Alagútban. Megmutattam, hogy a kétmódusú eloszlások esetében a durva módus relatív aránya növekvő tendenciájú az aeroszol koncentrációval (szennyezettséggel) a városi helyszíneken, míg a durva módus geometriai átlag aerodinamikai átmérője fokozatosan a nagyobb értékek felé tolódik. Ilyen körülmények között a durva és az akkumulációs módusok kialakulását nem lehet egymástól függetlennek tekinteni, és kizárólag a PM_{2.5} méretfrakción alapuló egészségügyi minősítési koncepció általános alkalmazása veszélyeket rejt, és járulékos bizonytalanságokat tartalmaz.

Összehangolt kísérleti és matematikai módszerek alkalmazásával meghatároztam az aeroszol és kiválasztott elemek tömeg méreteloszlásának finomszerkezetét. Ezek alapján azonosítottam egy új, ún. átmeneti módust az 1 µm aerodinamikai átmérő környékén a durva módus mellett a tipikusan földkéreg/geogén eredetű elemek méreteloszlásában. A módus járuléka az elemi tömeghez átlagosan csak mintegy 4%; emissziós forrása jelenlegi elképzelésem szerint a városi agglomerációban végzett széntüzeléshez kapcsolódik. Az aeroszoltömeg és több elem esetében megfigyeltem az akkumulációs módus felhasadását kondenzációs és csepp-szubmódusokra (amelyet szulfát, nitrát és ammónium esetében korábban már leírtak). A S és valószínűleg a Br, illetve bizonyos mértékben a PM felső szubmódusának kialakulása a korábban leírt, aktiválódást követő multifázisú mechanizmussal jön létre, míg a fémek esetén az eddigi keletkezési mechanizmus nehezen valószínűsíthető. Az alsó szubmódust fémek esetében is kondenzáció hozza létre, de a felső szubmódus feltehetően további, esetleg több magashőmérsékletű emissziós forrás eredménye a városi környezetben. Az Aitken-módus (aminek a heterogén nukleációs folyamatok szempontjából kitüntetett szerepe van) csak kivételesen és néhány elem esetében válik egyértelműen azonosíthatóvá a tömeg méreteloszlásokban; koncentrációja azonban ilyen alkalmakkor is elhanyagolható a többi móduséhoz képest.

Kísérletileg meghatározott tömeg méreteloszlások alkalmazásával egy légúti kiülepedési modellben megállapítottam, hogy legnagyobb kiülepedés a felső/mellkason kívüli légutakban történik. A méreteloszlásnak ebben a régióban van a legnagyobb hatása a kiülepedésre. A különböző méreteloszlásokhoz tartozó differenciális depozíciós görbék alakjában, valamint a kiülepedés mértékében első közelítésben nem tapasztaltam nagy különbségeket a tüdőre vonatkozóan a 0.125–16 µm aerodinamikai átmérőjű részecskéket tekintve. A jelenséget a regionális depozíció mechanizmusa, mértéke és a részecskék

átmérője közötti kapcsolattal, valamint a városi aeroszol méreteloszlásainak széles/összetett módusaival magyaráztam. A légutakban a $4\ \mu\text{m}$, míg a légúthólyagokban a $2\ \mu\text{m}$ aerodinamikai átmérőjű részecskék deponálódnak elsősorban. Megmutattam, hogy a fizikai igénybevételnek nagyobb hatása van a tüdőbeli kiülepedésre, mint a méreteloszlásnak a vizsgált átmérők tartományában. A jelenséget a depozíciós mechanizmus hatásfokának a levegő áramlási sebességétől való függésével, és leginkább a nagyobb fizikai igénybevételhez kapcsolódó, nagyobb belélegzett térfogattal, valamint a légzési ciklusok számának növekedésével értelmeztem. Meghatároztam, hogy az egységnyi felületre jutó aeroszol depozíció sebessége az első néhány elágazási egység estén a legnagyobb, és a tüdő felületi terhelése egy-két nagyságrenddel kisebb nála. Mindez az elsődleges tüdőbetegségek kialakulása, és aeroszol gyógyszerekkel történő kezelése szempontjából lényeges.

A kutatás levegőminőségre vonatkozó mellékterméke szintén hasznosítható. Az aeroszoltulajdonságok alapján a belvárost az európai nagyvárosokkal összehasonlítva a szennyezettebb helyek közé kell sorolni; a PM₁₀ méretfrakciójű aeroszoltömeg gyakran az egészségügyi határérték körül ingadozik. Budapest sajátossága, hogy meglehetősen poros város, és a közúti gépjárműforgalom által okozott reszuszpenzió, valamint a korom és a gépjárművek nem kipufogógáz-jellegű emissziós termékei jelentik talán a legnagyobb egészségügyi és környezeti kockázatot és problémát jelenleg. A kémiai levegőminőség megtartására és javítására előnyös hatással vannak a város geográfiai elhelyezkedéséből és meteorológiai viszonyaiból adódó kedvező adottságok.

A budapesti városi aeroszolra vonatkozó kutatási terveim között szerepel az aeroszol éghajlati szerepének további tisztázása és regionális jelentőségének meghatározása a már rendelkezésre álló adatok és több, jelenleg még folyamatban lévő fontos kísérleti vizsgálat eredményeinek együttes felhasználásával és szintézisével. A kutatást egy elviekben más hozzáállást igénylő területre, az ultrafinom légköri aeroszol témakörére és egészségügyi hatásainak megismerésére is kiterjesztem a közeljövőben.

6. Irodalomjegyzék

6.1 Felhasznált irodalom

- Albrecht, B.A., 1989. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness, *Science* 245, 1227–1230.
- Alfaro, S.C., Gaudichet, A., Gomes, L., Maillé, M., 1998. Mineral aerosol production by wind erosion: aerosol particle sizes and binding energies. *Geophys. Res. Lett.* 25, 991–994.
- Alfaro, S.C., Gomes, L., 2001. Modelling mineral aerosol production by wind erosion: emission intensities and aerosol size distributions in source areas. *J. Geophys. Res.* 106, 18075–18084.
- Allen, A.G., Nemitz, E., Shi, J.P., Harrison, R.M., Greenwood, J.C., 2001. Size distribution of trace metals in atmospheric aerosol in the United Kingdom. *Atmos. Environ.* 35, 4581–4591.
- Andreae, M.O., Andreae, T.W., Ferek, R.J., Raemdonck, H., 1984. Long-range transport of soot carbon in the marine atmosphere. *Sci. Total Environ.* 36, 73–80.
- Andreae, M.O., 1996. Raising dust in the greenhouse. *Nature* 380, 389–390.
- Andreae, M.O., Crutzen, P., 1997. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276, 1052–1058.
- Andreae, M.O., 2001. The dark side of aerosols. *Nature* 409, 671–672.
- Andreae, M.O., 2005. Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. *Nature* 435, 1187–1190.
- Asgharian, B., Hofmann, W., Bergmann, R., 2001. Particle deposition in a multiple-path model of the human lung. *Aerosol Sci. Technol.* 34, 332–339.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1992. Toxicological profile for antimony. U.S. Public Health Service, Atlanta.
- Ayers, G.P., Keywood, M.D., Gras, J.L., 1999. TEOM vs. manual gravimetric methods for determination of PM_{2.5} aerosol mass concentrations. *Atmos. Environ.* 33, 3717–3721.
- Balásházy, I., Hofmann, W., Heistracher, T., 2003. Local particle deposition pattern may play a key role in the development of lung cancer. *J. Appl. Physiol.* 94, 1719–1725.
- Bauman, S., Houmère, P.D., Nelson, J.W., 1981. Cascade impactor aerosol samples for PIXE and PESA analyses. *Nucl. Instr. Meth.* 181, 499–502.
- Berner, A., Galambos, Z., Ctyroky, P., Frühaus, P., Hitzemberger, R., Gomišček, B., Hauck, H., Preining, O., Puxbaum, H., 2004. On the correlation of atmospheric aerosol components of mass size distributions in the larger region of a central European city. *Atmos. Environ.* 38, 3950–3970.
- Bertalan, É., 2006. Induktív csatolású plazma tömegspektrometria. In: Záray, Gy. (ed.), *Az elemanalitika korszerű módszerei*. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Birch, M.E., Cary, R.A., 1996. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci. Technol.* 25, 221–241.
- Bolin, B., Cook, R.B. (eds.), 1983. *The major biogeochemical cycles and their interactions*. Wiley, New York.
- Booker, D.R., Griffiths, W.D., Lyons, C.P., Mark, D., Upton, S.L., 1998. *Aerosol sampling guidelines*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Borbély-Kiss, I., Kiss, Á.Z., Koltay, E., Szabó, Gy., Bozó, L., 2004. Sahara dust episodes in Hungarian aerosol: elemental signatures and transport trajectories. *J. Aerosol Sci.* 35, 1205–1224.
- Boyle, R.W., Jonasson, I. R., 1984. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.* 20, 223–302.
- Bozó, L., 2000. Estimation of historical lead (Pb) deposition over Hungary. *Időjárás* 104, 161–172.
- Brechtel, F.J., Kreidenweis, S.M., 2000. Predicting particle critical supersaturation from hygroscopic growth measurements in the humidified TDMA, Part I: Theory and sensitivity studies. *Journal of the Atmospheric Sciences* 57, 1854–1871.
- Brook, R.D., Brook, J.R., Rajagopalan, S., 2003. Air pollution: the heart of the problem. *Cur. Hypertens. Rep.* 5, 32–39.

- Brunekreef, B., Dockery, D.W., Krzyzanowski, M., 1995. Epidemiologic studies on short-term effects of low levels of major ambient air pollution components. *Environ. Health Persp.* 103, 3–13.
- Burnett, R.T., Brook, J.R., Dann, T., Delocla, C., Phillips, O., Cakmak, S., Vincent, R., Goldberg, M.S., Krewski, D., 2000. Association between particulate- and gas-phase components of urban air pollution and daily mortality in eight Canadian cities. *Inhalation Toxicol.* 12S, 15–39.
- Cachier, H., 1998. Carbonaceous combustion aerosol. In: Harrison, R.M., Van Grieken, R. (eds.), *Atmospheric Particles*, p. 295–348, Wiley, New York.
- Cahill, T.A., Asbaugh, L.L., Barone, J.B., Eldred, R., Feeney, P.J., Flocchini, R.G., Godart, C., Shadoan, D.J., Wolfe, G., 1977. Analysis of respirable fractions in atmospheric particles via sequential filtration. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 27, 675–678.
- Campen, M.J., Nolan, J.P., Schladweiler, M.C.J., Kodavanti, U.P., Evansky, P.A., Costa, D.L., Watkinson, W.P., 2001. Cardiovascular and thermoregulatory effects of inhaled PM-associated transition metals. A potential interaction between nickel and vanadium sulfate. *Toxicol. Sci.* 64, 243–252.
- Capel, P.D., Gunde, R., Zurcher, F., Giger, W., 1990. Carbon speciation and surface tension of fog. *Environ. Sci. Technol.* 24, 722–727.
- Castillejos, M., Borja-Aburto, V.H., Dockery, D.W., Gold, D.R., Loomis, D., 2000. Airborne coarse particles and mortality. *Inhalation Toxicol.* 12S, 67–72.
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmosphere: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Environ.* 33, 2771–2781.
- Chan, M.N., Chan, C.K., 2003. Hygroscopic properties of two model humic-like substances and their mixtures with inorganics of atmospheric importance. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5109–5115.
- Chan, Y.C., Simpson, R.W., McTainsh, G.H., Vowles, P.D., Cohen, D.D., Bailey, G.M., 1997. Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia. *Atmos. Environ.* 31, 3773–3785.
- Charlson, R.J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C.B., Warren S.G., 1991. Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus* 43B, 152–163.
- Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakley, J.A., Hansen, J.E., Hofmann, D.J., 1992. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* 255, 423–430.
- Charlson, R.J., Heintzenberg, J., 1995. *Aerosol forcing of climate*. Wiley, Chichester.
- Charlson, R.J., Valero, F.P.J., Seinfeld, J.H., 2005. In search for balance. *Science* 308, 806–807.
- CEN, 1998. Air quality. Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter. Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods. Brüssel (EN 12341).
- Chen, Y., Penner, J.E., 2005. Uncertainty analysis for estimates of the first indirect aerosol effect. *Atmos. Chem. Discuss.* 5, 4507–4543.
- Cheng, K.H., Cheng, Y.S., Yeh, H.C., Guilmette, R.A., Simpson, S.Q., Yang, Y., Swift, D.L., 1996. In-vivo measurements of nasal airway dimensions and ultrafine aerosol deposition in the human nasal and oral airways. *J. Aerosol Sci.* 27, 785–801.
- Chester, R., Lin, F.J., Murphy, K.J.T., 1989. A three stage sequential leaching scheme for the characterisation of the sources and environmental mobility of trace metals in the marine aerosol. *Environ. Techn. Lett.* 10, 887–900.
- Czitrowszky, A., Nagy, A., Jani, P., 2003. Environmental monitoring of the atmospheric pollution by aerosols. *J. Aerosol Sci.* 34S, 953–954.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H., Merrifield, T., 2001. Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 34, 23–34.
- Chung, S.H., Seinfeld, J.H., 2002. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res.* 107, 4407, doi: 10.102/2001JJD001397.
- Chýlek, P., Lesins, G.B., Videen, G., Wong, J.G.D., Pinnick, R.G., Ngo, D., Klett, J.D., 1996. Black carbon and absorption of solar radiation by clouds. *J. Geophys. Res.* 101, 23365–23371.

- Clarke, A.D., Kapustin, V.N., Shinozuka, Y., Howell, S., Huebert, B., Masonis, S., Anderson, T., Covert, D., Weber, R., Anderson, J., Zin, H., Moore, K.G. II, McNaughton, C., 2004. Size-distributions and mixtures of dust and black carbon aerosol in Asian outflow: physico-chemistry and optical properties. *J. Geophys. Res.* 109, doi: 10.1029/20003JD004378.
- Colvile, R.N., Hutchinson, E.J., Mindell, J.S., Warren, R.F., 2001. The transport sector as a source of air pollution. *Atmos. Environ.* 35, 1537–1565.
- Cox P.M., Betts, R.A., Jones, C.D., Spall, S.A., Totterdell, I.J., 2000. Acceleration of global warming due to carbon cycle feedbacks in a coupled climate model. *Nature* 408, 184–187
- Crutzen, P.J., Andreae, M.O., 1990. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science* 250, 1669–1678.
- Crutzen, P., 2004. New Directions: The growing urban heat and pollution “island” effect – impact on chemistry and climate. *Atmos. Environ.* 38, 3539–3540.
- Cruz, C.N., Pandis, S.N., 1998. The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol, *J. Geophys. Res.* 103, 13111–13123.
- Dams, R., Robbins, J.A., Rahn, K.A., Winchester, J.W., 1970. Nuclear activation techniques for the determination of trace elements in atmospheric aerosols, particulates and sludge samples. *Anal. Chem.* 42, 861–867.
- De Corte, F., Simonits, A., De Wispelaere, A., Elek, A., 1989. k₀-measurements and related nuclear data compilation for (n, γ) reactor neutron activation analysis, IIIa: Experimental. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 133, 3–41.
- Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Tagliavini, E., 2000. Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: a new approach. *J. Geophys. Res.* 105, 1481–1489.
- Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Putaud, J.-C., 2001. Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmos. Environ.* 35, 3691–3699.
- Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourchev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M.O., Tagliavini, E., Moretti, F., Artaxo, P., 2005. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 5, 5687–5749.
- Dietl, C., Reifenhäuser, W., Peichl, L., 1997. Association of antimony with traffic-occurrence in airborne dust, deposition and accumulation in standardized grass cultures. *Sci. Total Environ.* 205, 235–244.
- Dockery, D.W., Pope, C.A. III, Xu, X., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., Speizer, F.E., 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New Engl. J. Med.* 329, 1753–1759.
- Dockery, D.W., Pope, C.A. III, 1994. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Ann. Rev. Public Health* 15, 107–132.
- Dodd, J.A., Ondov, J.M., Tuncel, G., Dzubay, T.G., Stevens, R.K., 1991. Multimodal size spectra of submicrometer particles bearing various elements in rural air. *Environ. Sci. Technol.* 25, 890–903.
- Dongarrà, G., Sabatino, G., Triscari, M., Varrica, D., 2003. The effect of anthropogenic particulate emissions on roadway dust and Nerium oleander leaves in Messina (Sicily, Italy). *J. Environ. Mon.* 5, 766–773.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (Hybrid Single-particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, US National Oceanic and Atmospheric Administration, Air Resources Laboratory, Silver Spring, web address: <http://www.arl.noaa.gov/ss/models/hysplit.html>, USA.
- Dzubay, T.G., Hines, L.E., Stevens, R.K., 1976. Particle bounce errors in cascade impactors. *Atmos. Environ.* 10, 229–234.
- Facchini, M.C., Mircea, M., Fuzzi, S., Charlson, R., 1999. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature* 401, 257–259.
- Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., Loglio, G., 2000. Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmos. Environ.* 34, 4853–4857.
- Fazekas, B., Östör, J., Kiss, Z., Simonits, A., Molnár, G., 1998. Quality assurance features of “HYPERMET-PC”. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 233, 101–103.

- Fazekas, B., Révay, Zs., Östör, J., Belgya, T., Molnár, G., Simonits, A., 1999. A new method for determination of gamma-ray spectrometer non-linearity. *Nucl. Instr. Meth. A* 422, 469–473.
- Ferguson, J.E., 1990. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford.
- Fitz, D.R., 1990. Reduction of the positive organic artifact on quartz filters. *Aerosol Sci. Technol.* 12, 142–148.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1999. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmos. Environ.* 33, 2715–2724.
- Fuchs, N.A., 1964. *The mechanics of aerosols*. Pergamon, Oxford.
- Fuzzi, S., Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Mircea, M., Tagliavini, E., 2001. A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosol. *Geophys. Res. Lett.* 20, 4079–4082.
- Garg, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., Laroo, Ch., Parr, G.A., 2000. Brake wear particulate matter emissions. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4463–4469.
- Gelencsér, A., Sallai, M., Krivácsy, Z., Kiss, G., Mészáros, E., 2000a. Voltammetric evidence for the presence of humic-like substances in fog water. *Atmos. Res.* 54, 157–165.
- Gelencsér, A., Mészáros, T., Blazsó, M., Kiss, Gy., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Mészáros, E., 2000b. Structural characterisation of organic matter in fine tropospheric aerosol by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Atmos. Chem.* 37, 173–183.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Molnár, Á., Krivácsy, Z., Kiss, Gy., Mészáros, E., 2000c. Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site. *Atmos. Environ.* 34, 823–831.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Krivácsy, Z., Kiss, Gy., Molnár, A., Mészáros, E., 2002. On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol. *J. Geophys. Res.* 107, D12, doi: 10.1029/2001JD001299.
- Gelencsér, A., 2004. *Carbonaceous aerosol*. Springer, Dordrecht.
- GKM (Gazdasági és Közlekedési Minisztérium), 1997 és 2003 között, Országos közúti gépjárműállomány statisztikai adatai, Budapest.
- Graber, E.R., Rudich, Y., 2005. Atmospheric HULIS: how humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 5, 9801–9860.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Roberts, G.C., Decesari, S., Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P., Andreae, M.O., 2002. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosol over Amazonia, I. Characterisation by NMR and GC-MS. *J. Geophys. Res.* 107(D20), 8047, doi:10.1029/2001JD000336.
- Griffin, R.J., Dabdub, D., Seinfeld, J.H., 2002. Secondary organic aerosol, I. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *J. Geophys. Res.* 107, 4332, doi: 10.1029/2001JD000541.
- Gundel, L.A., Dod, R.L., Rosen, H., Novakov, T., 1984. The relationship between optical attenuation and black carbon concentration, for ambient and source particles. *Sci. Total Environ.* 36, 197–202.
- Haaf, W., Jaenicke, R., 1980. Accurate measurement of aerosol size distribution II: Construction of a new plate condenser electric mobility analyzer and first results. *J. Aerosol Sci.* 11, 201–212.
- Haefeli-Bleuer, B., Weibel, E.R., 1988. Morphometry of the human pulmonary acinus. *Anat. Rec.* 220, 401–414.
- Hänel, G., 1976. The properties of atmospheric aerosol particles as function of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air. *Adv. Geophys.* 19, 73–188.
- Hansen, A.D.A., Rosen, H., Novakov, T., 1984. The aethalometer – an instrument for real-time measurement of optical absorption by aerosol particles. *Sci. Total Environ.* 36, 191–196.
- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., 1997. Radiative forcing and climate response. *J. Geophys. Res.* 102, 6831–6864.
- Hansen, J., Sato, M., Nazarenko, L., Ruedy, R., Lacis, A., Koch, D., Tegen, I., Hall, T., Shindell, D., Santer, B., Stone, P., Novakov, T., Thomason, L., Wang, R., Wang, Y., Jacob, D., Hollandsworth, D., Bishop, L., Logan, J., Thompson, A., Stolarski, R., Lean, J., Willson, R., Levitus, S., Antonov, J., Rayner, N., Parker, D., Christy, J., 2002. Climate forcing in Goddard Institute for Space Studies SI2000 simulations. *J. Geophys. Res.* 107, 4347, doi: 10.1029/2001JD001143.
- Havránek, V., Maenhaut, W., Ducastel, G., Hanssen, J.E., 1996. Mass size distributions for atmospheric trace elements at the Zeppelin background station in Ny Ålesund, Spitsbergen. *Nucl. Instr. Meth.* B109/110, 465–470.

- Haywood, J., Boucher, O., 2000. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review. *Rev. Geophys.* 38, 513–543.
- Haywood, J.M., Ramaswamy, V., 1998. Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols. *J. Geophys. Res.* 103, 6043–6058.
- HEI Review Committee (HEI), 2002. Understanding the health effects of components of the particulate matter: progress and next steps. Health Effect Institute, Boston.
- Heidam, N.Z., 1981. Aerosol fractionation by sequential filtration with Nuclepore filters. *Atmos. Environ.* 6, 891–904.
- Heintzenberg, J., 1994. Properties of the log-normal particle size distribution. *Aerosol Sci. Technol.* 21, 46–47.
- Hering, S., Eldering, A., Seinfeld, J.H., 1997. Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in Southern California. *Atmos. Environ.* 31, 1–11.
- Hering, S.V., Friedlander, S.K., 1982. Origins of aerosol sulfur size distribution in the Los Angeles Basin. *Atmos. Environ.* 16, 2647–2656.
- Heyder, J., Gebhart, J., Stahlhofen, W., Stuck, B., 1982. Biological variability of particle deposition in the human respiratory tract during controlled and spontaneous mouth-breathing. *Ann. Occup. Hyg.* 26, 137–147.
- Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1991. Quantitative characterization of urban sources of organic aerosol by high-resolution gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1311–1325.
- Hillamo, R., Kaupinnen, E.I., 1991. On the performance of the Berner low pressure impactor. *Aerosol Sci. Technol.* 14, 33–47.
- Hillamo, R., Kerminen, V.-M., Aurela, M., Mäkelä, T., Maenhaut, W., Leck, C., 2001. Modal structure of chemical mass size distribution in the high Arctic aerosol. *J. Geophys. Res.* 106, 27555–27571.
- Hinds, W.C., 1999. *Aerosol technology*. Wiley, New York.
- Hitzenberger, R., Berner, A., Kasper-Giebl, A., Loflund, M., Puxbaum, H., 2002. Surface tension of Rax cloud water and its relation to the concentration of organic material. *J. Geophys. Res.* 107(D24), 4752, doi:10.1029/2002JD002506.
- Hitzenberger, R., Berner, A., Galambos, Z., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Schwarz, J., Müller, K., Spindler, G., Wiprecht, W., Acker, K., Hillamo, R., Mäkelä, T., 2004. Intercomparison of methods to measure the mass concentration of the atmospheric aerosol during INTERCOMP2000 – influence of instrumentation and size cuts. *Atmos. Environ.* 38, 6467–6476.
- Hofmann, W., Koblinger, L., 1990. Monte Carlo modeling of aerosol deposition in human lungs. Part II: Deposition fractions and their sensitivity to parameter variations. *J. Aerosol Sci.* 21, 675–688.
- Hofmann, W., Koblinger, L., 1992. Monte Carlo modeling of aerosol deposition in human lungs. Part III: Comparison with experimental data. *J. Aerosol Sci.* 23, 51–63.
- Hofmann, W., Bergmann, R., Ménache, M.G., 1998. The effect of intersubject variability in airway morphology on intersubject variations in particle deposition. *J. Aerosol Sci.* 29S, 943–944.
- Hopke, Ph.K., Xie, Y., Raunemaa, T., Biegalsky, S., Landsberger, S., Maenhaut, W., Artaxo, P., Cohen, D., 1997. Characterisation of the Gent Stacked Filter Unit PM10 sampler. *Aerosol Sci. Technol.* 27, 726–735.
- Horvai, Gy. (ed.), 2001. *Sokváltozós adatelemzés (kemometria)*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest.
- Hunter, L.J., Johnson, G.T., Watson, I.D., 1992. An investigation of three-dimensional characteristics of flow regimes within the urban canyon. *Atmos. Environ.* 26, 425–432.
- ICRP66 (International Commission on Radiological Protection, Publication 66), 1994. Human respiratory tract model for radiological protection. *Annals of the ICRP* 24.
- IPCC TAR (Intergovernmental Panel on Climate Change Third Assessment Report), 2001. *Climate change 2001: the scientific basis*. Cambridge University Press, New York.
- Ito, T., 1993. Size distribution of Antarctic submicron aerosol. *Tellus* 45B, 145–149.
- ISO (International Organization for Standardization), 1993. *Air quality – particle size fraction definitions for health-related sampling*. CD 7708, Genf, Svájc.
- Jacobson, M.C., Hansson, H.-C., Noone, K.J., Charlson, R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Rev. Geophys.* 38, 267–294.
- Jacobson, M.Z., 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* 409, 695–697.

- Jacobson, M.Z., 2002. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *J. Geophys. Res.* 107, 4410, doi: 10.1029/2001JD001267.
- Johansson, S.A.E., Campbell, J.L., 1988. PIXE – a novel technique for elemental analysis. Wiley, New York.
- John, W., Hering, S., Reischl, G., Sasaki, G., 1983. Characteristics of nuclepore filters with large pore size – II. Filtration properties. *Atmos. Environ.* 2, 372–382.
- John, W., Wall, S.M., Ondo, J.L., Winklmayr, W., 1990. Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol. *Atmos. Environ.* 24A, 2349–2350.
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A.S.H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., Baltensperger, U., 2004. Identification of 20 polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science* 303, 1659–1662.
- Kaufman, Y.J., Tanré, D., Boucher, O., 2002. A satellite view of aerosols in the climate system. *Nature* 419, 215–223.
- Kerminen, V.-M., Wexler, A.S., 1995. Growth laws of atmospheric aerosol particles: An examination of the bimodality of the accumulation mode. *Atmos. Environ.* 22, 3263–3275.
- Kerminen, V.-M., Aurela, M., Hillamo, R.E., Virkkula, A., 1997. Formation of particulate MSA – deductions from size distribution measurements in the Finnish Arctic. *Tellus B* 49, 159–171.
- Kiehl, J.T., Briegleb, B.P., 1993. The relative role of sulfate aerosol and greenhouse gases in climate forcing. *Science* 260, 311–314.
- Kirchstetter, T.W., Corrigan, C.E., Novakov, T., 2001. Laboratory and field investigation of gaseous organic compounds onto quartz filters. *Atmos. Environ.* 35, 1663–1671.
- Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., Ganszky, I., 2002. Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol. *J. Geophys. Res.* 107 (D21), doi: 10.1029/2001JD000603.
- Kiss, G., Tombácz, E., Varga, B., Alsberg, T., Persson, L., 2003. Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.* 37, 3783–3794.
- Kiss, G., Tombácz, E., Hansson, H.-C., 2005. Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of troposphere fine aerosol. *J. Atmos. Chem.* 50 (3), 279–294, doi:10.1007/s10874-005-5079-5.
- Kleeman, M.J., Schauer, J.J., Cass, G.R., 2000. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1132–1142.
- Knight, J., 2002. Statistical error leaves pollution data up in the air. *Nature* 417, 677–677.
- Knutti, R., Stocker, T.F., Joos, F., Plattner, G.K., 2002. Constraints on radiative forcing and future climate change from observations and climate model ensembles. *Nature* 416, 719–723.
- Koblinger, L., Hofmann, W., 1985. Analysis of human lung morphometric data for stochastic aerosol deposition calculations. *Phys. Med. Biol.* 30, 541–556.
- Koblinger, L., Hofmann, W., 1990. Monte Carlo modeling of aerosol deposition in human lungs. Part I: Simulation of particle transport in a stochastic lung structure. *J. Aerosol Sci.* 21, 661–674.
- Krachler, M., Zheng, J., Koerner, R., Zdanowicz, C., Fisher, D., Shoyk, W., 2005. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *J. Environ. Monit.* 7, 1169–1176.
- Krishnan, R., Ramanathan, V., 2002. Evidence of surface cooling from absorbing aerosol. *Geophys. Res. Lett.* 29, doi: 10.1029/2002GL014687.
- Kristensson, A., Johansson, Ch., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., Vesely, V., 2004. Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmos. Environ.* 38, 657–673.
- Krivácsy, Z., Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., Sárvári, Z., Gelencsér, A., Molnár, Á., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Zappoli, S., Andracchio, S., Alsberg, T., Hansson, H.-C., Persson, L., 2000. Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. *Atmos. Environ.* 34, 4273–4281.
- Krivácsy, Z., Gelencsér, A., Kiss, G., Mészáros, E., Molnár, A., Hoffer, A., Mészáros, T., Sárvári, Zs., Temesi, D., Varga, B., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., 2001. Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch. *J. Atmos. Chem.* 39, 235–259.

- Kubátová, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., 2003. Organic compounds in urban aerosols from Gent, Belgium: Characterization, sources, and seasonal differences. *J. Geophys. Res.*, 30, 1996, doi: 10.1029/2003/GLO17738.
- Kulmala, M., 2003. How particles nucleate and grow. *Science* 302, 1000–1001.
- Kupiainen, K.J., Tervahattu, H., Räisänen, M., Mäkelä, T., Aurelia, M., Hillamo, R., 2005. Size and composition of airborne particles from pavement wear, tires, and traction sanding. *Environ. Sci. Techn.* 39, 699–706.
- Landsberger, S., 1999. Trace element determination of airborne particles by neutron activation analysis. In: Landsberger, S., Cratchman, M. (eds.), *Elemental analysis of airborne particles*. Gordon Breach, Amsterdam.
- Langer, J., Rodhe, H., Crutzen, P.J., Zimmermann, P., 1992. Anthropogenic influence on the distribution of tropospheric sulfate aerosol. *Nature* 359, 712–716.
- Larssen, S., Kozakovic, L., 2003. EuroAirnet - Status report 2000, Technical report No. 90. European Environmental Agency, Copenhagen.
- Lavanchy, V.M.H., Gäggeler, H.W., Nyeki, S., Baltensperger, U., 1999. Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aetolometer at the high-Alpine research station Jungfraujoch. *Atmos. Environ.* 33, 2759–2769.
- Lee, S.J., Demokritou, Ph., Koutrakis, P., 2005. Performance evaluation of commonly used impactor substrates under various loading conditions. *J. Aerosol Sci.* 36, 881–895.
- Legret, M., Pagotto, C., 1999. Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Sci. Total Environ.* 235, 143–150.
- Lelieveld, J., Heintzenberg, J., 1992. Sulfate cooling effect on climate through in-cloud oxidation of anthropogenic SO₂. *Science* 258, 117–120.
- Li, Z., Williams, A.L., Rood, M.J., 1998. Influence of soluble surfactant properties on the activation of aerosol particles containing inorganic solute. *J. Atmos. Sci.* 55, 1859–1866.
- Liao, H., Seinfeld, J.H., 1998. Radiative forcing by mineral dust aerosols: sensitivity to key variables. *J. Geophys. Res.* 103, 31637–31645.
- Lide, D.L. (ed.), 2004. *Handbook of Chemistry and Physics*. 85th edition, CRC Press, Boca Raton.
- Liepert, B.G., 2002. Observed reduction of surface solar radiation at sites in the US and worldwide from 1961 to 1990. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1421, doi: 10.1029/2002/GLO14910.
- Liousse, C., Cachier, H., Jennings, S.G., 1993. Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variation of the specific attenuation cross-section, sigma. *Atmos. Environ.* 27, 1203–1211.
- Liousse, C., Penner, J.E., Chuang, J.J., Walton, J.J., Eddleman, H., Cachier, H., 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res.* 101, 19411–19432.
- Lippman, M., Ito, K., Nádas, A., Burnett, R.T., 2000. Association of particulate matter components with daily mortality and morbidity in urban pollutions. Research Report 95. Health Effects Institute, Cambridge, USA.
- Liu, B.Y.H., Pui, D.Y.H., Rubow, K.L., 1983. Characteristics of air filter media. In: Marple, V.A., Liu, B.Y.H. (eds.), *Aerosols and industrial work environments*. Ann Arbor Science, Ann Arbor.
- Liu, B.Y.H., Kuhlmeier, G.A., 1997. Efficiency of air sampling filter media. In: Dzubay, T.G. (ed.), *X-ray fluorescence analysis of environmental samples*. Ann Arbor Science, Ann Arbor.
- Lough, G.C., Schauer, J.J., Park, J.-S., Shafer, M.M., Deminter, J.T., Weinstein, J.P., 2005. Emission of metals associated with motor vehicles roadways. *Environ. Sci. Techn.* 39, 826–836.
- Lundgren, D.A., Burton, R.M., 1995. Effect of particle size distribution on the cut point between fine and coarse ambient mass fractions. *Inhalation Toxicol.* 7, 131–148.
- Maenhaut, W., Selen, A., Van Espen, P., Van Grieken, R., Winchester, J.W., 1981. PIXE analysis of aerosol samples collected over the Atlantic Ocean from a sailboat. *Nucl. Instr. Meth.* 181, 399–405.
- Maenhaut, W., Raemdonck, H., 1984. Accurate calibration of a Si(Li) detector for PIXE analysis. *Nucl. Instr. Meth. B1*, 123–136.
- Maenhaut, W., Raemdonck, H., Andreae, M.O., 1987a. PIXE analysis of marine aerosol samples: Accuracy and artifacts. *Nucl. Instrum. Meth. B22*, 248–253.

- Maenhaut, W., Cafmeyer, J., 1987b. Particle induced X-ray emission analysis and multivariate techniques: an application to the study of the sources of respirable atmospheric particles in Gent, Belgium. *J. Trace Microprobe Techn.* 5, 135–158.
- Maenhaut, W., Malmqvist, K., G., 1992. Particle-induced X-ray emission analysis. In: Van Grieken, R.E., Markowicz, A. (eds.), *Handbook of X-ray spectrometry*. Dekker, New York.
- Maenhaut, W., François, F., Cafmeyer, J., 1994. The "Gent" stacked filter unit sampler for the collection of atmospheric aerosols in two size fractions: description and instructions for installation and use. In: *Applied Research on Air Pollution Using Nuclear-related Analytical Techniques*. IAEA Report NAHRES-19, 249–263, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Maenhaut, W., Hillamo, R., Mäkelä, T., Jaffrezo, J.L., Bergin, M.H., Davidson, C.I., 1996. A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis. *Nucl. Instr. Meth. B109/110*, 482–487.
- Maenhaut, W., Ptasinski, J., Cafmeyer, J., 1999. Detailed mass size distributions of atmospheric aerosol species in the Negev desert, Israel, during ARACHNE-96. *Nucl. Instr. Meth. B150*, 422–427.
- Maenhaut, W., Schwarz, J., Cafmeyer, J., Chi, X., 2001. Chemical mass closure during the EUROTRAC-2 aerosol intercomp 2000. *J. Aerosol Sci.* 32, S1017–S1018.
- Mäkelä, J.M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavainen, H., Kulmala, M., 1997. Observation of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1219–1222.
- Marczagan, G.M., Valli, G., Vecchi, R., 2002. Factors influencing mass concentration and chemical composition of fine aerosols during a PM high pollution episode. *Sci. Total Environ.* 298, 65–79.
- Marple, V.A., Rubow, K.L., Behm, S.M., 1991. A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): description, calibration, and use. *Aerosol Sci. Technol.* 14, 434–446.
- Mason, B., Moore, C.B., 1982. *Principles of Geochemistry*. 4th edition, Wiley, New York.
- Mazurek, M.A., Masonjones, M.C., Masonjones, H.D., Salmon, L.G., Cass, G.R., Hallock, K.A., Leach, M., 1997. Visibility-reducing organic aerosols in the vicinity of Grand Canyon National Park: properties observed by high resolution gas chromatography. *J. Geophys. Res.* 102, 3779–3793.
- McDow, S.R., Huntzicker, J.J., 1990. Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: face velocity effects. *Atmos. Environ.* 24A, 2563–2571.
- McMurry, P.H., 2000. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.* 34, 1959–1999.
- Meng, Z., Seinfeld, J.H., 1994. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols. *Aerosol Sci. Technol.* 20, 253–265.
- Mészáros, E., 1992. Structure of continental clouds before the industrial era: a mystery to be solved. *Atmos. Environ.* 26A, 2469–2470.
- Mészáros, E., Barcza, T., Gelencsér, A., Hlavay, J., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, A., Polyák, K., 1997. Size distributions of inorganic and organic species in the atmospheric aerosol in Hungary. *J. Aerosol Sci.* 28, 1163–1175.
- Mészáros, E., 1999. *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Miguel, A.G., Cass, G.R., Weiss, J., Glovsky, M.M., 1996. Latex allergens in tire dust and airborne particles. *Environmental Health Perspectives* 104, 1180–1186.
- Milford, J.B., Davidson, C.I., 1985. The sizes of particulate trace elements in the atmosphere – a review. *J. Air Pollut. Control. Assoc.* 35, 1249–1260.
- Mircea, M., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Charlson, R.J., 2002. The influence of the organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types. *Tellus* 54B, 74–81.
- Molnár, Á., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Charlsson, H., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., 1999. The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles. *Atmos. Environ.* 33, 2745–2750.
- Monaci, F., Moni, F., Lanciotti, E., Grechi, D., Bargagli, R., 2000. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environ. Poll.* 107, 321–327.
- Morawska, L., Thomas, S., Jamriska, M., Johnson, G., 1999. The modality of particle size distributions of environmental aerosols. *Atmos. Environ.* 33, 4401–4411.
- Murray, C.J.L., Lopez, A.D., Ezzati, M., 2002. *Global burden of diseases from major risk factors: a comparative risk assessment*. Harvard University Press, Cambridge.
- Negre, M., Vindrola, D., Spera, S., Ferraris, L., Gennari, M., 2002. Effect of the chemical composition of soil humic acids on their viscosity, surface pressure, and morphology. *Soil Sci.* 167, 636–651.

- Nenes, A., Charlson, R.J., Facchini, M.C., Kulmala, M., Laaksonen, A., Seinfeld, J.H., 2002. Can chemical effects on cloud droplet number rival the first indirect effect? *Geophys. Res. Lett.* 29 (17), 1848, doi: 10.1029/2002GL015295.
- Niinimaa, V., Cole, P., Mintz, S., Shephard, R.J., 1981. Oronasal distribution of respiratory airflow. *Respir. Physiol.* 43, 69–77.
- Novakov, T., Penner, J.E., 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature* 365, 823–826.
- Novakov, T., Corrigan, C.E., 1996. Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles. *Geophys. Res. Lett.* 23, 2141–2144.
- O'Dowd, C.D., Geever, M., Hill, M.K., Jennings, S.G., Smith, M.H., 1998. New particle formation: spatial scales and nucleation rates in the coastal environment. *Geophys. Res. Lett.* 25, 1661–1664.
- Offenberg, J.H., Baker, J.E., 2000. Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres. *Atmos. Environ.* 34, 1509–1517.
- Olmez, I., Sheffield, A.E., Gordon, G.E., Houck, J.E., Pritchett, L.C., Cooper, J.A., Dzubay, T.G., Bennett, R.L., 1988. Compositions of particles from selected sources in Philadelphia for receptor modeling applications. *JAPCA* 38, 1392–1402.
- Ondov, J.M., Zoller, W.H., Gordon, G.E., 1982. Trace element emissions on aerosols from motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 16, 318–328.
- Pacyna, J.M., 1986. Emission factors of atmospheric elements. In: Nriagu, J.O., Davidson, C.I. (eds.), *Toxic metals in the atmosphere*. Wiley, New York.
- Pakkanen, T.A., Kerminen, V.-M., Korhonen, C.H., Hillamo, R.E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Maenhaut, W., 2001. Use of atmospheric elemental size distributions in estimating aerosol sources in the Helsinki area. *Atmos. Environ.* 35, 5537–5551.
- Pakkanen, T.A., Kerminen, V.-M., Loukkola, K., Hillamo, R.E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Maenhaut, W., 2003. Size distribution of mass and chemical components in street-level and rooftop PM₁ particles in Helsinki. *Atmos. Environ.* 37, 1673–1690.
- Papp, S., 2002. *Biogeokémia*. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém.
- Patashnick, H., Rupprecht, E.G., 1991. Continuous PM-10 measurements using the tapered element oscillating microbalance. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41, 1079–1083.
- Penner, J.E., Zhang, S.Y., Chuang, C.C., 2003. Soot and smoke aerosol may not warm climate. *J. Geophys. Res.* 108, 4657, doi: 10.1029/2003JD003409.
- Penner, J.E., Dong, X., Chen, Y., 2004. Observational evidence of a change in radiative forcing due to the indirect aerosol effect. *Nature* 427, 231–234.
- Petrucci, F., Bocca, B., Alimonti, A., Caroli, S., 2000. Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP-MS: preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome. *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 525–528.
- Pincus, R., Baker, M., 1994. Precipitation, solar absorption and albedo susceptibility in marine boundary layer clouds. *Nature* 372, 250–252.
- Pope, C.A. III, Dockery, D.W., Schwartz, J., 1995. Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution. *Inhalation Toxicol.* 7, 1–18.
- Pope, C.A. III, 2000. Review: epidemiological basis for particulate air pollution health standards. *Aerosol. Sci. Technol.* 32, 4–14.
- Pope, C.A. III, Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA* 287, 1132–1141.
- Pósfai, M., Anderson, J.R., Buseck, P.R., Sievering, H., 1999. Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere. *J. Geophys. Res.* 104, 21685–21693.
- Prospero, J.M., Nees, R.T., 1986. Impact of the north African drought and El-Nino on mineral dust in the Barbados trade winds. *Nature* 320, 735–738.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Baltensperger, U., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology–2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* 38, 2579–2595.

- Puxbaum, H., 2005, A macro tracer concept for atmospheric aerosol source analysis. Chemistry, Transport and Impacts of Atmospheric Pollutants with Focus on Fine Particles, Andechs, Germany.
- Raabe, O.G., Yeh, H.C., Schum, G.M., Phalen, R.F., 1976. Tracheobronchial geometry: human, dog, rat, hamster. Lovelace Foundation Report LF-53, Albuquerque.
- Rahn, K.A., 1981. The Mn/V ratio as a tracer of long-scale sources of pollution aerosol for the Arctic. *Atmos. Environ.* 15, 1457–1464.
- Rahn, K.A., Lowenthal, D.H., 1985. Elemental tracers of distant regional pollution aerosols. *Science* 223, 132–139.
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D., 2001. Aerosols, climate, and hydrological cycles. *Science* 294, 2119–2124.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos. Environ.* 34, 4215–4240.
- Reichhardt T., 1995. Weighing the health risk of airborne particulates. *Environ. Sci. Technol.* 29, 360–364.
- Reid, J.S., Hobbs, P.V., Ferek, R.J., Blake, D.R., Martins, J.V., Dunlap, M.R., Liousse, C., 1998. Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil. *J. Geophys. Res.* 103, 32059–32080.
- Riley, J.P., Chester, R., 1971. Introduction to marine chemistry. Academic Press, New York.
- Roberts, G.C., Artaxo, P., Zhou, J., Swietlicki, E., Andreae, M.O., 2002. Sensitivity of CCN spectra on chemical and physical properties of aerosol: a case study from the Amazon Basin. *J. Geophys. Res.* 107, 8070, doi: 10.1029/2001JD000583.
- Rodhe, H., 1999. Atmospheric chemistry – Clouds and climate. *Nature* 401, 223–225.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Marurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993a. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1892–1904.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., 1993b. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmos. Environ.* 27A, 1309–1330.
- Rosen, H., Hanse, A.D.A., 1984. Role of combustion-generated carbon particles in the absorption of solar radiation in the arctic haze. *Geophys. Res. Lett.* 11, 461–464.
- Ruby, M.V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D.E., Casteel, S.W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., Chappel, W., 1999. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganic soil for use in human health risk assessment. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3697.
- Ruellan, S., Cachier, H., 2002. Characterisation of fresh particulate vehicular exhaust near a Paris high flow road. *Atmos. Environ.* 35, 453–468.
- Samet, J.M., Dominici, F., Curriero, F.C., Coursac, I., Zeger, S.L., 2000. Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities, 1987–1994. *N. Engl. J. Med.* 343, 1742–1749.
- Sathees, S.K., Ramanathan, V., 2000. Large differences in tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth's surface. *Nature* 405, 60–63.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., 1995. Organics alter hygroscopic behaviour of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.* 100, 18755–18770.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.* 24, 57–109.
- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Mueller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J.-P., Hitzemberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., ten Brink, H.M., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the ‘‘INTERCOMP’’ campaigns of Eurotrac-AEROSOL. *Atmos. Environ.* 38, 6487–6496.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1–C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1169–1180.
- Schlesinger, R.B., Lippmann, M., 1978. Selective particle deposition and bronchogenic carcinoma. *Environ. Res.* 15, 424.

- Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H.J., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H.M., Giesen, K.-P., Hittenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H., 2001. Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmos. Environ.* 35, 2111–2121.
- Schutysse, P., Maenhaut, W., Dams, R., 1978. Instrumental activation analysis of dry atmospheric fall-out and rain-water. *Anal. Chim. Acta* 100, 75–85.
- Schwartz, J., 1994. Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis. *Environ. Res.* 64, 36–52.
- Schwartz, S.E., 1996. The whitehouse effect—shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview. *J. Aerosol Sci.* 27, 359–382.
- Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K., Godden, D., 1995. Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 345, 176–178.
- Seaton, A., Souta, A., Crawford, V., 1999. Particulate air pollution and the blood. *Thorax* 54, 1027–1032.
- SEC Report 1133, Impact Assessment of the Thematic Strategy on Air Pollution, Ispra, 2005.
- Seidl, W., 2000. Model for a surface film of fatty acids on rain water and aerosol particles. *Atmos. Environ.* 34, 4917–4932.
- Sempéré, R., Kawamura, K., 1996. Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific. *Atmos. Environ.* 30, 1609–1619.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley, New York.
- Shulman, M.L., Jacobson, M.C., Charlson, R.J., Synovec, R.E., Young, T.E., 1996. Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets. *Geophys. Res. Lett.* 23, 277–280.
- Simonits, A., De Corte, F., Hoste, J., 1975. Single-comparator methods in reactor neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.* 24, 31–46.
- Simonits, A., De Corte, F., Hoste, J., 1976. Zirconium as a multi-isotopic flux ratio monitor and a single comparator in reactor neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.* 31, 467–486.
- Simonits, A., De Corte, F., De Wispelaere, A., Hoste, J., 1987. Nuclear data measurements for zirconium isotopes used for activation analysis and neutron metrology. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* 113, 187–197.
- Solomon, P.A., Moyers, J.L., Fletcher, R.A., 1983. High-volume dichotomous virtual impactor for the fractionation and collection of particles according to aerodynamic size. *Aerosol Sci. Technol.* 2, 455–464.
- Spurný, K. (ed.), 1998. *Advances in aerosol filtration*. CRC Press Lewis, Boca Raton.
- Stahlhofen, W., Rudolf, G., James, A.C., 1989. Intercomparison of experimental regional aerosol deposition data. *J. Aerosol Med.* 2, 285–308.
- Stanhill, G., Cohen, S., 2001. Global dimming: a review of the evidence for widespread and significant reduction in global radiation with discussion of its probable causes and possible agricultural consequences. *Agr. Forest Met.* 107, 255–278.
- Stechmann, H., Dannecker, W., 1990. Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols. *J. Aerosol Sci.* 21, S287–S290.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies. *Atmos. Environ.* 36, 4735–4744.
- Strader, R., Lurman, F., Pandis, S.N., 1999. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmos. Environ.* 33, 4849–4863.
- Szyszkowski, B.V., 1908. Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Fettsäuren. *Z. Phys. Chem.* 64, 385–414.
- Talukdar, S.S., Swihart, M.T., 2003. An improved data inversion program for obtaining aerosol size distribution from scanning differential mobility analyzer data. *Aerosol Sci. Technol.* 37, 145–161.
- Tegen, I., Lacis, A.A., Fung, I., 1996. The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils. *Nature* 380, 419–422.
- ten Brink, H., Maenhaut, W., Hittenberger, R., Gnauk, T., Spindler, G., Even, A., Chi, X., Bauer, H., Puxbaum, H., Putaud, J.-P., Tursic, J., Berner, A., 2004. Intercomp2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. *Atmos. Environ.* 38, 6507–6519.

- Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmos. Environ.* 19, 9–25.
- Tuckermann, R., Cammenga, H.K., 2004. The surface tension of aqueous solutions of some atmospheric water-soluble organic compounds. *Atmos. Environ.* 38, 6135–6138.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos. Environ.* 29, 3527–3544.
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.* 34, 2983–3013.
- Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci. Technol.* 35, 602–610.
- Twomey, S.A., 1974. Pollution and the planetary albedo. *Atmos. Environ.* 8, 1251–1256.
- Twomey, S.A., 1977. The influence of pollution on the short-wave albedo of clouds. *J. Atmos. Sci.* 34, 1149–1152.
- Twomey, S.A., Piepgrass, X., Wolfe, T.L., 1984. An assessment of the impact of pollution on the global albedo. *Tellus* 36B, 356–366.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1997. 40 CFR, part 50, Federal Register 62, 38761.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter. Office of Research and Development, Research Triangle Park.
- Väkevä, M., Hämeri, K., Puhakka, T., Nilsson, E.D., Hohti, H., Mäkelä, J.M., 2000. Effects of meteorological processes on aerosol particle size distribution in an urban background area. *J. Geophys. Res.* 105, 9807–9821.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.-P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., Harrison, R.M., Hüglin, C., Jones, A.M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler A., Wählén, P., 2004. A European aerosol phenomenology–1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.* 38, 2561–2577.
- Van Espen, P., Nullens, H., Maenhaut, W., 1979. Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting (AXIL). In: Newbury, D.E. (ed.), *Microbeam analysis*. San Francisco Press, San Francisco.
- Van Espen, P., 1984. A program for the processing of analytical data (DPP). *Anal. Chim. Acta* 165, 31–49.
- Vardoulakis, S., Fisher, B.E.A., Pericleous, K., Gonzalez-Flesca, N., 2003. Modelling air quality in street canyons: a review. *Atmos. Environ.* 37, 155–182.
- Varga, B., Kiss, G., Ganszky, I., Gelencsér, A., Krivácsy, Z., 2001. Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol. *Talanta* 55, 561–572.
- Varga, I., Keszthelyi, T., Mészáros, R., Hakkel, O., Gilányi, T., 2005. Observation of a liquid-gas phase transition in monolayers of alkyltrimethylammonium-alkyl-sulfates adsorbed at the air/water interface. *J. Phys. Chem.* 109, 872–878.
- Vedal, S., 1997. Critical review: ambient particles and health. *J. Air Waste Manage.* 47, 551–581.
- Venkataraman, Ch., Tao, A.S., 1999. Comparison of particulate lung doses from the fine and coarse fractions of urban PM-10 aerosols. *Inhal. Toxicol.* 11, 151–169.
- Viiidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Aarnio, P., Koskentalo, T., 2002. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.* 36, 3183–3139.
- Voutilainen, A., 2001. Statistical inversion methods for reconstruction of aerosol size distributions. Report series in aerosol science, No. 52, University of Helsinki, Helsinki.
- Wallén, C.C., 1977. Climates of Central and Southern Europe. *World Survey of Climatology*, vol. 6, Elsevier, Amsterdam.
- Ward, A.F.H., Tordai, L., 1946. Time-dependence of boundary tensions of solutions. I. The role of diffusion in time-effects. *J. Chem. Phys.* 14, 453–461.
- Warneck, P., 1999. *Chemistry of the natural atmosphere*. 2nd edition, Academic Press, San Diego.
- Weckwerth, G., 2001. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmos. Environ.* 35, 5525–5536.

- Wesolowski, J.J., John, W., Devor, W., Cahill, T.A., Feeney, P.J., Wolfe, G., Flocchini, R., 1977. Collection surfaces of cascade impactors. In: Dzubay, T.G. (ed.), X-ray fluorescence analysis of environmental samples, p. 121–131. Ann Arbor Science, Ann Arbor.
- Westphal, G.P., 1981. High rate gamma-spectroscopy and related problems. *J. Radioanal. Chem.* 61, 111–119.
- Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfure aerosols. *Atmos. Environ.* 12, 135–159.
- Wichmann, H.E., Spix, C., Tuch, T., Woelke, G., Peters, A., Heinrich, J., Kreyling, W.G., Heyder, J., 2000. Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany. Part I: Role of particle number and particle mass. Health Effects Institute Research Report 98, Cambridge, USA.
- Wild, M., Ohmura, A., Gilgen, H., Rosenfeld, D., 2004. On the consistency of trends in radiation and temperature records and implication for the global hydrological cycle. *J. Geophys. Res.* 31, L11201, doi: 10.1029/2003GL019188.
- Wild, M., Gilgen, H., Roesch, A., Ohmura, A., 2005. From dimming to brightning: Decadal changes in solar radiation at the Earth's surface. *Science* 308, 847–850.
- Winklmayr, W., Wang, H-C., John, W., 1990. Adaptation of the Twomey algorithm to the inversion of cascade impactor data. *Aerosol Sci. Technol.* 13, 322–331.
- Wilson, W.E., Chow, J.C., Claiborn, C., Fusheng, W., Engelbrecht, J., Watson, J.G., 2002. Monitoring of particulate matter outdoors. *Chemosphere* 49, 1009–1043.
- Wolfenbarger, J.K., Seinfeld, J.H., 1990. Inversion of aerosol size distribution data. *J. Aerosol Sci.* 21, 227–247.
- Xilei, L., Van Renterghem, D., De Corte, F., Cornelis, R., 1989. Correction for neutron induced reaction interferences in the INAA k₀-standardisation method. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 133, 153–165.
- Yeh, H.C., Schum, G.M., 1980. Models of human lung airways and their application to inhaled particle deposition. *Bull. Math. Biol.* 42, 461–480.
- Yu, J.Z., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 1998. Identification of products containing –COOH, –OH, and –C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2357–2370.
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Mészáros, E., Hansson, H.C., Rosman, K., Zebühr, Y., 1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, *Atmos. Environ.* 33, 2733–2744.
- Záray, Gy. (ed.), 2006. Az elemanalitika korszerű módszerei. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Zoller, W.H., Gordon, G.E., 1970. Instrumental neutron activation analysis of atmospheric pollutants utilising Ge(Li) γ -ray detectors. *Anal. Chem.* 42, 257–265.
- Zoller, W. H., Gladney, E.S., Duce, R.A., 1974. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science* 183, 199–201.

6.2 Az értekezés témaköréhez kapcsolódó saját tudományos közlemények

6.2.1 Nemzetközi, referált folyóiratok

- Salma, I., Ocskay, R., Varga, I., Maenhaut, W., Surface tension of atmospheric humic-like substances in connection with relaxation, dilution and solution pH, *Journal of Geophysical Research* (submitted, 2006).
- Salma, I., Maenhaut, W., Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city, *Environmental Pollution* (in press, 2006).
- Ocskay, R., Salma, I., Wang, W., Maenhaut, W., Characterization and diurnal variation of size-resolved inorganic water-soluble ions at a rural background site, *Journal of Environmental Monitoring* 8 (2006) 300–306.
- Salma, I., Ocskay, R., Raes, N., Maenhaut, W., Fine structure of mass size distributions in urban environment, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 5363–5374.
- Maenhaut, W., Raes, N., Chi, X., Cafmeyer, J., Wang, W., Salma, I., Chemical composition and mass closure for fine and coarse aerosols at a kerbside in Budapest, Hungary, in spring 2002, *X-ray Spectrometry* 34 (2005) 290–296.
- Záray, Gy., Óvári, M., Salma, I., Steffan, I., Zeiner, M., Caroli, S., Determination of platinum in urine and airborne particulate matter from Budapest and Vienna, *Microchemical Journal* 76 (2004) 31–34.
- Salma, I., Chi, X., Maenhaut, W., Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 27–36.
- Salma, I., Maenhaut, W., Weidinger, T., Pinto, J., Temporal variation of secondary organic aerosol in downtown Budapest, *Journal of Aerosol Science* 35S1 (2004) 153–154.
- Maenhaut, W., Chi, X., Cafmeyer, J., Salma, I., Mikuška, P., Brošková, A., Večeřa, Z., Investigations during summer field campaigns in Central Europe on the performance of a diffusion denuder for the elimination of sampling artifacts for carbonaceous aerosols, *Journal of Aerosol Science* 35S2 (2004) 1069–1070.
- Maenhaut, W., Raes, N., Chi, X., Wang, W., Cafmeyer, J., Ocskay, R., Salma, I., Chemical composition and mass closure of the atmospheric aerosol at K-puszta, Hungary, in summer 2003, *Journal of Aerosol Science* 35S2 (2004) 799–800.
- Dobos, E., Borbély-Kiss, I., Kertész, Zs., Salma, I., Comparing the elemental concentration of aerosols from urban and rural areas with applying the calculation of stochastic lung model, *Journal of Aerosol Science* 35S1 (2004) 139–140.
- Salma, I., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Záray, Gy., Relationship of urban aerosol to road traffic and local meteorology, *Journal of Aerosol Science* 33S1 (2003) 695–696.
- Salma, I., Maenhaut, W., Chi, X., Ocskay, R., Záray, Gy., Mass size distribution of particulate matter in urban atmosphere, *Journal of Aerosol Science* 33S1 (2003) 693–694.
- Maenhaut, W., Raes, N., Chi, X., Cafmeyer, J., Salma, I., Carbonaceous aerosols and chemical mass closure for fine and coarse particles at a kerbside in Budapest, Hungary, in spring 2002, *Journal of Aerosol Science* 33S2 (2003) 751–752.
- Salma, I., dal Maso, M., Kulmala, M., Záray, Gy., Modal characteristics of particulate matter in urban atmospheric aerosol, *Microchemical Journal* 73 (2002) 19–26.

- Salma, I., Balásházy, I., Hofmann, W., Záray, Gy., Effect of physical exertion on the deposition of urban aerosols in the human respiratory system,
Journal of Aerosol Science 33 (2002) 983–997.
- Kertész, Zs., Balásházy, I., Borbély-Kiss, I., Hofmann, W., Hunyadi, I., Salma, I., Winkler-Heil, R., Composition, size distribution and lung deposition distribution of aerosols collected in the atmosphere of a speleotherapeutic cave situated below Budapest, Hungary,
Nuclear Instruments and Methods B189 (2002) 221–226.
- Salma, I., Maenhaut, W., Záray, Gy., Comparative study of elemental mass size distributions in urban atmospheric aerosol,
Journal of Aerosol Science 33 (2002) 339–356.
- Salma, I., Balásházy, I., Winkler-Heil, R., Hofmann, W., Záray, Gy., Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system,
Journal of Aerosol Science 33 (2002) 119–132.
- Salma, I., Maenhaut, W., Zemplén-Papp, É., Záray, Gy., Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species,
Atmospheric Environment 35 (2001) 4367–4378.
- Salma, I., Weidinger, T., Maenhaut, W., Záray, Gy., Sources of atmospheric coarse and fine particles in Budapest,
Journal of Aerosol Science 32S1 (2001) 769–S770.
- Salma, I., Maenhaut, W., Dubtsov, S., Zemplén-Papp, É., Záray, Gy., Impact of phase out of leaded gasoline on the air quality in Budapest,
Microchemical Journal 67 (2000) 127–133.
- Šlejkovec, Z., Salma, I., van Elteren, J.T., Zemplén-Papp, É., Speciation of arsenic in coarse and fine urban aerosols using sequential extraction combined with liquid chromatography,
Fresenius Journal of Analytical Chemistry 366 (2000) 830–834.
- Salma, I., Maenhaut, W., Weidinger, T., Záray, Gy., Zemplén-Papp, É., Elemental size distributions in the urban atmospheric aerosol,
Journal of Aerosol Science 31S1 (2000) 747–748.
- Salma, I., Zemplén-Papp, É., Instrumental neutron activation analysis for studying size-fractionated aerosol samples,
Nuclear Instruments and Methods A435 (1999) 462–474.
- Andreae, M.O., Andreae, T.W., Annegarn, H., Beer, J., Cachier, H., Le Canut, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Salma, I., Wienhold, F.G., Zenker, T., Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition,
Journal of Geophysical Research 103 (1998) 32 119–32 128.
- Salma, I., Maenhaut, W., Zemplén-Papp, É., Bobvos, J., Characteristics of size-fractionated urban aerosols and trace gases in Budapest,
Microchemical Journal 58 (1998) 291–305.
- Salma, I., Maenhaut, W., Bobvos, J., Zemplén-Papp, É., Multi-element composition and sources of size-fractionated aerosols in Budapest,
Journal of Aerosol Science 29S1 (1998) 67–68.
- Salma, I., Maenhaut, W., Annegarn, H.J., Andreae, M.O., Meixner, F.X., Garstang, M., Combined application of INAA and PIXE for studying the regional aerosol composition in southern Africa,
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 216 (1997) 143–148.
- Maenhaut, W., Salma, I., Cafmeyer, J., Annegarn, H.J., Andreae, M.O., Regional atmospheric aerosol composition and sources in the Eastern Transvaal, South Africa, and impact of biomass burning,
Journal of Geophysical Research 101 (1996) 23 631–23 650.
- Salma, I., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Annegarn, H.J., Andreae, M.O., PIXE analysis of cascade impactor samples collected at the Kruger National Park, South Africa,
Nuclear Instruments and Methods B85 (1994) 849–855.

6.2.2 Könyvfejezetek

- Salma, I., Műszeres neutronaktivációs analízis. In: Az elemanalitika korszerű módszerei, szerk. Záray, Gy., 417–505. old., Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006.
- Cser L., Salma, I., Molnár G., Anyagvizsgálatok neutronokkal,
In: Nukleáris tudomány és a 20. század, szerk. Vértes, A., 75–89. old.,
Műhelytanulmányok. Stratégiai Kutatások a Magyar Tudományos Akadémián, Budapest, 2001.
- Salma, I., Maenhaut, W., Zemlén-Papp, É., Bobvos, J., Chemical characteristics and temporal variation of size-fractionated urban aerosols and trace gases in Budapest,
In: Aerosol Chemical Processes in the Environment, ed. Spurny, K.R., p. 415–430, CRC Press Lewis, Boca Raton, 2000.
- László-Nagy, K., Salma, I., A γ -sugárzás kölcsönhatása az anyaggal és bevezetés a sokcsatornás γ -spektrometriába. Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, CD-ROM és internetes változat, URL <http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem/gamma/>, Budapest, 1999.

6.2.3 Magyar nyelvű folyóiratok

- Salma, I., A légköri aeroszol szerepe a globális éghajlatváltozásban.
Magyar Tudomány 2 (2006) 205–211.
- Salma, I., Ocskay, R., Budapest: poros és fakó város?
Természet Világa 137/3 (2006) 124–126.

Köszönetnyilvánítás

A légköri aeroszol kutatása kifejezetten multidiszciplináris terület, amelyet többféle szakmai háttérre támaszkodva végeztem korábbi munkahelyemen, a KFKI Atomenergia Kutatóintézetben, és végzem jelenlegi munkahelyemen, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai Intézetében. Mindkét intézetben szakavatott és elhivatott kollégákkal dolgozhattam együtt, valamint lehetőségem volt a hazai és nemzetközi aeroszol és nukleáris analitikai kutatói társadalommal való tudományos párbeszédre és szakmai együttműködésre. Kutatómunkám során az elmúlt tíz évben több kutatóval, doktori és végzős egyetemi hallgatóval, műszerésszel, laboránssal, valamint külső személlyel dolgoztam együtt közvetlenül. Mindenek előtt nekik szeretnék köszönetet mondani értékes segítségükért és támogatásukért.

I made the first initial steps into aerosol science with the research group led by Willy Maenhaut of Ghent University, Belgium. Since then we have had many fine and fruitful collaborations. I thank him for his very competent and efficient professional help.

Szeretném köszönetemet kifejezni volt, illetve jelenlegi munkahelyi vezetőmnek, Zemplénné Papp Évának értékes tanácsaiért és állandó érdeklődéséért, illetve Záray Gyulának szakmai munkám támogatásáért.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm családom türelmét és megértését a kutatói életforma sajátosságai iránt.