

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Földtudományok Doktori Iskola

Stratocumulus felhőben lejátszódó szulfátképződés modellezése csatolt bin kémiai és mikrofizikai sémával

PhD értekezés

Schmeller Gabriella

Témavezető:

Dr. Geresdi István DSc

egyetemi tanár

Pécs, 2019

Tartalomjegyzék

I.	Bevezetés.....	2
II.	Irodalmi összefoglalás.....	4
III.	Célkitűzések.....	21
IV.	Anyag és módszer.....	22
V.	Eredmények.....	36
1.	A doboz modellel kapott eredmények elemzése.....	36
1.1.	A gázok vízcseppen belüli koncentrációjának és a vízcsepp pH értékének méretfüggése.....	36
1.1.1.	Abszorpció.....	37
1.1.2.	Abszorpció és oxidáció.....	39
1.2.	Az abszorpciós egyenlet numerikus megoldásának érzékenysége az időlépés megválasztására.....	42
1.3.	Az abszorpciós és oxidációs egyenletek numerikus megoldásának érzékenysége az időlépés megválasztására.....	43
1.4.	Az oxidációs folyamatok során keletkező szulfátió mennyiségének függése a vízcsepp méretétől.....	44
2.	A kétdimenziós kinematikai modellel kapott eredmények elemzése.....	46
2.1.	A száraz aeroszol részecskék kezdeti koncentrációjának hatása a Stratocumulus felhők mikrofizikai struktúrájára és a csapadékképződésre.....	46
2.2.	Csapadékkémiai folyamatok elemzése.....	49
2.2.1.	Gázok és oldott anyagok koncentrációjának vertikális eloszlása.....	49
2.2.2.	A vízcseppek pH-ja.....	55
2.2.3.	A pH és az oldott anyagok koncentrációjának függése a vízcsepp méretétől.....	61
2.2.4.	Az ózon és a hidrogén-peroxid szerepe az S(IV) oxidációjában.....	65
2.3.	A vízcseppekben lejátszódó kémiai folyamatok hatása a szulfáttartalmú aeroszol részecskék fizikai jellemzőire.....	66
2.3.1.	Aeroszol részecskék keverési arányának változása.....	67
2.3.2.	A szulfátképződésnek a száraz aeroszol részecskék méret szerinti eloszlására és a felszíni csapadék mennyiségére gyakorolt hatása.....	74
2.4.	Érzékenységi vizsgálatok.....	78
2.4.1.	Az ammónia légköri keverési arányának hatása a szulfátképződésre.....	78
VI.	Az eredmények összefoglalása.....	82
VII.	A kutatás további irányai.....	84
	Köszönetnyilvánítás.....	85
	Irodalomjegyzék.....	86
	Függelék.....	97

I. Bevezetés

A levegőkémia, mint a meteorológia egyik legfiatalabb tudományága, a 20. sz. második felében indult gyors fejlődésnek, azonban a légkörben lejátszódó különböző kémiai folyamatok kutatása már jóval korábban, a 19. sz. végén megkezdődött. A levegő kémiai összetételének vizsgálata során kiderült, hogy a légkör számos gáz elegye. A különböző tulajdonságú gázok a légköri állapotváltozók és a napsugárzás függvényében reakcióba léphetnek egymással és a jelenlévő aeroszol részecskék¹ bevonásával komplex gáz- és folyadékfázisú kölcsönhatások indulhatnak meg. A légkör ilyen módon egy rendkívül reaktív, oxidatív tulajdonságú közeg, amelynek tanulmányozása a számos lehetséges folyamat miatt rendkívül összetett.

1839-ben Schönbein fedezte fel, hogy az addig ismert gázfázisú alkotókon kívül ózon (O_3) is található a légkörben. A későbbi, korszerűbb levegőkémiai kutatások Christian Junge nevéhez kapcsolódnak. Számos felfedezése, elméleti és gyakorlati megközelítése közül kiemelendő a légköri aeroszol részecskék megfigyelése, amely során kimutatta, hogy azok folytonos méret szerinti eloszlást mutatnak (Junge, 1963). A sztratoszférikus ózon-réteg felfedezése, illetve az első amerikai csapadékkémiai mérőhálózat felállítása is munkásságának fontos részét képezte. Amerikai tartózkodása után 1962-től a németországi Max Planck Kémiai Intézet igazgatójaként írta meg „Air Chemistry and Radioactivity” című könyvét, amely a levegőkémia egyik alapműve (Bozó és Mészáros, 2015). Magyarországon is kiemelkedő tudományos eredmények születtek a témában, kiemelendő Mészáros Ernő 1977-ben kiadott „A levegőkémia alapjai” című műve.

A mérési eljárások fejlődése lehetővé tette a tudományág egyre nagyobb mértékű kiterjedését a 20. században. A természeti környezet reagálása a túlzott ipari tevékenységre (pl. savas eső), valamint a világháborúkat követő légszennyezés emberi egészségre is ártalmas mértéke felgyorsította a levegő, illetve a csapadékvíz kémiai összetételének vizsgálata iránti igényt. Mivel a természeti- és épített környezetet legszembetűnőbben a savas eső létrehozásáért felelős gázok jelenléte terhelte, így ezek mérése, illetve légköri mennyiségének csökkentése került előtérbe. A légköri folyamatok országhatárokon átnyúló hatásai következtében egyre sürgetőbbé vált a nemzetközi egyezmények, mérési programok kialakítása.

¹ Szilárd vagy cseppfolyós részecskék (vízgőzben telítetlen levegőben).

A Meteorológiai Világszervezet (WMO) szervezésében 1969-ben kezdte meg működését a BAPMON program (Background Air Pollution Monitoring Network), majd 1989-től – az előbbi folytatásaként – a GAW program (Global Atmosphere Watch). A programok alapfeladata volt a levegőminőség megfigyelő állomáshálózat kialakítása globális és regionális szinten.

Magyarországon az első csapadékkémiai vizsgálatok a '60-as évek elején kezdődtek. A felszíni mérőállomások kialakításával lehetővé vált a csapadékvíz kémiai összetételének vizsgálata (pl. pH, elektromos vezetőképesség, nátrium-, kálium-, magnézium-, kalcium-, ammónium-, szulfát-, nitrát-, nitrit-, klorid- és ortofoszfátion tartalom meghatározása). Kezdetben a csapadékkémiai mérésekhez a mintákat nyitott mintavevővel vették, amely a mért ionok koncentrációját akár 100%-os hibával is felülbecsülhette. A probléma elhárítása érdekében automata mintavevőkből álló mérőhálózat felállítására került sor a '70-es évek végén (Horváth, 1981). A '80-as évek elején felmérték az ország mérőhálózati lefedettségét, és a kapott mérési adatok pontossága alapján (9 állomás) javaslatot tettek egy újabb csapadékkémiai mérőállomás létesítésére Nyíregyháza térségében. Az 1984. áprilisban megépült állomással a mérőhálózat már megfelelő térbeli sűrűséggel rendelkezett (Haszpra, 1985). A nemzetközi monitoring programokba bekapcsolódva az Országos Meteorológiai Szolgálat Levegőkémiai Osztálya megbízható adatokat tudott szolgáltatni. Ennek köszönhetően az OMSZ a mai napig részt vesz az ENSZ EGB EMEP programjában (ENSZ Európai Gazdasági Bizottsága Európai Megfigyelési és Értékelő Program). Az intézet a WMO légköri háttérszennyezettséggel foglalkozó központja lett, és számos szakember képzésében vettek részt Mészáros Ernő vezetésével (Bozó és Mészáros, 2015).

A technológiai fejlődés, a számítógépek növekvő számítási kapacitása lehetővé tette mind a csapadékkémiai mérési eljárások, mind a számítógépes modellezés fejlődését a levegőkémia szerteágazó tudományágában. Lehetővé vált a légkör, mint komplex fizikai-kémiai rendszer folyamatainak mélyebb megismerése, valamint különböző numerikus modellekbe történő beágyazása. Ezek a numerikus modellek sok esetben kevésbé kidolgozott összefüggéseket használnak a légkörben lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok leírására. Jelen kutatás célja a vízcseppekben lejátszódó bizonyos kémiai folyamatok modellezésének pontosítása, amely elősegítheti a folyamatok jobb megértését és pontosabb előrejelzését.

II. Irodalmi összefoglalás

A légkörben végbemenő, különböző, egymásra ható fizikai-kémiai folyamatokat először laboratóriumi körülmények között, illetve a felszíni- és repülőgépes mérések segítségével is vizsgálták. Ezek mellett – a számítógépek fejlődésének köszönhetően – folyamatosan fejlődött a folyamatokat leíró egyenletek numerikus megoldása. Nyilvánvalóvá vált azonban, hogy csak a számítógépes, vagy csak a mérési eredmények nem adnak kellő információt, így ezeket együttesen kell alkalmazni és következtetéseket levonni a légköri folyamatokra vonatkozóan.

Paul Coulier és John Aitken 1800-as évek végén végzett laboratóriumi kísérletei² világítottak rá először a kondenzációs magvaknak a felhőképződésben betöltött fontos szerepére. Az 1950-es évektől egyre több laboratóriumi kutatás indult az egyedi részecskék és a vízcseppek tanulmányozására.

Kronig – Brink (1950), valamint Kronig et al. (1951) elméleti számításokra alapozva kimutatta, hogy a cseppet körülvevő levegőben és a vízcsepp belsejében az áramlás jellege (lamináris, vagy turbulens) függ a vízcsepp méretétől. Twomey – McMaster (1955) sótartalmú cseppek kikristályosodásával létrejött kondenzációs magvak képződését vizsgálták a környezet nedvességtartalmának függvényében. Azt tapasztalták, hogy a relatív nedvesség csökkenésével bekövetkező kikristályosodás során a kezdeti, só tartalmú vízcseppből szilárd sőrészecske, majd ennek szétesése után több száz kisebb részecske (kondenzációs mag) keletkezett. Az 1960-as években Christian Junge munkássága jelentett nagy előrelépést. Megállapította, hogy az ammónium-szulfát a troposzférikus aeroszol részecskék fontos alkotója (Junge, 1963).

Az aeroszol részecskék méret szerinti eloszlásának kutatásában alapvető fontosságú Willeke – Whitby (1975) munkája. Denverben (Egyesült Államok) végzett méréseik alapján az aeroszol részecskék méret szerinti eloszlása több móduszú³. A nukleációs módus⁴ az újonnan keletkezett aeroszolok tartománya, az akkumulációs módus az úgynevezett aeroszol öregedés mértékét mutatja, a durva módus pedig a szél által szállított homok, az óceáni eredetű részecskék, illetve mechanikai hatásra keletkező részecskék (pl. hamu, pernye) méreteloszlásáról ad információt. Levegőkörnyezeti

² <http://www.matud.iif.hu/2011/10/13.htm>

³ Statisztikai jellemző (az adatsor leggyakoribb értéke).

⁴ A módus a méreteloszlás adott mérettartományát jelenti, amelyen belül a részecskék méreteloszlása lognormális.

szempontból, a háttérlevegőben lévő aeroszol méret szerinti eloszlása alapján négy kategóriát különítettek el: tiszta kontinentális, átlagos kontinentális, városi terület és óceáni levegő. Ezen felül került elkülönítésre a nem háttér városi levegőre jellemző aeroszol méret szerinti eloszlás. Whitby (1977) a szulfáttartalmú aeroszol részecskékre vonatkozóan végzett fizikai méréseket. Megállapította, hogy a légköri aeroszol részecskék méreteloszlására jellemző három módus (nukleációs-, akkumulációs- és durva módus) három lognormál eloszlással leírható, amelyekre megadta az aeroszolak fizikai paramétereit (átlagos geometriai térfogati átmérő, térfogati koncentráció). Fontos eredmény, hogy a finom aeroszol részecskék ($d < 2 \mu\text{m}$) képződése, átalakulása és légkörből való eltávozásának mechanizmusa független a durva részecskékétől ($d > 2 \mu\text{m}$). A mérések szerint a szulfáttartalmú részecskék az akkumulációs módusban helyezkednek el, az aerodinamikai átmérő $0,48 \pm 0,1 \mu\text{m}$, koncentrációjuk az óceáni területek felett $0,04 \mu\text{g m}^{-3}$, míg a kontinentális területek felett közel $80 \mu\text{g m}^{-3}$.

Twomey (1977) mérési eredményei alapján arra a következtetésre jutott, hogy a kondenzációs magvak döntően ammónium-szulfátot tartalmaznak. Ezen megállapítás összhangban van a Mészáros (1971) által publikált eredményekkel, miszerint mind a kontinentális, mind az óceáni légtömegben a vízcseppek jellemzően ammónium-szulfátot tartalmazó aeroszol részecskéken alakulnak ki. A mérési eredmények arra is utaltak, hogy a szulfáttartalmú részecskék képződési mechanizmusa eltérő nappal és éjszaka, illetve télen és nyáron.

Mészáros – Várhelyi (1975) repülőgépes mérések során gyűjtött minták kémiai analízisének eredményeit ismertette. A tanulmány lényeges megállapítása, hogy a szulfátot alkotó kén regionális szinten, $0,2 \mu\text{m}$ -nél⁵ kisebb, ún. Aitken aeroszol részecskék⁶ formájában akkumulálódik (halmozódik fel a légkörben). Mészáros (1976) megállapította, hogy: (i) a nyomgázok közül a kénvegyületek egy olyan csoportot alkotnak, amelyek aeroszol részecskéket képezve nagymértékben hozzájárulnak a légkör fizikai és kémiai tulajdonságainak módosításához; (ii) a SO_2 légkörből történő kiülepedése történhet mind száraz, mind nedves ülepedés révén; (iii) míg nyáron, a nappali órákban a SO_2 szulfáttá történő átalakulásáért elsősorban fotokémiai reakciók felelősek, amelyeket termikus reakciók követnek, addig télen a szulfát valószínűleg az aeroszol részecskéken, vagy a felületükön adszorbeált vékony vízrétegben keletkezik. Ezen két mechanizmus mellett, még számos lehetséges módja van a

⁵ Sugár

⁶ Mérettartomány: $\sim 0,001 \mu\text{m} < r < 0,1 \mu\text{m}$.

szulfátképződésnek; (iv) amennyiben a szárazföldek feletti néhány km-es légrétegtől és az óceánok feletti kb. 1-2 km-es légrétegtől eltekintünk, akkor megállapítható, hogy a troposzférikus háttérlevegőben lévő aeroszol részecskék elsősorban kénvegyületekből állnak (ammónium-szulfát, kénsav, vegyes részecskék – tengeri só és ammónium-szulfát keveréke).

A felhőben lejátszódó kémiai és fizikai folyamatok együttes vizsgálatának fontosságára hívta fel a figyelmet Möller et al. (1996). Németországban végzett, két éves mérési kampány keretében vizsgálták a felhő fizikai paramétereinek hatását a felhő kémiai összetételére. Megállapították, hogy a felhő víztartalma alapvetően befolyásolja az ionos összetételt. Fontos megállapításuk továbbá, hogy a felhő kémiai összetételének vizsgálata a légszennyezettség szempontjából a felhő bizonyos fizikai paramétereinek (víztartalom, felhőalap magassága, vízcseppek méret szerinti eloszlása) mérése nélkül értelmezhetetlen.

Számos kutató kiemelte az aeroszol részecskék tulajdonságai és a felhő kialakulása, csapadékképzése és optikai tulajdonságai közötti összefüggést. Twomey (1974) összefüggést talált az antropogén szennyezés és a planetáris albedó megváltozása között. Az antropogén eredetű szennyeződésként a levegőbe juttatott anyagok egy részéből a felhőképződés folyamatában szerepet játszó kondenzációs magvak keletkeznek. A szennyeződés miatt nagyobb koncentrációban kialakuló vízcseppek miatt megnő a visszavert sugárzás, tehát nő a felhő optikai vastagsága. A Napból érkező sugárzás így nagyobb mértékben verődik vissza ezeken a felhőkön, hozzájárulva a földfelszín hűléséhez. Budyko (1969) szerint a Napból a Földre érkező sugárzás 2%-os csökkenésével egy új, stabil, de jóval hidegebb földi éghajlat (közel jégkorszak) alakulna ki. Salma (2006) részletes összefoglalását adja a légköri aeroszol szerepének a globális éghajlatváltozásban. Az éghajlatra gyakorolt hatás szempontjából a finom aeroszol mérettartományhoz tartozó aeroszol részecskék (átmérő kisebb, mint 2 μm) a legjelentősebbek, amelyek tömegének 14 \pm 4 %-át szulfát aeroszol alkotja Budapesten (Salma et al., 2005). Éghajlati hatásuk több szinten mutatkozik meg: a több vízoldható részecskén több vízcsepp alakul ki, amelyek következtében a felhők „fehérebbek”, jobban visszaverik a napsugárzást (első közvetett hatás), a felhők élettartama megnő, csapadékmennyiségük csökken (második közvetett hatás), illetve változik a hőmérséklet függőleges eloszlása a légoszlopban, a felszín hűl (harmadik közvetett hatás).

Számos kutatás foglalkozott (pl. Salma et al., 2017) az aeroszol részecskék képződési mechanizmusával (nukleáció), azonban az értekezés ezek ismertetésére nem terjed ki.

Az aeroszol részecskék – mint kondenzációs magvak – tanulmányozásának eredményei nyilvánvalóvá tették, hogy a légkörben lejátszódó fizikai folyamatok nem függetlenek a kémiai folyamatoktól. Már az elmúlt század 60-as éveiben kimutatták, hogy a vízcseppekben lejátszódó kémiai folyamatok fontos szerepet játszanak a kondenzációs magvak tömegének növekedésében.

Az 1960-as években számos laboratóriumi kísérletet végeztek, leginkább a SO₂ elnyelődésére vonatkozóan. Cadle – Robbins (1960), illetve van den Heuvel – Mason (1963) megállapították, hogy a SO₂ szulfáttá történő alakulása csak ammónia (NH₃) jelenlétében lesz olyan mértékű, amely megmagyarázza a megfigyelt folyadékfázisbeli koncentrációkat. Terraglio – Manganelli (1967) laboratóriumi körülmények között a légkörre jellemző SO₂ koncentráció esetén vizsgálták a SO₂ vízben történő oldódását és a pH változást sík vízfelszín esetén. A kutatás azért is terjedt ki a vízben való oldódásra, mert a SO₂ légköri vízcseppekben való oldódása, és ezen részecskék lehetséges inhalálása felvetette a humánegészségügyi hatások vizsgálatának kérdését. A méréseket egy erre a célra kialakított szobában végezték, ahol gázfázisú SO₂ koncentrációt állandó értéken tartották, és a desztillált víz mintákat Petri-csészékben helyezték el a szoba teljes hosszán. A vízmintákat a SO₂ abszorbeálása után analizálták. Ezek alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a szennyezett légköri rétegen áthaladó vízcseppek jelentős mennyiségű SO₂-ot képesek abszorbeálni és kimosni a légkörből, ezzel hozzájárulva a légkör tisztulásához. Megállapították, hogy a felszíni víz filmrétegek 2 óra alatt telítődnek, így várhatóan a légkörben is hasonlóan viselkedő vízcseppek ennyi idő után már nem tudnak több SO₂-ot oldani. Az abszorbeált SO₂ tömege csak akkor növekedhet folytonosan, ha az oldott SO₂ mennyisége valamilyen kémiai reakció következtében csökken.

A szulfátnak az aeroszol részecskék képződéséhez vezető oxidációs folyamatainak megismerése döntő fontosságú volt. Horváth (1977) kifejti, hogy a SO₂ szulfát aeroszollá alakulásának mechanizmusában az S(IV)-nek S(VI)-á⁷ való oxidálódásának sebessége lesz a meghatározó, mert ez a leglassabb. Horváth (1977) számos kutató mérési eredményeit foglalta össze az oxidációs folyamatra vonatkozóan (gázfázisban, folyadékfázisban, illetve szilárd részecskék felületén), és táblázatos formában megadta a kapott reakciósebességi állandókat is. A legjobb egyezés a légköri megfigyelésekből

⁷ S(IV) = (SO₂)_{aq}, HSO₃⁻, SO₃²⁻
S(VI) = HSO₄⁻, SO₄²⁻

számolt reakciósebességi állandók között figyelhető meg. Horváth – Mészáros (1978) Budapest külvárosában végeztek méréseket a levegő SO_2 és szulfát tartalmára vonatkozóan. Az adatok segítségével meghatározták a SO_2 gáz szulfátrészecskékké történő oxidálódásának kinetikai paramétereit, és eredményeiket összehasonlították egy korábban írt tanulmány eredményeivel (Mészáros et al., 1977). A számolt reakciósebességi állandók alapján megállapították, hogy a SO_2 átalakulása szulfáttá télen gyorsabb, mint nyáron.

Penkett et al. (1979) a SO_2 vízcseppekben történő oxidációját vizsgálták laboratóriumi körülmények között. A mérési eredmények alapján megállapították, hogy 5,8 pH értéken az ózon (O_3) és a hidrogén-peroxid (H_2O_2) által képződött szulfát mennyisége megegyezik. E pH érték felett az O_3 általi, míg ez alatt a H_2O_2 általi reakció válik meghatározóvá. A H_2O_2 általi reakciónak köszönhetően jelentős mennyiségű szulfát képződik, ha a vízcseppekben a pH érték 3 és 5 között van. Ez a folyamat nagyban hozzájárul a csapadékvíz savasságához. Hegg – Hobbs (1982) azt állította, hogy a szulfátképződés nem függ különösebben a hőmérséklettől, de lineárisan függ a hidrogénion koncentrációjától. Schwartz (1982) azt találta, hogy az S(IV) legfőbb folyadékfázisbeli oxidálója a H_2O_2 . Maahs (1983) laboratóriumi mérés segítségével határozta meg az S(IV) O_3 általi oxidációjának folyadékfázisbeli sebességét a 3,1-6,2 pH tartományban, 25 °C-on. A mért sebesség értékek nagyobbak a Penkett et al. (1979) által mértnél, de jó egyezést mutattak az Erickson et al. (1977) által mért értékekkel. A kis vízcseppekre jellemző O_3 és H_2O_2 koncentrációkat, valamint tipikus pH értékeket feltételezve azt találták, hogy a vidéki területek feletti felhőkben a H_2O_2 hatásával összemérhető az O_3 szerepe az S(IV) szulfáttá történő oxidálásában. Daum et al. (1984) csapadékot nem adó, csak vízcseppeket tartalmazó, pozitív hőmérsékleti tartományban található Stratus és Stratocumulus felhőzetben lévő gázfázis és a felhővíz kémiai analízisét végezték el. Azt találták, hogy a SO_2 gázfázisbeli keverési aránya fordítottan arányos a H_2O_2 folyadékfázisbeli koncentrációjával. Ez összhangban van számos laboratóriumi kísérlet eredményével. Brink et al. (1987) repülőgépes méréseket végeztek a felhőben és a felhő körüli légkörben. A mérések során a szulfáttartalmú aeroszol részecskék koncentrációjáról és a rövidhullámú sugárzásnak a részecskéken történő szóródásáról gyűjtöttek adatokat. Megállapították, hogy a víz elpárolgása után visszamaradt anyag aeroszolként visszakerül a légkörbe.

A múlt század 70-es éveitől a kutatások fontos részévé vált a kémiai folyamatokat leíró egyenletek numerikus megoldása. A laboratóriumi eredmények felhasználásával lehetőség nyílt a numerikus modellbe épített folyamatok validálására. Az alkalmazott numerikus modellek tekintetében változatos kép alakult ki.

Le Clair et al. (1972) négy, különböző elméleti közelítés segítségével vizsgálták a cseppen belüli és az azon kívüli áramlást, és az eredményeket szélcsatornával végzett kísérleti eredményekkel vetették össze. A négy elméleti közelítés közül a legígéretesebbnek a Navier-Stokes mozgásegyenlet – cseppen kívüli és belüli áramlás – megoldását adó numerikus módszer bizonyult. Ez a numerikus közelítés ugyan jó egyezést adott a szélcsatornában végzett kísérletek eredményeivel az 500 μm alatti cseppsugár esetén, de felülbecsülte a belső keveredés hatását az ennél nagyobb méretű vízcseppek esetében.

Mészáros et al. (1974) numerikus modellben vizsgálták a kondenzációs magvak szerepét a felhőcseppek kialakulásában. A modellben az ammónium-szulfát tartalmú kondenzációs magvakra a mérésekből származó koncentrációkat és eloszlást alkalmazták. Azt találták, hogy a számított cseppspektrum jól egyezik a mért értékekkel. A numerikus modell segítségével azt is megbecsülték, hogy a felhő kialakulási fázisában milyen tömegű kondenzációs magvakat kell a felhőbe bejuttatni ahhoz, hogy módosuljon a cseppek koncentrációja és így a felhő stabilitása, illetve a lehulló csapadék mennyisége.

Várhelyi (1975) egy numerikus modell segítségével számításokat végzett a felhő- és ködcseppekben – NH_3 jelenlétében – képződött szulfácion mennyiségére, továbbá a SO_2 oxidációjának sebességére vonatkozóan. Kiszámolta, hogy ammónia és megfelelő mennyiségben jelenlévő oxigén, mint oxidálószer hatására mekkora a szulfácion keletkezési sebesség. Táblázatosan megadta az ammónium-szulfát részecskék, mint a cseppek elpárolgása után megmaradó szilárd, az oxidációs folyamat következtében megnőtt részecskék sugárnövekedésének arányát az expozíciós idő függvényében. A modell számítások eredményei egyrészt igazolták ezen oxidációs folyamat jelentőségét az ammónium-szulfát részecskék képződésében, másrészt azonban a megfigyeltnél keskenyebb méret szerinti eloszlást adtak (Mészáros, 1971). Így feltételezhető, hogy más, figyelembe nem vett folyamat is hozzájárulhat a vízcseppek elpárolgása után visszamaradó aeroszol részecskék méret szerinti eloszlásának alakulásához.

Várhelyi (1977) a modellezési és légköri mérések eredményeinek összevetésével elemzi a különböző kénvegyületek nedves kimosódásának mértékét. Az általa kifejlesztett modellben figyelembe vette a SO_2 és a szulfátrészecskék felhő-, valamint esőcseppek által történő kimosódását is. A nedves kimosódási folyamatokat a szerint különböztette meg, hogy a felhőn belül, vagy a felhőalap alatt játszódik-e le a folyamat. A felhőben (*rainout*) a részecskék egyrészt kondenzációs magként, másrészt a vízcseppekkel történő termikus koagulációt követően kerülhetnek a vízcseppekbe, a SO_2 -ot pedig abszorpcióval nyelhetik el a vízcseppek. A felhőalap alatt (*washout*) a vízcseppek a szulfátrészecskéket gravitációs koagulációval, a SO_2 -ot pedig abszorpcióval gyűjtik össze. Míg a SO_2 -ot mind a felhő- és az esőcseppek hatékonyan abszorbeálták, addig a szulfátrészecskék döntően kondenzációs magként mosódtak ki. Georgii – Beilke (1968) szintén arra a következtetésre jutott, hogy a kénvegyületek legfőbb nedves nyelője az esőcseppek általi kimosódás.

Hegg – Hobbs (1981) az Easter – Hobbs (1974) által kifejlesztett és a Hegg – Hobbs (1979) által továbbfejlesztett modellt használták a kémiai folyamatok modellezésére, majd ennek eredményeit összehasonlították a mérési eredményekkel. Ezek alapján kijelentették, hogy: (i) a kémiai folyamatoknak a vízcseppek méretétől való függését nem lehet pontosan figyelembe venni a még napjainkban is elterjedten alkalmazott bulk sémával; (ii) az O_3 , az O_2 , illetve a H_2O_2 általi oxidációt is figyelembe kell venni a szulfátképződés meghatározásakor. Továbbá körültekintőnek kell lenni a rövid időszakra vonatkozó szulfátképződés extrapolációjakor, mert a képződés sebessége csökken a képződött szulfát tömegének növekedésével. Végül (iii) a folyadékfázisú szulfátképződés jelentős forrása lehet a légköri szulfátnak.

Baboolal et al. (1980) a SO_2 -nak a vízcseppek általi kimosódását a konvektív diffúziós egyenlet numerikus megoldásával írták le, továbbá figyelembe vették az S(IV) disszociációját és oxidációját. Megállapították, hogy: (i) a cseppen kívüli és a cseppen belüli áramlás közötti kölcsönhatás nem hagyható figyelmen kívül; (ii) a cseppen belüli és az azon kívüli áramlási mezőt, valamint a SO_2 transzportját nagyban meghatározza a csepp mérete. Egy nagyobb cseppnek mind a térfogata, mind a felszíne nagyobb és emiatt több anyagot képes felvenni, illetve nagyobb esési sebességük következtében erősebb áramlás alakul ki a cseppen kívül és belül, amelyek összességében növelik a gázoknak a vízcseppek felületén keresztüli transzportjának sebességét; (iii) a légkörből kimosott gázok mennyisége nagyban függ attól, hogy a csepp felszínén átdiffundáló gázok koncentrációja hogyan változik a kémiai reakciók következtében. Így pl. a

vízcseppek által elnyelt SO_2 mennyisége jelentősen növekszik, ha a szulfition szulfátiónná alakul; (iv) a nagyobb cseppek, amelyek a szennyezett légköri rétegen haladnak át, nincsenek egyensúlyi helyzetben a környezetükkel, azaz a Henry-törvény nem alkalmazható az oldott gázok koncentrációjának meghatározására.

Walcek et al. (1981) kísérleti úton vizsgálták, hogy a határsebességükkel eső, SO_2 -ot tartalmazó levegőn áthaladó, kb. 300 μm sugarú cseppek mennyi SO_2 -ot mosnak ki (abszorbeálnak) a levegőből. Az esési szakasz hosszának változtatásával elérték, hogy a vízcseppek különböző ideig érintkezzenek a SO_2 -ot tartalmazó levegővel. A mérési adatokat a Baboolal et al. (1980) által publikált, modell számítások során kapott eredményekkel is összevetették. A mérési eredményekkel való jó egyezés alapján arra a következtetésre jutottak, hogy Baboolal et al. (1980) modellje jól írja le a SO_2 kimosódását az 500 μm -nél kisebb vízcseppek esetében. Azonban azt is megállapították, hogy ez a modell az 500 μm -nél nagyobb sugarú cseppek esetén már nem ad jó eredményt, mert ezeknek a cseppeknek az alakja már jelentősen eltér a gömbtől (ebben az esetben az áramlási és diffúziós mezőkre nincs megfelelő elméleti leírás). Walcek – Pruppacher (1984) továbbfejlesztették a gázok abszorpcióját leíró modelljüket. Azt találták, hogy az elnyelődés sebességét az 1 mm-nél nagyobb cseppsugar és kis nyomgázkoncentráció esetén az abszorpciót a gázfázisban lévő anyag koncentrációja, addig az 500 μm -nél kisebb cseppsugar és nagyobb nyomgázkoncentráció esetén a folyadékfázisban elnyelt anyag koncentráció gradiense határozza meg.

Hegg – Hobbs (1981) a felhőben gyűjtött vízminták elemzésének eredményeit összevetették a modelleredményekkel. Mérték a felhővíz ionösszetételét, valamint közvetlenül meghatározták a szulfátkeletkezést. A szulfátkeletkezést a felhőbe beáramló és a felhőből kiáramló levegő jellemzői – mint például a szilárd halmazállapotú szulfátrészecskék, vagy a felhővízben oldott szulfátió koncentrációja – közötti különbségből határozták meg. A mérések igazolták, hogy a felhőkben jelentős mennyiségű szulfát képződik, továbbá azt is kimutatták, hogy ez többféle átalakulási mechanizmuson keresztül megy végbe. Seigneur – Saxena (1988) numerikus modellel többféle felhőtípus esetére vizsgálták azon oxidációs reakciókat, amelyek a SO_2 szulfáttá történő alakulásában szerepet játszanak. A számításokat felhő nélküli esetre, csapadékot nem adó Cumulus és Stratus, valamint csapadékot adó Cumulus és Stratus felhőkre végezték el. Azt találták, hogy: (i) a csapadékot nem adó felhők esetében a SO_2 H_2O_2 általi folyadékfázisban történő oxidációja dominál, emellett még a SO_2

gázfázisbeli oxidációja is jelentősen hozzájárul a szulfátképződéshez; (ii) csapadékot adó felhők esetében, az alacsony pH-jú vízcseppekben a H_2O_2 általi oxidáció a domináns, a magasabb pH-jú vízcseppekben az O_3 általi oxidáció a meghatározó.

Iribarne – Cho (1989) összefoglalták azokat a mikrofizikai és kémiai folyamatokat, amelyeket tartalmaznia kell egy felhőkémiai modellnek (a cikkben ezt a SO_2 és nitrogén-oxidok kémiai reakcióin keresztül mutatják be). Ajánlásokat tettek a modellek lehetséges egyszerűsítésére is. Felsorolták azokat a reakciókat, amelyeket (a városi területeket kivéve) a felhőkémiai modellekkel vizsgálni érdemes:

- a SO_2 folyadékfázisú oxidációja H_2O_2 és O_3 által;
- a nitrogén-dioxid és a nitrogén-monoxid gázfázisú reakciója hidroxil-gyökkel, majd ezt követően a képződött salétromsav és salétromossav oldódása;
- a SO_2 folyadékfázisú oxidációja molekuláris oxigénnel, katalizátorok (mangán, vas) jelenlétében, ha az utóbbiak koncentrációja elég nagy;
- a SO_2 folyadékfázisú oxidációja peroxi-ecetsavval és metil-hidroperoxiddal, ha az utóbbiak koncentrációja eléri a ppb-s nagyságrendet a gázfázisban.

A csupán egy megadott cseppméretre (monodiszperz méret szerinti eloszlás) vonatkozó számításokat egyre több modellben váltották fel a valóságot pontosabban leíró, a vízcseppek valós méret szerinti eloszlását figyelembe vevő módszerek. Fontos előrelépés volt a fizikai és kémiai folyamatok cseppmérettől való függésének leírása. Lee (1986) és Flossmann et al. (1987) explicit (bin) mikrofizikai modellt alkalmaztak a pH-nak a cseppmérettől való függőségének figyelembe vételére.

Twohy et al. (1989) azt vizsgálták, hogy a különböző kémiai összetételű és méretű aeroszol részecskéken (csak ammónium-biszulfátot, vagy csak tengeri sót tartalmazott a részecske) kialakuló cseppek diffúziós növekedése során hogyan változik a csepp pH értéke, továbbá meghatározták, hogy mennyi szulfát keletkezik a vízcseppekben. A számításokat a tiszta, óceáni légtömegre jellemző környezeti feltételek mellett végezték el. A modellben csak a cseppek kialakulását és az azt követő kondenzációs növekedést vették figyelembe. Azt találták, hogy a felhőképződés kezdeti szakaszában a szulfátképződés sebessége erősen függ a vízcseppek kémiai összetételétől és méretétől. Ezt a méretfüggést az elterjedten alkalmazott bulk kémiai sémák csak jelentős egyszerűsítések árán tudják figyelembe venni (Geresdi, 2004; Baklanov et al., 2014).

Schwartz – Daum (1988) mérései szerint Észak-Amerika keleti része felett az oldott H_2O_2 és a gázfázisbeli SO_2 koncentrációk között fordított arányosság van.

Fung et al. (1991) egy valós esetet elemzett az „Acidic Deposition and Oxidants Model” segítségével. A számítások során három oxidációs mechanizmust, a SO_2 H_2O_2 általi, O_3 általi, valamint a molekuláris oxigén általi (katalizátorok jelenlétében történő) oxidációját vették figyelembe. Eredményeik azt mutatták, hogy a H_2O_2 -al való reakció nagyon gyors, és ez a legfőbb oxidálószer. Emiatt azonban a H_2O_2 gyorsan ki is mosódik a légkörből, és ezután az O_3 , mint tartósan jelenlévő oxidálószer, veszi át a szerepét. Így ez a gáz is jelentősen hozzájárulhat a SO_2 oxidációjához. Az O_3 -al való reakció hatékonyságát tekintve döntő fontosságú, hogy mennyi idő áll rendelkezésre az oxidációra, ugyanis ennek a reakciónak a sebessége általában kisebb mint a H_2O_2 által kiváltott oxidációé. Így az O_3 -al történő oxidáció jelentősége akkor lesz összevethető a H_2O_2 általi oxidációéval, ha a cseppek hosszabb ideig maradnak a felhőben. Ez a megállapítás is alátámasztja azt a felismerést, hogy a kémiai folyamatok csak akkor modellezhetőek pontosan, ha a felhőkben lejátszódó mikrofizikai folyamatok is megfelelő pontossággal kerülnek leírásra a modellben.

Hegg – Larson (1990) explicit (bin) és bulk felhőkémiai séma segítségével is vizsgálták a szulfátképződést. Az eredmények összehasonlítását követően azt találták, hogy a pH jelentős függése a cseppmérettől az ammóniumion és a szulfácion cseppméret függő koncentrációjával magyarázható. Ilyen módon a bulk modellek által alkalmazott, átlagos mérettel és pH-val való közelítés nem ad megbízható eredményt a kémiai folyamatokra vonatkozóan, mivel azok erősen függnek a vízcseppek méretétől.

Mitra et al. (1992a) kutatásának fő kérdése az volt, hogy a felhőket alkotó vízcseppekben lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok hogyan járulnak hozzá a cseppek elpárolgása után visszamaradó szilárd aeroszol részecskék kémiai összetételéhez. Azt találták, hogy az így képződött aeroszol részecskék nem törtek darabokra (fizikailag) a párolgás során. Ez alapján arra a következtetésre jutottak, hogy minden egyes elpárolgott vízcsepp után egyetlen aeroszol részecske marad vissza. Ezek az eredmények ellentétben állnak a Twomey – McMaster (1955) által végzett kísérletek eredményeivel. Mitra et al. (1992b) négy olyan elméleti modell eredményeit hasonlították össze, amelyek a SO_2 diffúzióját írják le szabadon eső vízcseppek esetében. Az eredményeket összevetették a mainzi szélcsatornában végzett kísérletek eredményeivel. Tanulmányukban számos esetre kísérletileg igazolták a Kronig-Brink modellel kapott eredményeket. (A Kronig-Brink modell általános jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza.) Ugyan ez a modell jó egyezést ad a mérési eredményekkel minden cseppméret esetén, mégis csak nagyon korlátozottan alkalmazható, mert az

egyenletek numerikus megoldása nagy számítógépes teljesítményt igényel.) Vizsgálataik eredményei szerint az ún. „*well-mixed*” modell (Waltrop et al., 1991) csak akkor alkalmazható, ha a SO₂ gázfázisbeli keverési aránya kisebb, mint 500 ppbv és a vízcseppek átmérője kisebb, mint 500 μm, továbbá akkor, ha a vízcseppek mérete milliméteres nagyságrendű, és a SO₂ légköri koncentrációja kisebb, mint 1000 ppbv. (A „*well-mixed*” modell általános jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza.)

Mitra – Hannemann (1993) elméleti és kísérleti úton vizsgálták a SO₂ szabadon hulló esőcseppekből történő deszorpcióját. A kísérlet során kapott eredményeket három elméleti modellel, továbbá Walcek et al. (1984) kísérleti eredményeivel vetették össze. A Kronig-Brink modellel kapott eredmények jó egyezést mutattak a szélcsatornában mért adatokkal, továbbá megállapították, hogy a felhőalap alatt a SO₂ deszorpciója a vízcseppek méretétől függetlenül jelentős lehet, ha nincs jelen H₂O₂ a légkörben. Hannemann et al. (1995) szintén a mainzi szélcsatornában vizsgálták, hogy az NH₃ abszorpciója hogyan függ a szén-dioxid (CO₂) jelenlététől. Mind a „*well-mixed*”, mind a Kronig-Brink modellel végzett számítások eredményeit összevetették a kísérletileg kapott adatokkal. Azt találták, hogy az NH₃ vízcseppek általi felvétele CO₂ jelenlétében jól leírható a „*well-mixed*” modellel, ha az NH₃ keverési aránya a ppbv tartományban van. Azonban ha az NH₃ keverési aránya ppmv tartományban mozog, akkor a cseppen belül megjelenő diffúzió hatására lesz az NH₃ felvételére, és ebben az esetben már a Kronig-Brink modellt kell alkalmazni. A modellekkel végzett számítások és a mért eredmények összehasonlítása alapján megállapították, hogy: (i) az NH₃ CO₂ jelenlétében történő abszorpciója és deszorpciója jól leírható a „*well-mixed*” modellel; (ii) a troposzférikus határregrére jellemző koncentrációértékek esetén a CO₂ hidratációja kinetikusan limitálja a vízcseppek ammónia felvételét, így ennek figyelembe vétele a modellekben rendkívül fontos. (A fent említett modellek (Kronig-Brink, „*well-mixed*”, Walcek – Pruppacher (1984)) főbb jellemzőinek összefoglalását az 1. táblázat tartalmazza.)

Hannemann et al. (1996) a mainzi szélcsatornában a SO₂ és az NH₃ szimultán abszorpcióját vizsgálták szabadon lebegtetett vízcseppekben. A kapott eredmények mind a Kronig-Brink modell, mind a „*well-mixed*” modell eredményeivel jó egyezést mutattak. Így ezeket a számítási sémákat beépítették egy kimosódási modellbe, amelyben a kezdeti feltételek realisztikus NH₃, SO₂ és CO₂ profilokkal kerültek megadásra. A cseppek esésük közben, változó koncentrációértékek mellett, méretüktől függően különböző mértékben vesznek fel gázokat. Eredményül azt kapták, hogy:

(i) a SO₂ felvétele erősen függ az NH₃ jelenlététől és a csapadék intenzitásától. (ii) A kis cseppek nagyobb hatékonysággal abszorbeálják a légköri gázokat, és az NH₃ elnyelődése a SO₂ jelenlétében hatékonyabb. (iii) Az NH₃ és a SO₂ együttes jelenlétében utóbbi deszorpciója elhanyagolható. (iv) a H₂O₂ szulfátképződésben játszott szerepe a legkisebb cseppek esetén lesz a legjelentősebb (nagy felszín-térfogat arány).

A kezdeti bemeneti értékek, az alkalmazott numerikus eljárások, valamint mikrofizikai és kémiai sémák változtatásával rendkívül sokféle mód nyílik a felhőben lejátszódó folyamatok modellezésére. Az alkalmazott modelleket két dimenzióra kiterjesztve, olyan számításokat végeztek, amelyekben már a vertikális és horizontális áramlás hatása is vizsgálható, és a felhő fejlődésének különböző fázisaiban is nyomon követhetők a kémiai és fizikai folyamatok.

Gurciullo – Pandis (1997) a szulfátképződést modellezték „bin” és „bulk” modellel. Eredményeik azt bizonyították, hogy a térfogatátlagolt (bulk) pH alkalmazása jelentősen alulbecsli a képződött szulfátion mennyiséget szinte minden légköri helyzetben. Nagyobb, gázfázisú NH₃ és H₂O₂ koncentrációk esetén a bulk modell kisebb mértékben becsüli alul a képződött szulfátion mennyiséget, mint kis koncentrációk esetén.

Kreidenweis et al. (1997) egy kétdimenziós dinamikai és részletes mikrofizikai modellt használtak, annak érdekében, hogy a különböző szulfátképződési mechanizmusok relatív fontosságát tanulmányozzák. Továbbá azt is megvizsgálták, hogy a Cumulus felhőben lejátszódó mikrofizikai és dinamikai folyamatok milyen hatással vannak a troposzférában található anyagok átalakulására és térbeli transzportjára. Azt találták, hogy a H₂O₂-al való reakció kezdetben fontos szerepet játszik, de mivel ez a felhőben gyorsan elfogy, bizonyos idő elteltével az O₃-al való reakció lesz a meghatározó oxidációs mechanizmus, és a H₂O₂ csak a felhőalap közelében marad jelentős oxidálószer. Azt is megállapították, hogy a vas által katalizált oxidáció szerepe összevethető az előzőekével. Az érzékenységi vizsgálatokból kiderült, hogy az S(IV)-nek S(VI)-á történő átalakulása függ az aeroszol részecske kezdeti kémiai összetételétől és a felhővíz savasságától. A Wang – Crutzen (1995) által publikált eredményekhez hasonlóan ők is azt találták, hogy a SO₂ térbeli eloszlásának megváltozása a kezdeti aeroszol összetétel változására a legérzékenyebb, és kevésbé függ a többi anyag térbeli eloszlásától vagy az alkalmazott mikrofizikai sémától.

Feingold et al. (1998) TEM („trajectory ensemble model”) modell segítségével tanulmányozták csapadékot nem adó Stratocumulus felhőben lejátszódó fizikai és kémiai folyamatokat. A SO_2 , az O_3 , a H_2O_2 és az NH_3 vízcseppekben történő elnyelődését, valamint az S(IV) oxidációját modellezték. Feltételezték, hogy az aeroszol részecskék kezdetben kizárólag ammónium-szulfátot tartalmaznak. A vízcseppek kialakulásának és növekedésének, továbbá a H_2O_2 és az O_3 általi oxidáció során végbemenő szulfátképződés leírására bin sémát alkalmaztak. Megállapították, hogy a kémiai átalakulásokat döntően két tényező befolyásolja: az emelkedő légrészecske tartózkodási ideje a felhőben, valamint a felhő víztartalma. Az találták, hogy 15 percnél hosszabb tartózkodási idő esetén a H_2O_2 teljesen elfogyott. Továbbá a szulfátképződés pH csökkentő hatása miatt ugyan megnőtt az NH_3 elnyelődése, de ennek elfogyása után az O_3 -al történő oxidáció limitálttá válik. Nyilvánvaló, hogy a gázok elnyelődése gyorsabb abban az esetben, ha több felhővíz áll rendelkezésre, de változatlan víztartalom esetén a kémiai folyamatok határozzák meg a vizsgált gázok térbeli eloszlásának alakulását a felhőben. A vízben oldott H_2O_2 és az NH_3 mennyisége gyorsan nő a felhőalap felett, így a felhőtető közelében már csak kis mennyiségben lesznek jelen gázfázisban – elfognak. Így az oldott S(IV) nem tud hatékonyan S(VI)-á oxidálódni, továbbá, az NH_3 nem tudja biztosítani az O_3 -al való reakcióhoz szükséges magasabb pH értéket. Ezek alapján elmondható, hogy a légarcellában lévő vízcseppek kémiai összetétele nagymértékben függ attól, hogy milyen trajektória mentén haladt a légarcella a felhőben. A LES („Large Eddy Simulation”) modellt használták a trajektóriák meghatározásához szükséges szélmező kiszámolásához. 500 nyomjelző légarcella mozgását követték a határrétegben (ezeket a felszíntől számított 200 és 450 m közötti tartományban indították el). Megállapították továbbá, hogy a felhőben lejátszódó szulfátképződési folyamatok hatására megváltozhat az aeroszol részecskék méret szerinti eloszlása, amelynek következtében – a kondenzációs magvak kezdeti méret szerinti eloszlásától függően – csökkenhet, vagy nőhet a felhőből kihulló csapadék mennyisége.

Flossmann (1998) tengeri környezetben képződött Cumulus felhőzet modellezése során kapott eredmények alapján (DESCAM) azt a következtetést vontta le, hogy a teljes szulfát tömeg kb. 2/3-a származott a szilárd részecske oldódásából, és 1/3-a az oxidációs folyamatból. Mivel a felhőkben lévő folyékony és szilárd víztartalom soha nem tud teljes mértékben lejutni a felszínre, ezért a víz elpárolgása után a felhőkben lévő cseppek által oldott anyagok jelentős része visszajut a légkörbe. A számítási

eredmények elemzése azt mutatta, hogy a vízcseppek elpárolgása után visszamaradó szilárd részecskék méret szerinti eloszlása módosult a kezdeti eloszláshoz képest: a részecskék átlagos mérete nagyobb lett, és több oldható anyagot tartalmaznak. Ez a változás a cseppek ütközésével, valamint az oxidációs folyamatokkal magyarázható. A képződő részecskék – mint kondenzációs magvak – ezután újra részt vehetnek – már megnövekedett mérettel és oldhatósággal – a felhőképződés folyamatában.

Feingold – Kreidenweis (2002) LES modellt használt az óceáni határrétegben kialakuló Stratocumulus felhőkben lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok modellezésére. Csak a folyadékfázisbeli kémiai reakciókat (S(IV) oxidációja O_3 és H_2O_2 által) modellezték, a gázfázisban lejátszódó reakciókat nem vették figyelembe. Míg a mikrofizikai folyamatok számításánál a cseppek méret szerinti eloszlását 25 bin-re, az aeroszolóké 14 bin-re osztották, addig a kémiai folyamatokat (a számítógépes kapacitás korlátozott volta miatt) a vízcseppek 2 mérettartományára (felhő ($r \leq 20 \mu m$)- és esőcseppek ($r \geq 20 \mu m$)) számolták. Azt találták, hogy a folyadékfázisbeli kémiai folyamatok megváltoztathatják a kondenzációs magvak méret szerinti eloszlását és ennek következtében módosul a cseppek koncentrációja, a felhő optikai tulajdonságai és a felszínre hulló csapadék mennyisége. A folyadékfázisbeli kémiai folyamatok tehát megváltoztathatják a Stratocumulus felhőzet mikrofizikai jellemzőit.

Kreidenweis et al. (2003) számos, különböző mikrofizikai és kémiai sémát tartalmazó modellek eredményeit hasonlították össze. Egy 1D-s, stacionárius dinamikai modell segítségével azt vizsgálták, hogy egy sekély felhő feláramlási régiójában a vízcseppek hogyan gyűjtik össze az aeroszol részecskéket, valamint, hogyan megy végbe a szulfátképződés a vízcseppekben. Megvizsgálták, hogy a bulk, illetve a bin sémának a kémiai folyamatokra történő alkalmazása mennyire befolyásolja a modelleredményeket. Azt találták, hogy a bin séma alkalmazása esetén 2-3-szor több szulfát keletkezett az O_3 -nak köszönhető oxidációval, mint a bulk séma esetén. Ezt a különbséget azzal magyarázták, hogy a bin sémával ellentétben a bulk séma nem veszi figyelembe, hogy a cseppeket alkotó oldatok pH-ja függ a cseppek méretétől. Ezzel magyarázták azt is, hogy a bulk és a bin sémát használó modellek által kiszámolt, az oxidációs folyamatok során keletkezett szulfát tömegek között kb. 15-25% –os eltérés mutatkozott.

Geresdi et al. (2006) numerikus modellt fejlesztettek a különböző méretű és összetételű aeroszol részecskéken kialakult cseppek növekedésének szimulálására. Egydimenziós, stacionárius modellben részletes mikrofizikai sémát alkalmaztak az aeroszol részecskéknek a Stratocumulus felhők albedójára gyakorolt indirekt hatásának

tanulmányozására. Azt találták, hogy a szulfáttartalmú aeroszol részecskék koncentrációjának csökkenésével megnő a szerves anyag tartalmú aeroszol részecskék szerepe a cseppképződésben.

Ovchinnikov – Easter (2010) LES és TEM modellel, valamint 2D-s bin sémával vizsgálták a folyadékfázisbeli kémiai folyamatok hatását az aeroszol regenerációra (az aeroszol részecskék keletkezése a vízcseppek elpárolgást követően). Eredményeik alátámasztották azokat a korábban publikált eredményeket, miszerint az aeroszol részecskék méret szerinti eloszlását módosítja a folyadékfázisbeli SO₂ oxidációja, azáltal, hogy az oxidációval képződő szulfát az aktivizálódott kondenzációs mag tömegéhez adódik.

Chen et al. (2011) háromdimenziós LES modell használatával, részletes mikrofizikai séma (bin séma) segítségével elemezték az óceán feletti Stratocumulus felhőzet nappali körülményekre vonatkozó jellemzőit tiszta és szennyezett légkör esetén. Lebo et al. (2011) kétdimenziós bin sémát fejlesztettek a felhő – aeroszol kölcsönhatás tanulmányozására. A sémát a „Weather Research and Forecast (WRF)” LES modellbe építették annak érdekében, hogy kutatásokat folytathassanak a jeget nem tartalmazó felhőkben (*warm clouds*) lejátszódó mikrofizikai folyamatok tanulmányozására. Mind az aeroszolok aktivációját, mind a regenerációját pontosan le tudták írni a kétdimenziós bin sémának köszönhetően. Xue et al. (2012) az aeroszol részecskék regenerációs mechanizmusát vizsgálták orografikus hullámfelhők esetén. A kutatáshoz a WRF modellbe beépített bin mikrofizikai sémát használták. Azt találták, hogy a felszín elérő csapadék mennyisége főként a levegő nedvességtartalmától és az aeroszol részecskék össztömegétől függ.

Hung – Hoffmann (2015) már nem csak a híg oldatnak tekinthető vízcseppekben lejátszódó folyamatokat vizsgálta, eredményük ráirányítja a figyelmet a savas részecske felületek fontosságára a szulfátképződésben. Azt találták, hogy a vízzel borított aeroszol részecskék felületén lejátszódó kémiai reakciók során rövid idő alatt nagy mennyiségben képződhet szulfát.

Hoyle et al. (2016) a H₂O₂ O₃ általi folyadékfázisbeli oxidációját és ennek következtében az aeroszol tömegnövekedést vizsgálták laboratóriumi körülmények között („Cosmics Leaving OUtdoor Droplets (CLOUD) chamber at the European Organization for Nuclear Research (CERN)”). A kísérleteket 10 °C-on és -10 °C-on végezték el, mind savas (kénsav), mind részlegesen, vagy teljesen semlegesített ammónium-szulfát részecskék esetén. Doboz modellt használták a kísérleti eredmények

elméleti háttérének tanulmányozására. Azt vizsgálták, hogy az oxidációs reakciósebességet leíró differenciál-egyenletben használt konstansok mennyire alkalmazhatók a 0 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten lejátszódó oxidációs folyamatok leírásakor. Mivel a modell segítségével számított és a megfigyelt növekedési sebesség jó egyezést mutatott a savas magvú aeroszol részecskék esetében, megállapítható, hogy a reakció egyenletek a Hoffmann (1986) által javasolt konstansokkal megfelelően írják le a lejátszódó kémiai folyamatokat. A kísérleti és a modell eredmények egyezése azt is igazolta, hogy az Erickson et al. (1977) által mért oxidációs reakció sebességek – általánosan elfogadott – hőmérsékletfüggése jól egyezik az általuk -10 °C-on mért értékekkel.

Az előzőekben áttekintett irodalmak rövid áttekintést adnak a levegőkémia egy szegmensének, a légköri szulfát képződésének fontosságáról és komplexitásáról (2. táblázat). A továbbiakban a folyamat numerikus modellezés általi megértése, az összefüggések részleteinek feltárása kerül előtérbe.

1. táblázat. A cseppekben lévő oldott anyag elkeveredésére felállított alapvető modellek egyes jellemzői.

Kronig – Brink (1950) modell	„Well-mixed” modell	Csatolt diffúzió a cseppen kívül és belül Walcek – Pruppacher (1984)
<ul style="list-style-type: none"> - a vízcseppben belül az elnyelt anyagok koncentrációja a felszíntől mért távolsággal változik - az áramvonalak mentén az oldott anyag koncentrációja állandó 	<ul style="list-style-type: none"> - az abszorbeált gáz keveredése a cseppen belül teljes 	<ul style="list-style-type: none"> - az áramlási mezők a cseppen belül és kívül tengelyesen szimmetrikusak

2. táblázat. A témában bemutatott kutatási eredmények vázlatos összefoglalása.

<p>Aeroszol részecskék</p> <ul style="list-style-type: none"> - éghajlati hatása (Budyko, 1969; Twomey, 1974; Salma, 2006) - méret szerinti eloszlása – több móduszú, az egyes módusokban lognormális eloszlású (Willeke – Whitby, 1975; Whitby, 1977) - a vízcsepp elpárolgása után méretükben megváltozott aeroszol részecskék maradnak vissza a légkörben (Brink et al., 1987; Mitra et al., 1992a)
<p>Kénvegyületek</p> <ul style="list-style-type: none"> - legfőbb alkotói a háttérlevegőben lévő aeroszol részecskéknek (Mészáros, 1976) - a kénvegyületek legfőképpen nedves kimosódással távoznak a légkörből (Georgii – Beilke, 1968; Várhelyi, 1977; Brink et al., 1987) - a Henry-törvény nem alkalmazható az oldott gázok koncentrációjának leírására nagyobb cseppek esetén, amelyek szennyezett légköri rétegen haladnak át (Baboolal et al., 1980)
<p>Szulfáttartalmú aeroszol részecskék</p> <ul style="list-style-type: none"> - legjelentősebb kondenzációs magvak (Mészáros, 1971; Mészáros et al., 1974; Twomey, 1977) - méreteloszlásukat tekintve az akkumulációs módban helyezkednek el (Whitby, 1977) - a vízcsepp elpárolgása után módosul a méret szerinti eloszlás, amely hatással lehet a csapadékképződésre (Flossmann, 1998; Feingold et al., 1998; Feingold – Kreidenweis, 2002; Schmeller – Geresdi, 2019)
<p>Kén-dioxid szulfáttá történő átalakulása</p> <ul style="list-style-type: none"> o számos mechanizmus során végbemehet (Mészáros, 1973; Mészáros, 1976, Horváth, 1977) o télen gyorsabb, mint nyáron (Horváth – Mészáros, 1978; Mészáros et al., 1977) - az átalakulási mechanizmusban fontos: <ul style="list-style-type: none"> o a felhő víztartalma (Möller et al., 1996; Feingold et al. 1998) o a jelenlévő ammónia mennyisége (Cadle – Robbins, 1960; van den Heuvel – Mason, 1963; Várhelyi, 1975; Hannemann et al., 1996) o oxidálószer jelenléte (Várhelyi, 1975; Iribarne – Cho, 1989) o az átalakulás sebessége a különböző fázisokban (Horváth, 1977) - az S(IV) legfőbb oxidálószeri: <ul style="list-style-type: none"> o pH 3-5 között a H₂O₂, pH 5,8 esetén a H₂O₂ és az O₃, e felett az O₃ (Penkett et al., 1979) o a H₂O₂, az O₃ és az O₂ (Hegg – Hobbs, 1981; Iribarne – Cho, 1989) o a H₂O₂ (Schwartz, 1982) o vidéki területek felett a H₂O₂ hatásával összemérhető az O₃ hatása (Maahs, 1983) o magasabb pH-jú vízcseppekben az O₃ (Seigneur-Saxena, 1988) o a H₂O₂-al való reakció gyors, ez a legfőbb oxidálószer, de ennek kimosódása után az O₃ is jelentős lehet (Fung et al., 1991; Kreidenweis et al., 1997)
<p>Numerikus modellek a cseppméret figyelembe vételével</p> <ul style="list-style-type: none"> - bin séma használata (Lee, 1986; Flossmann et al., 1987; Ovchinnikov – Easter, 2010; Geresdi et al., 2006; Chen et al., 2011; Lebo et al., 2011, Schmeller– Geresdi, 2019) - bin és bulk eredmények összehasonlítása (Gurciullo – Pandis, 1997; Hegg – Larson, 1990; Kreidenweis et al., 2003) - szulfátképződés cseppmérettől való függése (Twohy et al., 1989; Feingold et al., 1998; Feingold – Kreidenweis, 2002; Schmeller – Geresdi, 2019)

III. Célkitűzések

A kutatás célja az aeroszol részecske – felhő kölcsönhatás egy eddig kevésbé vizsgált aspektusának tanulmányozása.

A kutatás első fázisában

- a légköri gázok vízcseppben történő abszorpciójának/deszorpciójának, illetve a cseppben végbemenő oxidációjának méret- és pH függését tanulmányozzuk;
- ún. doboz modell segítségével numerikus kísérleteket végzünk az egyenletek numerikus integrálásának tanulmányozására, az optimális időlépés meghatározására. Erre azért van szükség, mert a különböző nyomgázok abszorpcióját/deszorpcióját, valamint az S(IV) oxidációját leíró numerikus egyenletek nagyon erősen csatoltak, így megoldásuk általában jóval nagyobb kihívást jelent, mint a cseppképződésben szerepet játszó fizikai folyamatokat leíró egyenletek megoldása.

A kutatás második fázisában

- kétdimenziós modell segítségével tanulmányozzuk a Stratocumulus felhőben lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok közötti kölcsönhatást.
 - Numerikus modellt fejlesztünk ki annak tanulmányozására, hogy a felhőkben lejátszódó csapadékképződési folyamatok, valamint a légköri gázok abszorpciója/deszorpciója és a vízcseppekben lejátszódó oxidáció hogyan befolyásolják a szulfátképződést.
 - Numerikus kísérletet végzünk annak tanulmányozására, hogy a vízcseppekben lejátszódó kémiai folyamatok milyen módon hatnak vissza a csapadékképződési folyamatokra.

IV. Anyag és módszer

A vízcseppekben lejátszódó abszorpciót és kémiai reakciókat egy nagyon erősen csatolt differenciál egyenletrendszer (1-3 egyenletek), valamint az elektroneutralitást kifejező egyenlet írja le (4. egyenlet). Az erősen csatolt numerikus egyenletek megoldásánál lényeges a megfelelő időlépés megválasztása, ugyanis, ha túlságosan nagy időlépéssel oldjuk meg a feladatot a megoldás nem lesz stabil, illetve nem lesz konvergens. Az időlépés nagyságának csökkentésével ez a probléma kezelhető, de ha túlságosan rövidnek választjuk, ez azt eredményezi, hogy az egyenletek integrálásához meglehetősen sok számítási időre lesz szükség. Az abszorpciót és az oxidációt leíró differenciálegyenleteket, valamint a hidrogénion koncentrációt meghatározó egyenlet ismertetését a következő alfejezetek tartalmazzák.

Abszorpció

A molekulák vízcseppekbe történő abszorpciójának meghatározására az ún. „*well-mixed*” modellt használtuk (Pruppacher – Klett, 1977). Ez a modell feltételezi, hogy a vízcseppek belsejében lejátszódó turbulens áramlás következtében az oldott vegyületek egyenletesen keverednek el. Ezen feltétel teljesülése esetén a diffúzió sebessége az (1) egyenlettel írható le.

$$\frac{dc_l}{dt} = \frac{3 \cdot D_g}{r^2} \left(c_{g,\infty} - \frac{c_l}{K_H^* \cdot R \cdot T} \right) \cdot f_v \quad , \quad (1)$$

ahol c_l és $c_{g,\infty}$ a gáz koncentrációját [M] jelölik a cseppen belül, illetve a csepptől távol; D_g az adott gáznak a levegőre vonatkoztatott diffúziós állandója [$m^2 s^{-1}$], amely általában függ a hőmérséklettől; r a csepp sugara [m]; f_v a ventilációs koefficiens; K_H^* a módosított (disszociáció következtében) Henry-állandó [$mol kg^{-1} Pa^{-1}$]; $R = 8,2 \cdot 10^3 Pa \cdot M^{-1} \cdot K^{-1}$, és T a hőmérséklet [K]. A [M] a koncentráció [$mol l^{-1}$].

Oxidáció

A H_2O_2 (2. egyenlet) és az O_3 (3. egyenlet) általi oxidációt a következő két egyenlet (Hoffmann – Calvert, 1985) írja le:

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = \frac{k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{1 + K \cdot [\text{H}^+]}, \quad (2)$$

ahol $k = (7,5 \pm 1,16) \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ és $K = 13 \text{ M}^{-1}$ 298 K hőmérsékleten.

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = \left(k_0 \cdot [(\text{SO}_2)_{\text{aq}}] + k_1 \cdot [\text{HSO}_3^-] + k_2 \cdot [\text{SO}_3^{2-}] \right) \cdot [\text{O}_3], \quad (3)$$

ahol $k_0 = 2,4 \cdot 10^4$; $k_1 = 3,7 \cdot 10^5$; $k_2 = 1,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A fenti egyenletekben szereplő ionkoncentrációk rendre felírhatóak a teljes, abszorbeált SO_2 tartalom függvényében (lásd. Appendix).

A pH meghatározása

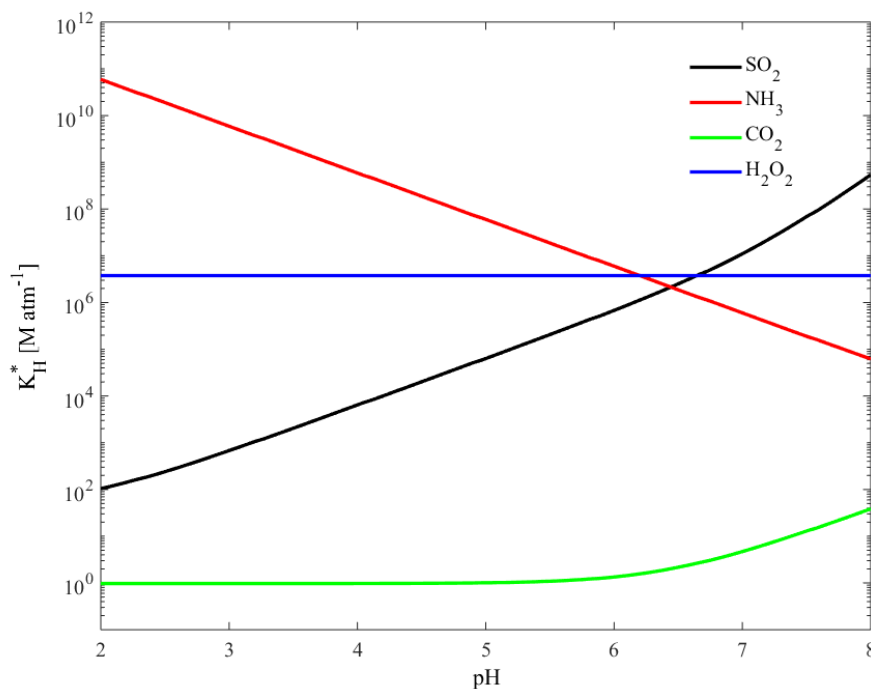
A vízcseppek pH-jának meghatározásakor figyelembe vesszük a CO_2 , SO_2 , NH_3 és H_2O_2 disszociációját, valamint azt is, hogy a vízcseppek ammónium-szulfát részecskéken alakulnak ki. Az elektroneutralitást a következő egyenlettel írhatjuk fel:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}_2^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}], \quad (4)$$

ahol rendre az ammóniumion, hidrogénion, hidroxidion, hidrogén-szulfition, szulfition, hidrogén-karbonátion, karbonátion, hidroperoxidion, hidrogén-szulfátion és szulfátion koncentráció szerepel a megfelelő együtthatóval. A hidrogénion koncentrációját nem lehet analitikusan meghatározni a fenti egyenletből.

Az egyenletek megoldásai

(i) Az abszorpciót leíró (1) egyenlet analitikus megoldását nehezíti, hogy bizonyos gázok esetében a módosított Henry-állandó függ az oldott gáz mennyiségétől és az oldat pH-jától (1. ábra). Az általunk vizsgált nyomgázok közül az O_3 (nincs disszociáció) és a H_2O_2 (gyenge disszociáció) esetében létezik analitikus megoldás. Az SO_2 esetében (oldódása és hidrolízise után jól disszociáló vegyületek keletkeznek) létezik közelítő analitikus megoldás, ha $[H^+] \ll K_1$ és $[H^+] \approx c_1$. Az NH_3 és CO_2 abszorpcióját leíró egyenletnek nincs analitikus megoldása.



1. ábra. A módosított Henry-állandók pH függése a SO_2 , NH_3 , CO_2 és H_2O_2 esetén.

Az előzőekben tárgyalt okok miatt az (1) egyenletet kvázi-analitikus közelítéssel oldottuk meg. Feltételeztük, hogy a hidrogénion koncentráció (és emiatt a módosított Henry-állandó is) állandó a Δt időlépés alatt. Ezen feltétel teljesülése esetén az időlépés végén a gázok folyadékfázisbeli koncentrációja (c_1) a következő egyenlettel adható meg:

$$c_1(t + \Delta t) = c_0 - (c_0 - c_1(t)) \cdot e^{-\text{const} \cdot \Delta t} \quad (5)$$

ahol c_0 a telítési érték, a const paraméter [s^{-1}] az (1) egyenlet alapján megadható:

$$\text{const} = D_g \cdot \frac{3 \cdot f_v}{r^2 \cdot K_H^* \cdot R \cdot T}, \quad (6)$$

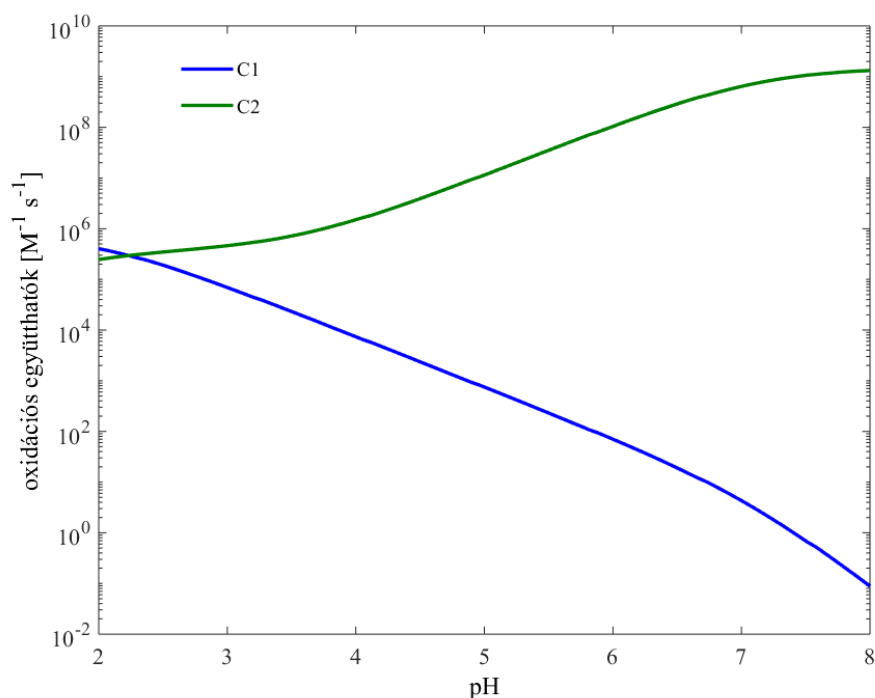
(ii) A SO₂-nek az O₃ és H₂O₂ által történő oxidációját a Seinfeld – Pandis (2006) által megadott formulákkal és konstansokkal határoztuk meg. A H₂O₂ korlátlanul oldódik vízben. A légkörre jellemző értékek mellett pedig a H₂O₂ disszociációja során keletkező OH gyök főként a hidrogén-szulfitionokat (HSO₃⁻) oxidálja (McArdle – Hoffmann, 1983). Az O₃ jól oldódik vízben, de a disszociációs állandója kicsi (1,58 · 10⁻¹² M). Ezért a folyadékfázisbeli koncentrációja megközelítőleg hat nagyságrenddel kisebb, mint a H₂O₂ koncentrációja. Az O₃ más mechanizmus szerint oxidálja az S(VI) formákat, mint a H₂O₂. Egyrészt mindhárom S(IV) formát oxidálja, másrészt a pH növekedésével nő az oxidáció sebessége.

Az S(IV) hidrogén-peroxid (7. egyenlet), illetve ózon (8. egyenlet) általi oxidációja az alábbi formában írható fel:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} &= \frac{k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{S(IV)}]}{(1 + K \cdot [\text{H}^+]) \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}\right)} = \\ &[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{S(IV)}] \cdot \frac{k \cdot [\text{H}^+]}{(1 + K \cdot [\text{H}^+]) \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}\right)} = C_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{S(IV)}] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} &= \left(k_0 \cdot \frac{[\text{S(IV)}]}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2}} + k_1 \cdot \frac{[\text{S(IV)}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} + k_2 \cdot \frac{[\text{S(IV)}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2}} \right) \cdot [\text{O}_3] = \\ &[\text{S(IV)}] \cdot [\text{O}_3] \cdot \left(\frac{k_0}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2}} + \frac{k_1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} + \frac{k_2}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2}} \right) = C_2 \cdot [\text{S(IV)}] \cdot [\text{O}_3] \end{aligned} \quad (8)$$

A (7) és (8) egyenletekben szereplő együtthatók a hőmérséklet mellett az oldat pH-jától is függenek (2. ábra).



2. ábra. Az S(IV)-H₂O₂, és S(IV)-O₃ oxidációs reakciók együtthatóinak pH függése. A C1 a H₂O₂, a C2 az O₃ általi oxidációt leíró egyenlet együtthatója.

A H₂O₂ általi oxidáció sebessége általában egy-két nagyságrenddel nagyobb, mert a H₂O₂ cseppen belüli koncentrációja közel hat nagyságrenddel nagyobb, mint az O₃-é. Az oxidálószer a reakció során a képződő S(VI) mennyiségének megfelelő mértékben fogy. Minden időlépésben kiszámításra került mindkét oxidálószerrel való reakció, illetve a reakció után a képződött S(VI) és az oxidálószer új mennyisége az alábbiak szerint.

A (7) és (8) egyenletek kvázi-analitikus megoldását alkalmaztuk az oxidációs reakciók leírásához:

$$\int_{[S(IV)]_0}^{[S(IV)]} \frac{d[S(IV)]}{[S(IV)]} = \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} -C_1 \cdot [H_2O_2]_{t_0} \cdot \Delta t \quad (9)$$

$$\int_{[S(IV)]_0}^{[S(IV)]} \frac{d[S(IV)]}{[S(IV)]} = \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} -C_2 \cdot [O_3]_{t_0} \cdot \Delta t \quad (10)$$

Ezek az integrálok abban az esetben oldhatók meg analitikusan, ha bizonyos feltételek teljesülnek: (i) a H₂O₂ és az O₃ koncentrációja állandó a Δt időlépés során; (ii) habár a C₁ és C₂ koeficiensek értékei pH függőek, az időlépés során értékük szintén állandónak tekinthető, amennyiben az időlépés elégségesen kicsi. Ezen feltételek teljesülése esetén

az oxidációs reakciókban képződő S(VI) koncentrációjának Δt idő alatt bekövetkező változása az alábbiakban adható meg:

$$\begin{aligned}\Delta[S(\text{IV})]_1 &= [S(\text{IV})]_{t_0+\Delta t} - [S(\text{IV})]_{t_0} = [S(\text{IV})]_{t_0} \cdot (e^{-C_1 \cdot [H_2O_2]_{t_0} \cdot \Delta t} - 1) \\ \Delta[S(\text{IV})]_2 &= [S(\text{IV})]_{t_0+\Delta t} - [S(\text{IV})]_{t_0} = [S(\text{IV})]_{t_0} \cdot (e^{-C_2 \cdot [O_3]_{t_0} \cdot \Delta t} - 1) \\ \Delta[S(\text{IV})] &= \Delta[S(\text{IV})]_1 + \Delta[S(\text{IV})]_2\end{aligned}\quad (11)$$

ahol az $[S(\text{IV})]$ és $\Delta[S(\text{IV})]$ mértékegysége mol l^{-1} .

(iii) A 4. egyenletbe behelyettesítve az egyes ionok koncentrációját (részletesen ld. az Appendixben), a hidrogén ionok koncentrációjára a következő egyenletet írhatjuk fel:

$$\begin{aligned} & [H^+]^2 + [H^+] \left([NH_3] + \frac{k_w}{K_{1,NH_3}} \right) = \\ & \left([H^+] + \frac{k_w}{K_{1,NH_3}} \right) \cdot \left(\frac{k_w}{[H^+]} + [SO_2] \left(1 + 2 \frac{K_{2,SO_2}}{[H^+]} \right) \right) \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{1,SO_2}} + \frac{K_{2,SO_2}}{[H^+]} \right]^{-1} + \\ & [CO_2] \left(1 + 2 \frac{K_{2,CO_2}}{[H^+]} \right) \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{1,CO_2}} + \frac{K_{2,CO_2}}{[H^+]} \right]^{-1} + \\ & [H_2O_2] \left[1 + \frac{[H^+]}{K_{1,H_2O_2}} \right]^{-1} + [S(\text{VI})] \left(\frac{1 + 2 \frac{K_{3,SVI}}{[H^+]}}{1 + \frac{K_{3,SVI}}{[H^+]}} + \sqrt{\frac{k_w [(NH_4)_2SO_4]}{K_{(NH_4)_2SO_4}}} \right)\end{aligned}\quad (12)$$

ahol a K_{1,SO_2} , K_{2,SO_2} stb. disszociációs állandók, továbbá a szögletes zárójelekben az az egyes ionok koncentrációjának mértékegysége mol l^{-1} . Az egyenlet csak nagyon speciális esetekben oldható meg analitikusan, így a Hannemann (1995) által javasolt iterációs eljárást használtuk a H^+ ionok koncentrációjának kiszámításához. A H^+ ion koncentráció ismeretében minden időlépésben kiszámolható az oldat pH értéke.

Az alkalmazott modellek és jellemzőik

A. Doboz modell

- Doboz modellben vizsgáltuk különböző, a légkörben is jelenlévő gáz (CO_2 , SO_2 , NH_3 , H_2O_2 , O_3) abszorpciójának, illetve az S(IV) S(VI)-á oxidálódásának a vízcsepp méretétől és a fentiekben felsorolt nyomgázok koncentrációjától való függését. A doboz modell olyan séma, ahol a megoldás csak az időtől függ, a térbeli változékonyságtól eltekintünk.

- Különböző cseppméretek (10, 20, 50, 100 és 500 μm sugárméret) és a különböző nyomgázok eltérő kezdeti keverési aránya⁸ mellett számoltuk ki az abszorpciót és a deszorpciót, valamint a cseppméret függvényében a kialakult oldat pH értékét. A különböző nyomgázok kezdeti keverési arányának listája a 2. táblázatban olvasható. A CO_2 mennyiségét nem változtattuk, keverési aránya minden esetben 400 ppmv volt.

- Az oxidálószerrek közül csak a H_2O_2 és az O_3 hatását, illetve az ezek által történő oxidáció pH függését vizsgáltuk.

- A numerikus kísérlet során az 5-12. egyenleteket oldottuk meg időben állandó vízcsepp sugarat feltételezve. A számítások során feltételeztük, hogy a nyomgázok légköri keverési aránya időben állandó, a vízcseppek általi abszorpció nem befolyásolja mennyiségüket.

- Az egyenletek megoldásának stabilitása függ a választott időlépéstől. A kis időlépés használata pontosabb megoldást adhat ugyan, de jelentősen csökkenti a numerikus modell hatékonyságát, mivel megnöveli a szükséges számítások mennyiségét. Az optimális időlépés megválasztásához használtuk a doboz modellt.

A modell segítségével egyrészt meghatározhattuk, hogy a különböző vízcseppméretek és az eltérő környezeti feltételek esetén melyik az a legnagyobb időlépés, amelynek alkalmazása még éppen stabil megoldást eredményez, másrészt képet alkothatunk arról, hogy a különböző nyomgázok milyen szerepet játszanak a szulfátképződésben^{9,10} (Schmeller – Geresdi, 2017).

⁸ Térfogati keverési arány, ppbv.

⁹ A vízcseppben lévő S(IV) oxidációjával képződő S(VI) folyamata.

¹⁰ A szulfát kifejezésbe értjük mind a hidrogén-szulfátiót, mind a szulfátiót mennyiségét.

3. táblázat. A különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk az egyes vizsgált esetekben. Az 1. oszlopban az eset kódja, majd a különböző esetekhez tartozó kezdeti SO₂ (2. oszlop), NH₃ (3. oszlop), O₃ (4. oszlop) és H₂O₂ (5. oszlop) keverési arányok olvashatóak.

Név	SO ₂ [ppbv]	NH ₃ [ppbv]	O ₃ [ppbv]	H ₂ O ₂ [ppbv]
01a	0,1	1	2	2
1a	1	2	2	2
2a	2	0	2	0
2b	2	0	2	2
2c	2	5	2	2
4a	4	2	2	2
5a	5	0	2	2
5b	5	2	2	0
5c	5	2	2	2
5d	5	5	2	2
10a	10	5	2	2
20a	20	10	2	2
30a	30	10	2	2
50a	50	10	2	2

B. Kétdimenziós kinematikai modell

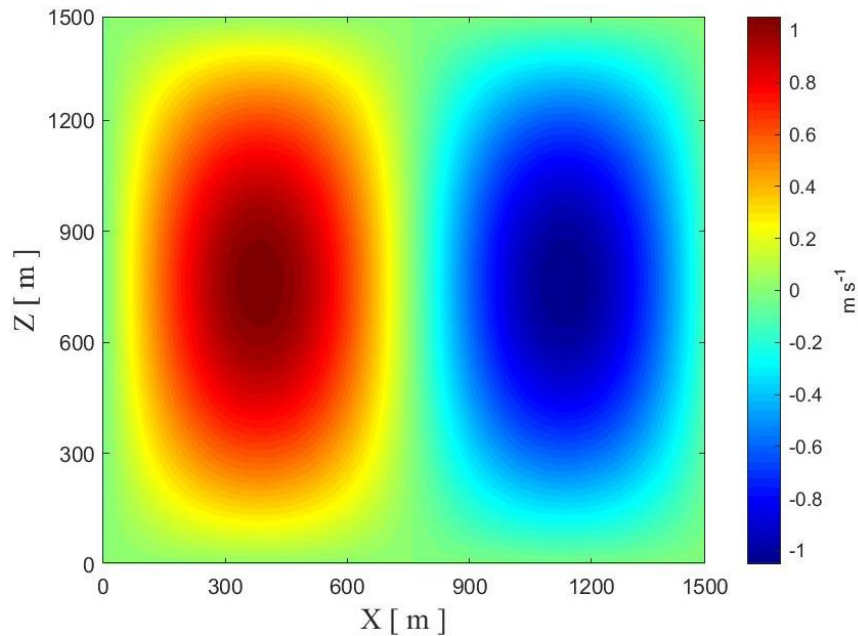
Kétdimenziós, stacionárius áramlási mező (Grabowski, 1998; Smolarkiewicz, 1984, 4. ábra) segítségével vizsgáltuk, hogy a Stratocumulus felhőzet hogyan befolyásolja az aeroszol részecskék¹¹ körforgását: a részecskék kimosódását¹² és regenerációját, valamint a kémiai folyamatoknak a vízcseppekben található ammónium-szulfát tömegére gyakorolt hatását (kezdeti száraz aeroszol részecskék méretnövekedése). A modell fontosabb jellemzői az alábbiak.

a) A kétdimenziós modellben horizontális és vertikális irányban is 1,5 km kiterjedésű területet lefedő rácshálón a rácspontok távolsága 20 m (75×75 rácspont). Az időben állandó áramlási mezőt egy feláramlási és egy leáramlási zóna jelenléte határozza meg (3. ábra). A feláramlási sebesség maximuma 1 m s⁻¹, és a legnagyobb leáramlási sebesség pedig – 1 m s⁻¹). A változók (pl. hőmérséklet, vízgőztartalom) – a sebességet kivéve – az advekción, illetve a mikrofizikai és kémiai folyamatok következtében változnak. A rendszert leíró differenciálegyenletek megoldása során az

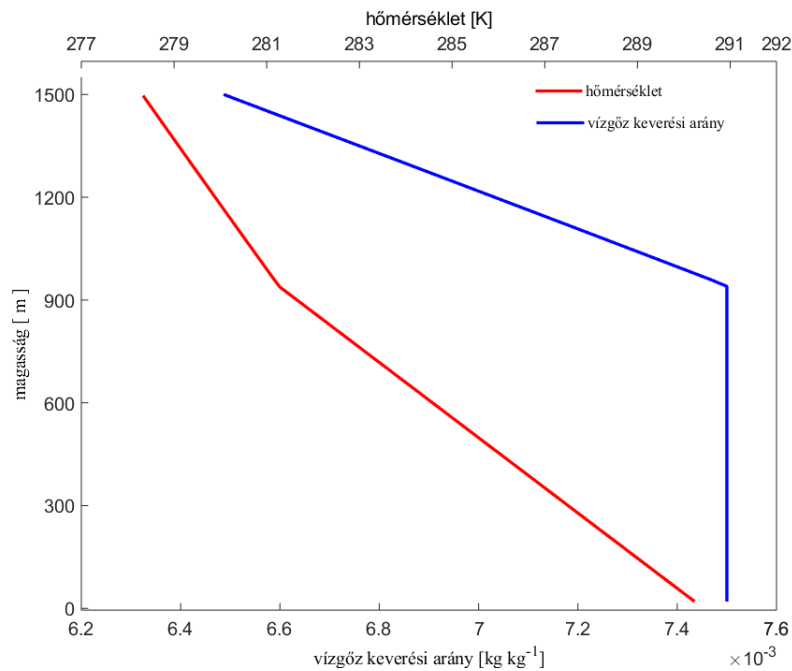
¹¹ Ammónium-szulfát összetételű, vízdoldható szilárd részecskék.

¹² Csak a nedves kimosódást vettük figyelembe.

oldalsó határoknál periodikus határfeltételeket tételünk fel. Az alsó és a felső határoknál a hőmérséklet és a vízgőz keverési aránya állandó volt. Továbbá, az alsó és felső határoknál az áramlás vertikális és horizontális komponense nulla. A kezdeti hőmérséklet és nedvesség profilokat a 4. ábra mutatja.



3. ábra. A modellben leírt feláramlási (max. 1 m s^{-1}) és leáramlási (max. -1 m s^{-1}) mezők.



4. ábra. A kezdeti hőmérséklet és vízgőz keverési arány magasság szerinti profilja.

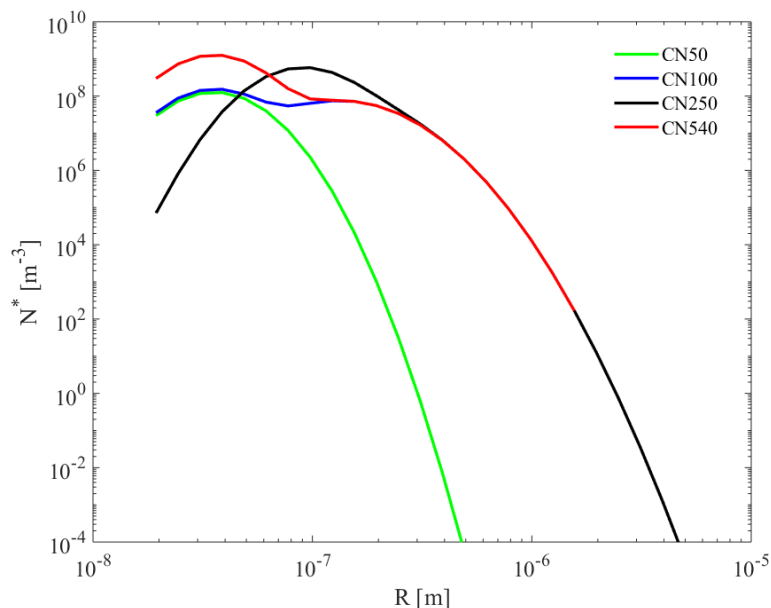
b) A felhőben lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok kétdimenziós modellezésére ún. bin sémát alkalmaztunk. Ennek a sémának az a lényege, hogy az aeroszol részecskék és a vízcseppek mérettartományát méretintervallumokra osztjuk, és minden egyes intervallumra meghatározzuk pl. a koncentrációt és a keverési arányt (Geresdi – Rasmussen, 2005). A bin séma alkalmazásának köszönhetően lehetővé válik a különböző méretű vízcseppekben található aeroszol részecskék tömegváltozásának nyomon követése (így pl. meg tudjuk határozni a vízcseppek elpárolgása után visszamaradó száraz részecske tömegét), valamint a dolgozatban is ismertetésre kerülő fontos jelenség, a vízcseppek pH-jának a mérettől való függésének meghatározása. A modellben az aeroszol részecskék esetében a 0,02 μm -tól 10 μm -ig (sugárra vonatkoztatva) terjedő mérettartományt 36 intervallumra osztottuk, és minden egyes intervallumra meghatároztuk az aeroszol részecskék szám szerinti koncentrációját¹³ és keverési arányát.¹⁴ Az aeroszol részecskékről feltételeztük, hogy kizárólag ammónium-szulfátból állnak. A vízcseppek esetében a 0,02 μm -tól 5 mm-ig terjedő mérettartományt 55 intervallumra osztottuk, és minden egyes méretintervallumra (bin-re) meghatároztuk a vízcseppek szám szerinti koncentrációját (N_k), a vízcseppek keverési arányát (M_k), a vízben oldott ammónium-szulfát keverési arányát (MA_k), továbbá a vízben oldott vegyületek keverési arányát.¹⁵ A jégfázist nem vettük figyelembe. A számításokat különböző, a légkör szennyezettségére jellemző kezdeti részecske méret szerinti eloszlásokra és kezdeti nyomgáz keverési arányokra végeztük el. A kezdeti méret szerinti eloszlások két lognormális eloszlás szuperpozíciójaként álltak elő, a függvények paramétereit (koncentráció, módusz és szórás) a 4. táblázatban olvashatóak. Az 5. táblázat az összegzett eloszlások paramétereit tartalmazza. Az 5. ábra a száraz aeroszol részecskék kezdeti méret szerinti eloszlását mutatja az általunk vizsgált négy esetre. A szulfáttartalmú aeroszol részecskékre vonatkozóan a következő kezdeti feltételek mellett végeztük el a számításokat: (i) tiszta, óceán feletti légtömeg, extrém alacsony koncentráció, (ii) óceán feletti légtömeg, alacsony koncentráció, (iii) szárazföld feletti légtömeg, magas koncentráció, és (iv) szárazföld feletti légtömeg, extrém magas koncentráció.

¹³ Az 1 kg levegőben lévő aeroszol részecskék darabszáma [1/kg].

¹⁴ Az 1 kg levegőben lévő aeroszol részecskék tömege [kg/kg].

¹⁵ *Vízcseppek koncentrációja:* 1 kg levegőben lévő vízcseppek darabszáma [1/kg]; *vízcseppek keverési aránya:* 1 kg levegőben lévő vízcseppek tömege [kg/kg]; *vízben oldott ammónium-szulfát keverési aránya:* 1 kg levegőben lévő vízcseppekben oldott ammónium-szulfát tömege [kg/kg]; *vízben oldott vegyületek keverési aránya:* 1 kg levegőben lévő vízcseppekben oldott vegyületek tömege [kg/kg].

A koncentráció értékek rendre a következők: 50 cm^{-3} (CN50 eset), 100 cm^{-3} (CN100 eset), 250 cm^{-3} (CN250 eset) és 540 cm^{-3} (CN540 eset).¹⁶ A CN100, CN250 és CN540 esetek száraz aeroszol részecskékre vonatkozó méret szerinti eloszlása a Stratocumulus felhőzetre mért méret szerinti eloszlást mutatja (Wood, 2012), a CN50 eset méret szerinti eloszlása általunk generált eloszlás. A vizsgált esetek részletes jellemzőit a 4. táblázat tartalmazza.



5. ábra. Kezdeti száraz aeroszol részecskék méret szerinti eloszlásai a CN50, CN100, CN250 és CN540 esetén.

4. táblázat. A kezdeti száraz aeroszol részecskék méret szerinti eloszlásaihoz tartozó paraméterek (i a méretintervallum indexe, n_i az i -edik méretintervallumban lévő részecskék koncentrációja¹⁷, R_i az adott méretintervallumban lévő részecskék módusza, $\log\sigma_i$ a szórás 10-es alapú logaritmus) a CN50, CN100, CN250 és CN540 esetekben. A paraméterek az adott méretintervallumra jellemző lognormális eloszlásokat jellemzik.

eset neve	méret-intervallum [i]	$n_i [\text{cm}^{-3}]$	$R_i [\mu\text{m}]$	$\log\sigma_i$
CN50	1	50	0,04	0,1461
	2	0	0,15	0,2041
CN100	1	60	0,04	0,1461
	2	40	0,15	0,2041
CN250	1	210	0,1	0,1461
	2	40	0,15	0,2041
CN540	1	500	0,04	0,1461
	2	40	0,15	0,2041

¹⁶ A kezdeti aeroszol koncentráció értékek a potenciális kondenzációs magvak számára vonatkoznak.

¹⁷ Az 1 cm^3 levegőben lévő részecskék darabszáma.

A nyomgázok kezdeti keverési aránya a következő elv mentén, az aeroszol részecskék koncentrációjával összhangban lett meghatározva. Mivel a CO₂ koncentrációja a hosszabb tartózkodási idő miatt nem változik lényegesen, ennek a gáznak a koncentrációját minden esetben ugyanannyinak választottuk (400 ppmv). A többi nyomgáz esetében a kezdeti koncentráció függött a légkör szennyezettségétől. A tiszta, óceáni légtömegre jellemző extrém alacsony részecske koncentráció mellett minden vizsgált légköri nyomgáz keverési aránya alacsony volt (lásd a CN50-CLN és CN100-CLN eseteket a 5. táblázatban). A szárazföld feletti légkörre vonatkozó számítások esetén mind a kezdeti részecske koncentráció, mind a nyomgázok kezdeti keverési aránya magasabb volt. Megvizsgáltuk, hogy mi történik abban az esetben, amikor egy óceáni légtömegben kialakuló felhő szennyezettebb szárazföld fölé sodródik (alacsony kezdeti részecske koncentráció + magasabb nyomgáz koncentráció; CN100-POL eset). A magas és extrém magas részecske koncentráció esetén szárazföld feletti szennyezett, illetve extrém szennyezett légtömegre jellemző nyomgáz keverési arányokat feltételeztünk (CN250-POL, CN540-POL). Ilyen módon megvizsgálhattuk, hogy az aeroszol részecskék és a nyomgázok koncentrációjának változtatása milyen hatással lesz az oxidációs folyamatokra, valamint a csapadékképződésre.¹⁸ Az esetek jellemzőit az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat. A kétdimenziós modellezés során vizsgált különböző esetek jellemzői. Az 1. sorban a CN50-CLN, a második sorban a CN100-CLN, a 3. sorban a CN100-POL, a 4. sorban a CN250-POL, az 5. sorban a CN540-POL esetek kezdeti ammónium-szulfát koncentrációja (2. oszlop) és a nyomgázok kezdeti keverési aránya (3. oszlop) látható. Az r_m a részecskék méreteloszlásának módozártsági értékét jelenti, amely a kezdeti lognormális eloszlások szuperpozíciójával előállt, összesített eloszlást jellemzi. A *-gal jelölt esetekben a $t = 1$ óra mellett a $t = 3$ óra időtartamra is történt futtatás.

Eset neve	Száraz ammónium-szulfát részecskék koncentrációja (cm ⁻³)	Nyomgázok keverési aránya a légkörben (ppbv)
CN50-CLN	50 ($r_m = 0,04 \mu\text{m}$)	SO ₂ = 0,1; H ₂ O ₂ = 0,1; O ₃ = 4,0; NH ₃ = 0,1
CN100-CLN	100 ($r_m = 0,05 \mu\text{m}$)	SO ₂ = 1,0; H ₂ O ₂ = 1,0; O ₃ = 40; NH ₃ = 0,1
CN100-POL*	100 ($r_m = 0,05 \mu\text{m}$)	SO ₂ = 10; H ₂ O ₂ = 10; O ₃ = 100; NH ₃ = 10
CN250-POL*	250 ($r_m = 0,1 \mu\text{m}$)	SO ₂ = 10; H ₂ O ₂ = 10; O ₃ = 100; NH ₃ = 10
CN540-POL*	540 ($r_m = 0,05 \mu\text{m}$)	SO ₂ = 10; H ₂ O ₂ = 10; O ₃ = 100; NH ₃ = 10

* 3 órás szimuláció (is)

c) Érzékenységi vizsgálatokat végeztünk annak érdekében, hogy szemléltessük az ammónia koncentráció változásának hatását a szulfátképződésre. Az esetek jellemzőit a 6. táblázat tartalmazza.

¹⁸ A csapadékképződést meteorológiai értelemben vizsgáltuk.

6. táblázat. Az érzékenységi vizsgálatok esetei (CN100-NH3L, CN100-NH3H, CN540-NH3L és CN540-NH3H) és az egyes esetekben jellemző száraz ammónium-szulfát részecskék koncentrációja (2. oszlop) és a nyomgázok kezdeti keverési aránya (3. oszlop).

Érzékenységi vizsgálat az NH ₃ tartalom tekintetében, valamint a bulk és bin kémiai sémák összehasonlítására		
Eset neve	Száraz ammónium-szulfát részecskék koncentrációja (cm ⁻³)	Nyomgázok keverési aránya a légkörben (ppbv)
CN100-NH3L (ugyanaz, mint a CN100-CLN)	100	SO ₂ = 1,0; H ₂ O ₂ = 1,0; O ₃ = 40; NH ₃ = 0,1
CN100-NH3H	100	SO ₂ = 1,0; H ₂ O ₂ = 1,0; O ₃ = 40; NH ₃ = 1,0
CN540-NH3L	540	SO ₂ = 1,0; H ₂ O ₂ = 1,0; O ₃ = 40; NH ₃ = 0,1
CN540-NH3H	540	SO ₂ = 1,0; H ₂ O ₂ = 1,0; O ₃ = 40; NH ₃ = 1,0

d) A numerikus szimulációk során a következő fizikai folyamatokat vettük figyelembe (Schmeller – Geresdi, 2019):

- (i) a vízcseppek szilárd halmazállapotú ammónium-szulfát részecskéken alakulnak ki;
- (ii) a vízgőz kondenzációja az aeroszol részecskékre csak 90%-nál nagyobb relatív páratartalom esetén indul meg;¹⁹
- (iii) a cseppek további növekedését a kondenzáció, illetve az egymás közötti ütközés határozza meg. Az ütközést követően a vízcseppekben található aeroszol részecskék, valamint az egyéb oldott vegyületek tömege is összeadódik;
- (iv) a cseppek elpárolgása után visszamaradó S(VI) és N(III) (amely az (NH₃)_{aq} és az NH₄⁺ összege) visszakerül a száraz aeroszol részecske kategóriába, a többi oldott anyag (CO₂, H₂O₂, O₃, SO₂) pedig a légkörbe kerül vissza.

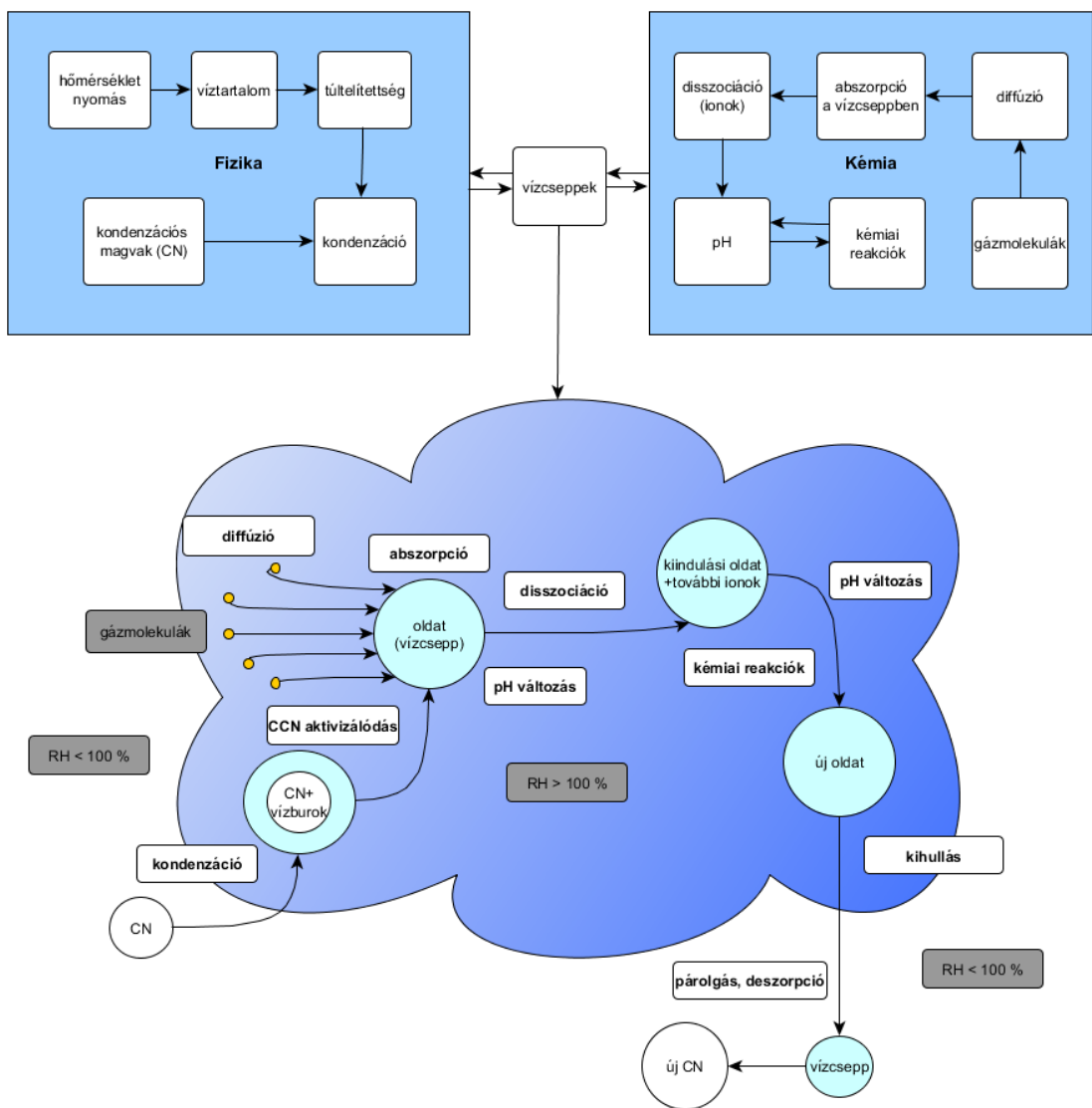
e) Az aeroszol (szulfát tartalmú) részecskék felhőbeli tömegnövekedését az alábbi folyamatok figyelembe vételével modelleztük:

- (i) a CO₂, a SO₂, az NH₃, az O₃ és a H₂O₂ abszorpciója/deszorpciója;²⁰
- (ii) az oldott S(IV)-nek a H₂O₂ és az O₃ által történő oxidációja;
- (iii) figyelembe vettük, hogy a disszociációs folyamatok és az oxidáció módosítja a vízcseppek pH-ját.

A folyamatok sematikus összefüggései a 6. ábrán láthatóak. Az alkalmazott modellek főbb jellemzőinek összefoglalója a 7. táblázatban olvasható.

¹⁹ A cseppnövekedés kezdeti szakaszában a tömeg változásának pontos leírásához további időlépés csökkentésre lenne szükség, így technikai okokból a numerikus számítások során a száraz aeroszol részecskéből nedves aeroszol részecske kb. 90%-os relatív páratartalom esetén lesz. Ekkor az aeroszol részecske tömegével azonos lesz a rajta lévő víz tömege, a kialakuló nedves aeroszol részecske tömege így kétszerese a kiindulási száraz aeroszol részecskének.

²⁰ A deszorpció sztöchiometriája nem meghatározható, a vízcsepp méretétől és a pH-tól függően változik.



6. ábra. A felhőkben és a közvetlen környezetükben lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok sematikus összefoglalása. (Schmeller – Sarkadi, 2018)

7. táblázat. A doboz modell és a kinematikai modell fő tulajdonságainak összefoglalása.

Modell	A vizsgált elemek változása	A levegő áramlása a modellben	A modellezett tartomány nagysága	Kezdeti értékek	Modellezett folyamatok
Doboz modell	időbeli	—	—	vízcepp sugara, nyomgáz keverési arányok	abszorpció és oxidáció a vízceppben
2D-s kinematikai modell	idő-és térbeli	időben állandó, 2D-s áramlási mező	75×75 rácspont, rácspontok távolsága 20 m	aeroszol részecskék méret szerinti eloszlása, nyomgáz keverési arányok, nedvesség- és hőmérséklet profil	kondenzációs növekedés, abszorpció és oxidáció a vízceppben, vízcseppek ütközése és párolgása

V. Eredmények

1. A doboz modellel kapott eredmények elemzése

1.1. A gázok vízcseppen belüli koncentrációjának és a vízcsepp pH értékének méretfüggése

A pH változtatásához minden oldott gáz – disszociációjának megfelelően – hozzájárul (kivéve az O_3 , amely a folyadékfázisban nem disszociál). A pH csökkenését előidéző, hidrogénion képződésével járó folyamatok (pl. SO_2 , CO_2 , H_2O_2 hidrolízise és disszociációja) hatását a bázikus jellegű NH_3 részben közömbösíti. Az NH_3 szerepe – mint majd a későbbiekben is látszik – meghatározó lesz a pH alakításában, így a SO_2 abszorpciójának meghatározásában (mivel a SO_2 magasabb pH-n jobban oldódik, mint alacsonyabb pH-n). Az oldott és hidrolizált SO_2 ezután a jelenlévő oxidálószerekkel (O_3 , H_2O_2) lejátszódó oxidációs reakciókban hidrogén-szulfáttá, illetve szulfáttá alakul a pH függvényében. Mivel mind a hidrogén-szulfát, mind a kénsav erősebb savak, mint a hidrogén-szulfid, illetve a kénessav, a pH tovább csökken.

Amennyiben a SO_2 és az NH_3 mennyisége megegyezik, vagy az utóbbi koncentrációja nagyobb, az abszorpció során először megnő a pH, ami az NH_3 elsődleges oldódása miatt következik be (ugyan disszociációs állandója kisebb, mint a SO_2 -é, de Henry-állandója nagyobb, így jobban oldódik és egy lépcsős disszociációban hamarabb okoz pH változást). Így kezdetben a nagyobb pH elősegíti a SO_2 oldódását, majd az ezt követő pH csökkenés során a H_2O_2 általi oxidációt. Az S(VI) formák képződésével csökken a pH, amely növeli az NH_3 abszorpcióját. Ez újabb SO_2 abszorpciót, majd az S(IV) további oxidációját segíti elő.

A folyamatok méretfüggésének vizsgálatakor a számításokat elvégeztük arra az esetre, amikor csak az abszorpciót, valamint amikor mind az abszorpció, mind az oxidáció hatását figyelembe vettük.

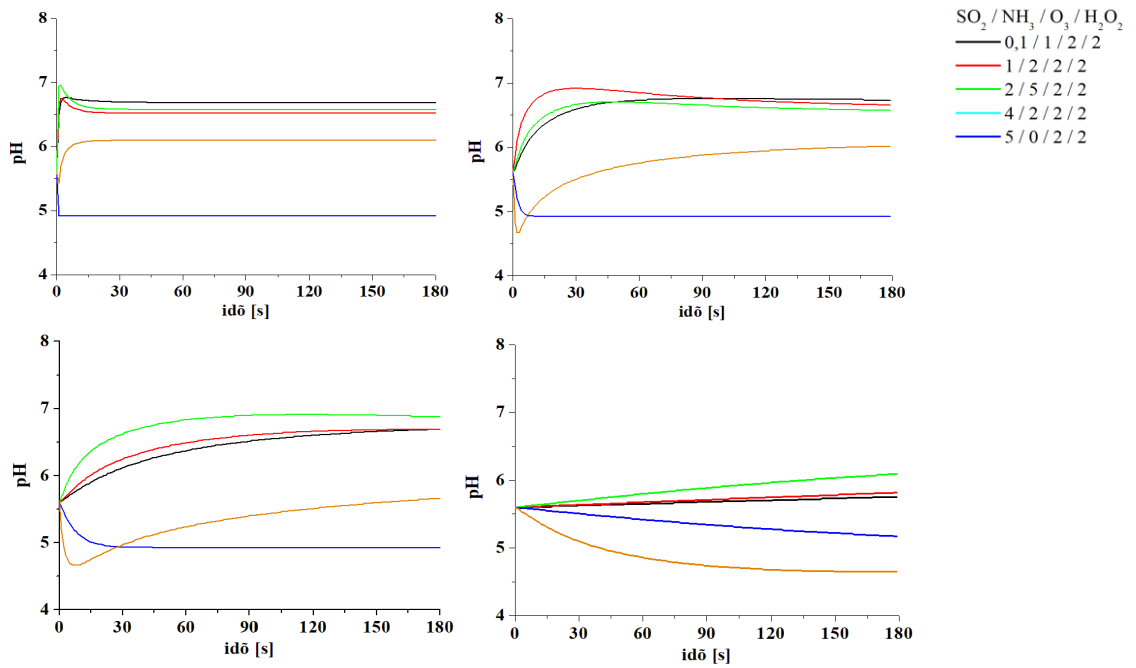
1.1.1. Abszorpció

A 7. ábra különböző méretű vízcseppek esetén mutatja a pH időbeli változását, a 8. ábra pedig egy felhőelem ($r=10\ \mu\text{m}$) és egy csapadékelem ($r=500\ \mu\text{m}$) esetére mutatja az elnyelt SO_2 és az NH_3 koncentrációjának időbeli változását. A 3. táblázatban felsorolt esetek közül csak öt került ábrázolásra, a könnyebb átláthatóság érdekében. Az ábrák alapján megállapíthatjuk:

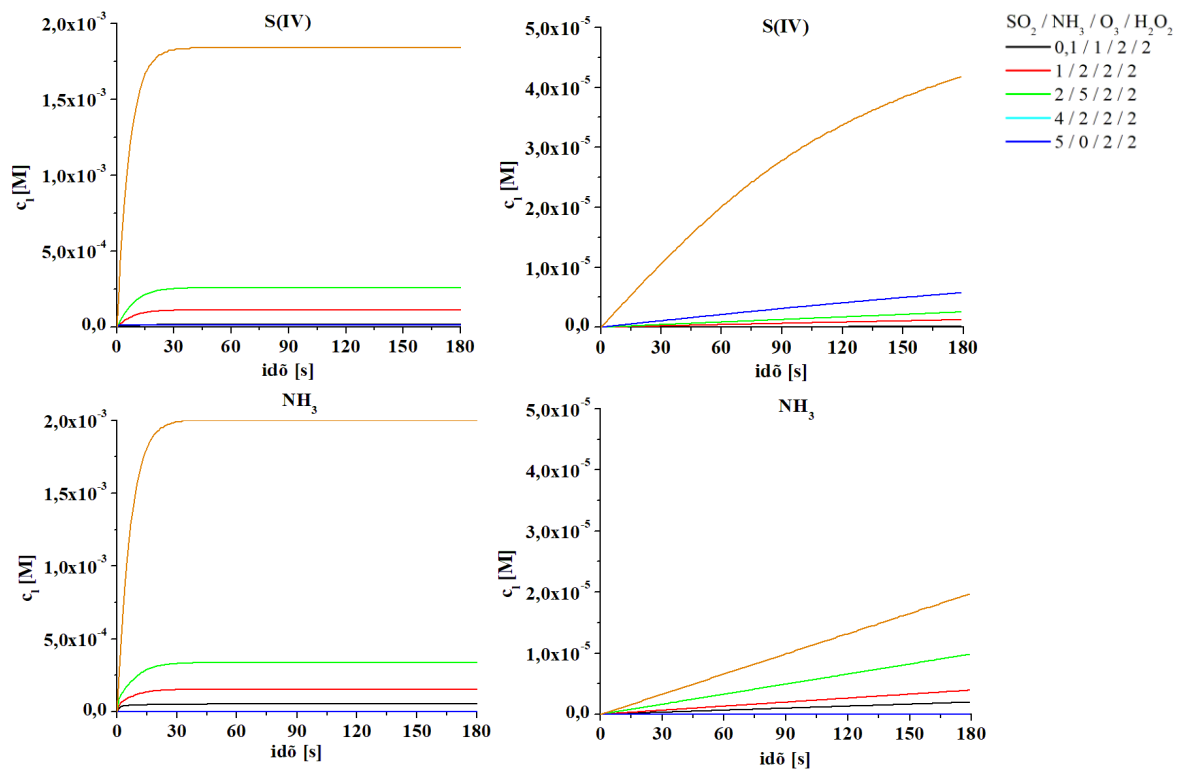
- míg a kis cseppek esetében ($r \leq 10\ \mu\text{m}$) az oldat pH-ja viszonylag hamar állandóvá válik, addig a nagyobb cseppek ($r \geq 50\ \mu\text{m}$) esetében ehhez jóval hosszabb időre van szükség. Ez azzal magyarázható, hogy míg a kisebb cseppek viszonylag hamar telítetté válnak az elnyelt gázok tekintetében (még a legmagasabb gáz koncentrációk esetén is 20 s-nál rövidebb idő alatt), addig a nagyobbak sokáig telítetlenek maradnak;

- az 500 μm -es csepp esetén a pH idővel folyamatosan csökken. Ennek az az oka, hogy a csepp végig ($t=180\ \text{s}$) telítetlen marad mind az ammónia, mind a kén-dioxid oldott koncentrációit tekintve, így abszorpciójuk folyamatos.

A fenti összefüggés hátterét a különböző gázok eltérő (i) kémiai tulajdonságai és (ii) légköri keverési aránya magyarázzák. A (i) kémiai tulajdonságok tekintetében az abszorpció mértékét leginkább befolyásoló tényező a gázok Henry-állandója. Míg a 10 μm -es csepp esetén mind az NH_3 , mind a H_2O_2 folyadékfázisbeli koncentrációja összevethető és hasonló lefutású az időbeli változásuk, addig az 500 μm -es csepp esetében az NH_3 koncentrációja végig kisebb marad. Ennek hátterében az áll, hogy a kisebb csepp esetében a kisebb térfogat időben is limitálja az abszorbeálódó gázok mennyiségét, és kezdetben a nagyobb Henry-állandóval rendelkező NH_3 abszorpciója lesz a kedvezményezett. A megnövekedett pH miatt ezután a SO_2 abszorpciója lesz meghatározó, majd rövid idő alatt a csepp telítetté válik. A nagyobb csepp esetén a rendelkezésre álló nagyobb térfogat következtében – főként a 20a, 30a és 50a esetekben – a SO_2 , mint a legtöbb esetben nagyobb keverési arányban jelenlévő gáz abszorpciója lesz domináns, amit a lecsökkent pH miatt az NH_3 abszorpciója követ. A (ii) kezdeti keverési arány hatása így a nagyobb térfogat esetén lesz inkább meghatározó.



7. ábra. Az abszorpciós folyamat során bekövetkező pH változás a cseppméret (a) $r=10\ \mu\text{m}$; b) $r=50\ \mu\text{m}$; c) $r=100\ \mu\text{m}$; d) $r=500\ \mu\text{m}$) és az idő függvényében, különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk [ppbv] esetén.



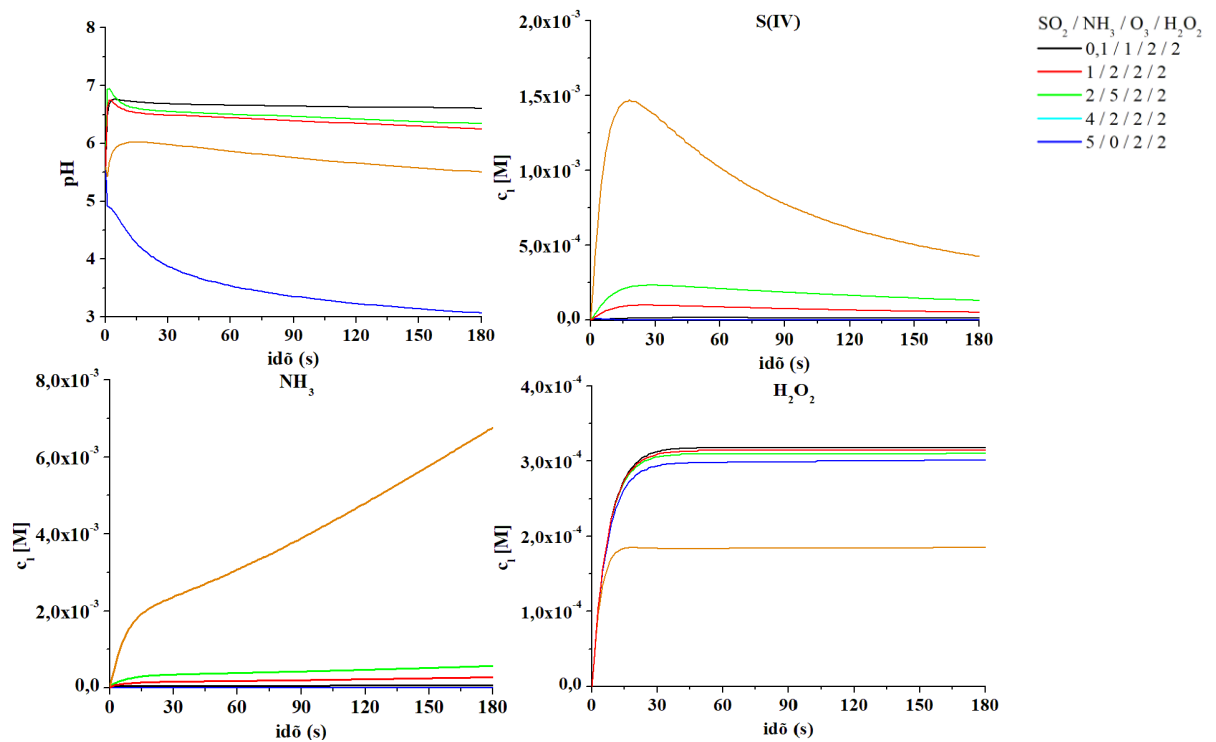
8. ábra. Az oldott SO₂ (a és b) és NH₃ (c és d) folyadékfázisbeli koncentrációjának alakulása a cseppméret (a és c: $r=10\ \mu\text{m}$; b és d: $r=500\ \mu\text{m}$) és az idő függvényében, különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk [ppbv] esetén.

1.1.2. Abszorpció és oxidáció

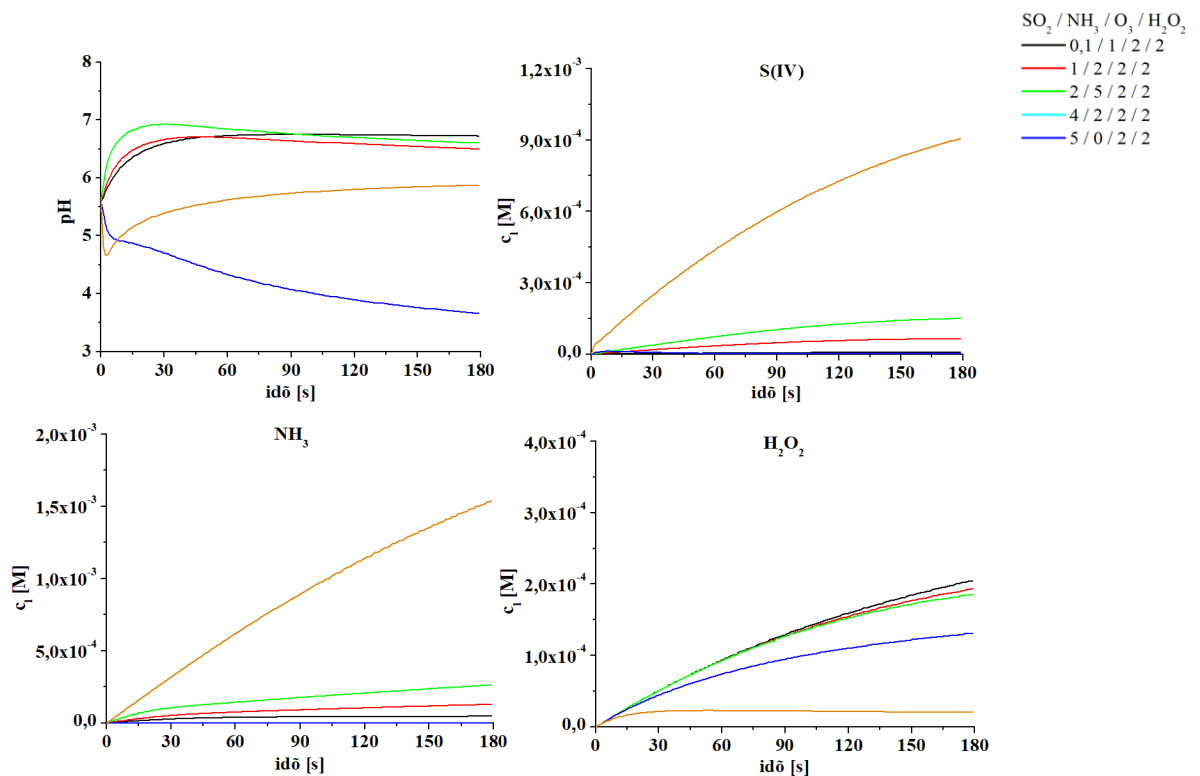
Az oxidáció következtében keletkező hidrogén-szulfátion, illetve kénsav pH csökkentő hatása már a 10 μm -es cseppek esetében is érzékelhető. A cseppméret növekedésével a légköri koncentráció hatása egyre meghatározóbb lesz: minél nagyobb a SO_2 keverési aránya, annál több S(IV) oxidálódik, csökkentve a pH értéket. A 9-12. ábrák az S(IV), az NH_3 és a H_2O_2 koncentrációjának időbeli változását mutatják négy, eltérő méretű vízcsepre különböző gáz keverési arányok esetén. Az ábrák alapján a következő megállapításokat tehetjük:

- kisebb cseppméret ($r=10 \mu\text{m}$) esetén a gyorsan telítődő cseppben megindul az oxidáció (a pH-tól függő mértékben vagy a H_2O_2 , vagy az O_3 által). Az oxidáció következményeként az S(IV) koncentrációja gyorsan csökken. Az oxidáció eredményeként tovább csökken a pH érték, amelynek hatására az NH_3 abszorpciójának sebessége nő, a SO_2 abszorpciójának üteme viszont lelassul. A kis cseppméret és nagy Henry-állandó miatt az oxidációnak köszönhetően csökkenő H_2O_2 gyorsan pótlódik az abszorpciónak köszönhetően, így koncentrációja időben közel állandó marad;

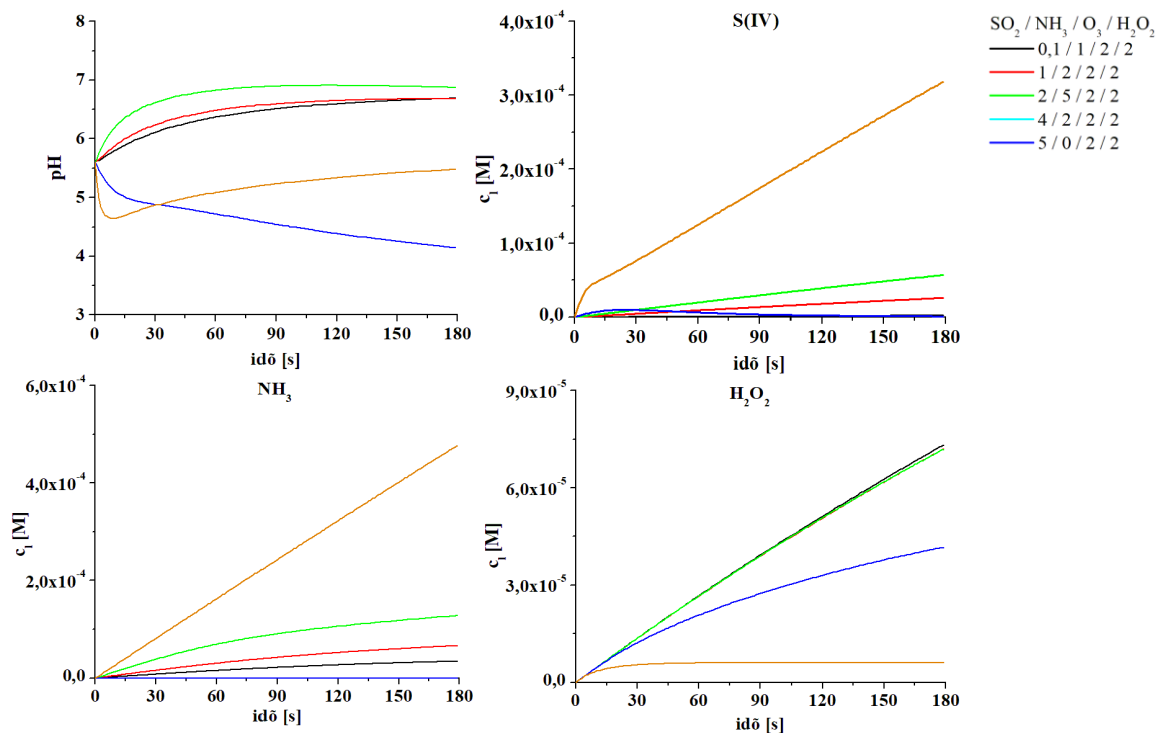
- míg a cseppméret ötszörös növekedése (10-50 μm) miatt közel kétszeresére, addig a cseppméret további növekedésével ennél gyorsabban nő az elnyelt S(IV) koncentrációja, és ezzel összhangban az abszorbeált NH_3 mennyisége is. Az abszorpció tehát a méret növekedése (felületnövekedés) mellett az oldat pH értékétől is függ. A méret növekedésével az elnyelt H_2O_2 mennyiségének időbeli lefutása is jelentősen változik. Ez azzal magyarázható, hogy a több elnyelt SO_2 következtében, több oxidálószer fogy el a reakcióban, és több S(VI) keletkezik. Utóbbi miatt az oldat pH értéke tovább csökken, az 500 μm -es cseppméret esetén már $\text{pH}=4,5$ értékig. A legmagasabb pH értékek a legkisebb gáz koncentrációjú esetekben lesznek, azon belül is a kis SO_2 koncentráció esetén. Ekkor a pH-t döntően az abszorbeált NH_3 határozza meg, mert az elnyelt SO_2 kis koncentrációja nem elegendő a pH további csökkentéséhez. A pH értékek a többi esetben annál kisebbek lesznek, minél nagyobb az SO_2 és NH_3 gázok közti koncentráció aránya az SO_2 javára.



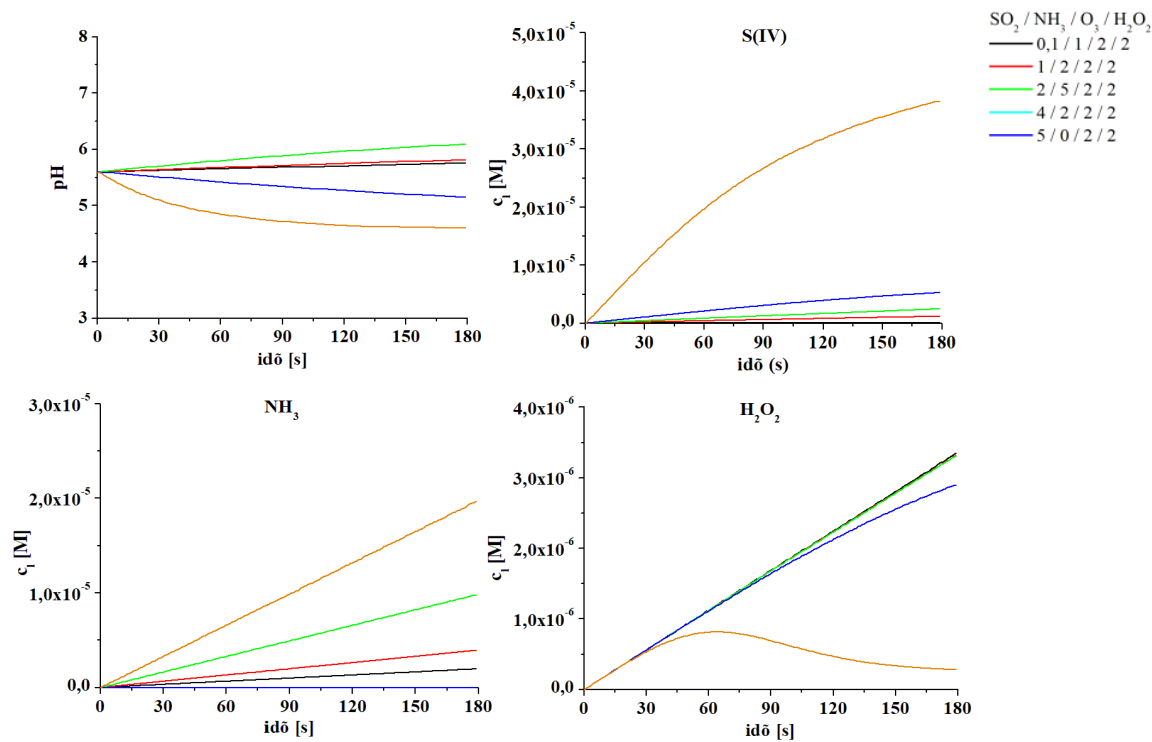
9. ábra. Az abszorpció és az oxidáció figyelembe vételével számolt pH (a), S(IV) (b), NH_3 (c) és H_2O_2 (d) folyadékfázisbeli koncentrációk az idő függvényében, különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk [ppbv] esetén. Cseppméret: $r=10 \mu\text{m}$, $\Delta t=0,01 \text{ s}$.



10. ábra. Az abszorpció és az oxidáció figyelembe vételével számolt pH (a), S(IV) (b), NH_3 (c) és H_2O_2 (d) folyadékfázisbeli koncentrációk az idő függvényében, különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk [ppbv] esetén. Cseppméret: $r=50 \mu\text{m}$, $\Delta t=0,1 \text{ s}$.



11. ábra. Az abszorpció és az oxidáció figyelembe vételével számolt pH (a), S(IV) (b), NH₃ (c) és H₂O₂ (d) folyadékfázisbeli koncentrációk az idő függvényében, különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk [ppbv] esetén. Cseppméret: r=100 µm, Δt=0,1 s.



12. ábra. Az abszorpció és az oxidáció figyelembe vételével számolt pH (a), S(IV) (b), NH₃ (c) és H₂O₂ (d) folyadékfázisbeli koncentrációk az idő függvényében, különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk [ppbv] esetén. Cseppméret: r=500 µm, Δt=0,1 s.

1.2. Az abszorpciós egyenlet numerikus megoldásának érzékenysége az időlépés megválasztására

A csak az abszorpciót leíró differenciálegyenletet (lásd (1) egyenlet) numerikusan integráltuk különböző időlépések használatával. A 8. táblázatban megadtuk, hogy melyek voltak azok a legnagyobb időlépések, amelyek a különböző nyomgázkoncentrációkra és a különböző méretű vízcseppek esetére még stabil megoldást adtak.

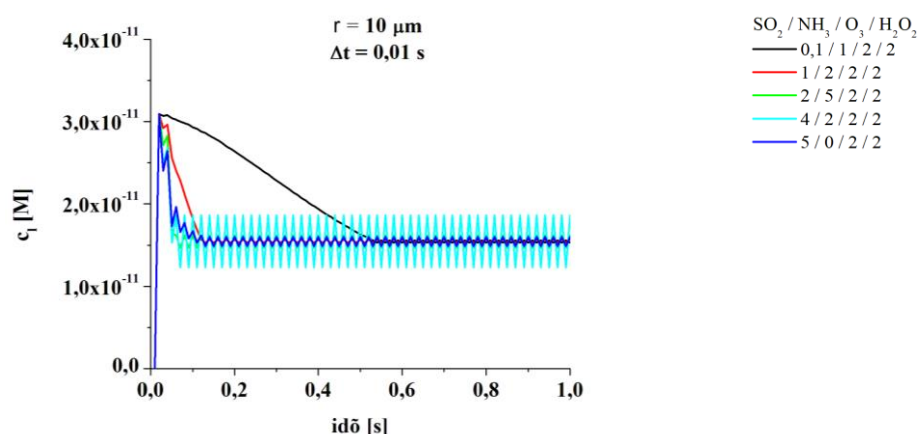
8. táblázat. Az abszorpciós egyenletek megoldásához szükséges optimális időlépések a nyomgázkoncentráció és a cseppméret függvényében. Az 1. oszlopban az eset neve, a 2-5. oszlopokban az egyes nyomgázok keverési aránya, a 6-11. oszlopokban a cseppmérethez (sugárban) tartozó időlépések szerepelnek (s-ban).

Eset	SO ₂ [ppbv]	NH ₃ [ppbv]	O ₃ [ppbv]	H ₂ O ₂ [ppbv]	10 μm	20 μm	50 μm	70 μm	100 μm	500 μm
01a	0,1	1	2	2	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
1a	1	2	2	2	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
2a	2	0	2	0	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
2b	2	0	2	2	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
2c	2	5	2	2	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
4a	4	2	2	2	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
5a	5	0	2	2	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
5b	5	2	2	0	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
5c	5	2	2	2	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
5d	5	5	2	2	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
10a	10	5	2	2	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
20a	20	10	2	2	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
30a	30	10	2	2	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹
50a	50	10	2	2	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻¹

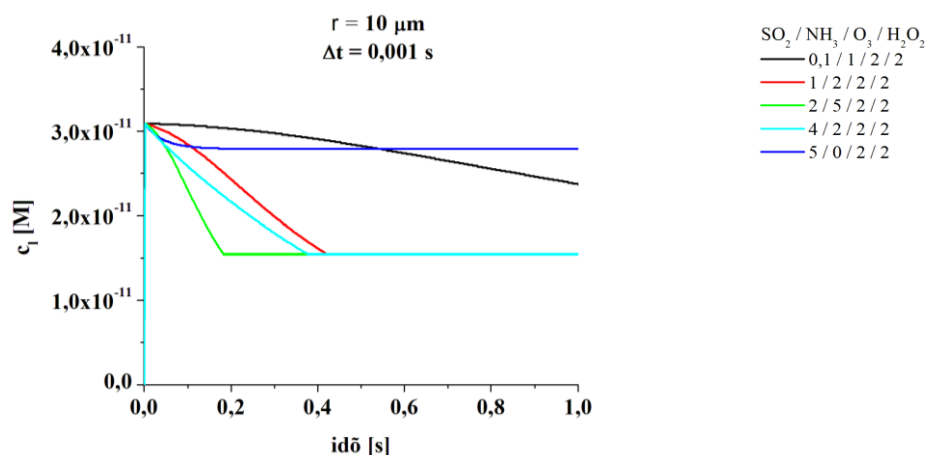
A 8. táblázatból látható, hogy 0,01 s-os időlépést leggyakrabban a 10 μm-es vízcsepp méret esetén kellett választani. Ennek oka az, hogy ezen méretnél az oldat gyorsan telítetté válik az adott oldott anyagokra nézve. Az abszorpció gyors koncentrációnövekedést eredményez a nagy felület-térfogat arány következtében. Ez a gyors koncentráció növekedés a túl nagy időlépés használatával jelentősen felülbecsülheti az oldott gázok koncentrációját. Így különösen, amennyiben az NH₃ kezdeti keverési aránya nagyobb, mint a SO₂-é, szükségessé válik a kisebb időlépés használata. A nagyobb cseppekben az oldott gázok – a vizsgált nyomgázkoncentrációk esetén – csak az időlépést jóval meghaladó időállandóval válnak telítetté.

1.3. Az abszorpciós és oxidációs egyenletek numerikus megoldásának érzékenysége az időlépés megválasztására

Összehasonlítva az abszorpciót leíró egyenletek megoldásához használt időlépéseket az oxidációs folyamatokat leíró egyenletek stabil megoldásához szükséges időlépésekkel, azt találtuk, hogy több esetben szükségessé válik az időlépés további, jelentős csökkentése. Ez azért fontos, mert az oxidáció hatással van az abszorbeált gázok mennyiségére. Tapasztalatunk szerint a nagyobb cseppek esetén, amelyek nem válnak gyorsan telítetté az oldott anyag tekintetében, nagyobb időlépés alkalmazása lehetséges, mint kisebb cseppeknél. Az időlépés megválasztására az O_3 koncentrációjának változása bizonyult a legérzékenyebbnek. Az alábbi, 13. és 14. ábrákon látható, hogy a $10\ \mu\text{m}$ méretű csepp esetén mekkora eltérést okozott az O_3 folyadékfázisbeli koncentrációjában a kisebb, illetve nagyobb időlépés használata.



13. ábra. Nagyobb időlépés használatával kapott O_3 folyadékfázisbeli koncentrációk $r=10\ \mu\text{m}$ cseppméret és különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk [ppbv] esetén.



14. ábra. Kiseb időlépés használatával kapott O_3 folyadékfázisbeli koncentrációk $r=10\ \mu\text{m}$ cseppméret és különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk [ppbv] esetén.

Látható, hogy probléma leginkább azokban az esetekben jelentkezik, ahol az NH_3 keverési aránya kisebb, mint a SO_2 -é, így kisebb az oldat pH értéke. Ezekben az esetekben az alacsonyabb pH érték miatt az O_3 oxidációban betöltött szerepe kisebb, így kisebb mértékben is fogy el (legnagyobb koncentrációban az 5a esetben lesz, ahol az NH_3 kezdeti keverési aránya 0). A nagyobb időlépés használatával jelentősen felülbecsüljük az oldatban lévő O_3 mennyiségét, majd a következő időlépésben az oxidáció felülbecslése miatt jelentősen csökken az O_3 koncentrációja, úgy hogy akár fizikailag értelmezhetetlen negatív megoldása is lehet az egyenletnek. Minden cseppméretre meghatároztuk a legkisebb időlépést, amelyre már stabil megoldást kaptunk az O_3 koncentrációra (9. táblázat).

9. táblázat. Az abszorpciós és oxidációs egyenletek megoldásához szükséges optimális időlépések a nyomgázkoncentráció és a cseppméret függvényében. Az 1. oszlopban az eset neve, a 2-5. oszlopokban az egyes nyomgázok keverési aránya, a 6-9. oszlopokban a cseppmérethez (r) tartozó időlépések szerepelnek (s-ban).

Eset	SO_2 [ppbv]	NH_3 [ppbv]	O_3 [ppbv]	H_2O_2 [ppbv]	10 μm	50 μm	100 μm	500 μm
01a	0,1	1	2	2	0,001	0,01	0,1	0,1
1a	1	2	2	2	0,01	0,01	0,1	0,1
2c	2	5	2	2	0,01	0,01	0,1	0,1
4a	4	2	2	2	0,001	0,01	0,01	0,1
5a	5	0	2	2	0,01	0,01	0,01	0,1
5b	5	2	2	0	0,01	0,01	0,01	0,1
20a	20	10	2	2	0,001	0,01	0,01	0,1
30a	30	10	2	2	0,001	0,01	0,01	0,1
50a	50	10	2	2	0,001	0,01	0,01	0,1

1.4. Az oxidációs folyamatok során keletkező szulfácion mennyiségének függése a vízcsepp méretétől

Mint az előbbieken az abszorpció és a pH összefüggésében leírtuk, a szulfácion keletkezésének előfeltétele a SO_2 oxidációja O_3 és/vagy H_2O_2 által. Mindkét oxidálószerrel való reakció függ a pH értéktől. Míg a H_2O_2 alacsonyabb (max. pH=5,8-as értékig), addig az O_3 a magasabb pH értékeken lesz jelentősebb oxidálószer az S(IV) formáknak (lásd Anyag és módszer fejezet). A csepp méretétől és a gázok koncentrációjától függően meghatároztuk a képződött szulfácion mennyiségét. A szulfácion és az ammóniumion mennyiségének ismeretében meghatároztuk, hogy a csepp elpárolgását feltételezve – a sztöchiometriai arányokat figyelembe véve –

mekkora lesz a képződő szilárd ammónium-szulfát tömege (10-13. táblázat). Ezek az adatok egy adott csepptérfogatra vonatkoznak. Az időlépés megválasztásánál figyelembe vettük az O₃ koncentráció előzőekben leírt érzékenységét a nagyobb időlépésre. A legnagyobb mennyiségben az 500 µm-es csepp sugarú esetén, az 50a esetben képződik ammónium-szulfát, amelynek tömege számításaink alapján egy csepre nézve $2,15 \cdot 10^{-10}$ g, ez a tömeg egy kb. $3 \cdot 10^{-6}$ m sugarú szulfát részecskének felel meg.

10. táblázat. A képződött ammónium-szulfát mennyisége, $r_{\text{csepp}}=10$ µm. A második oszlop a numerikus egyenletek megoldásához javasolt időlépéseket tartalmazza különböző kezdeti nyomgázkoncentrációk esetén.

Eset	időlépés [s]	oldott anyag mennyisége [mol]			tömeg [g]
		SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄
01a	0,001	$5,28 \cdot 10^{-17}$	$2,72 \cdot 10^{-16}$	$5,28 \cdot 10^{-17}$	$6,97 \cdot 10^{-15}$
1a	0,01	$4,31 \cdot 10^{-16}$	$1,15 \cdot 10^{-15}$	$4,31 \cdot 10^{-16}$	$5,70 \cdot 10^{-14}$
2c	0,01	$8,50 \cdot 10^{-16}$	$2,39 \cdot 10^{-15}$	$8,50 \cdot 10^{-16}$	$1,12 \cdot 10^{-13}$
4a	0,001	$1,68 \cdot 10^{-15}$	$3,61 \cdot 10^{-15}$	$1,68 \cdot 10^{-15}$	$2,22 \cdot 10^{-13}$
5a	0,01	$2,21 \cdot 10^{-17}$	0,0	0,0	0,0
5b	0,01	$1,16 \cdot 10^{-18}$	$1,24 \cdot 10^{-15}$	$1,16 \cdot 10^{-18}$	$1,54 \cdot 10^{-16}$
20a	0,001	$6,95 \cdot 10^{-15}$	$1,54 \cdot 10^{-14}$	$6,95 \cdot 10^{-15}$	$9,18 \cdot 10^{-13}$
30a	0,001	$9,46 \cdot 10^{-15}$	$2,05 \cdot 10^{-14}$	$9,46 \cdot 10^{-15}$	$1,25 \cdot 10^{-12}$
50a	0,001	$1,32 \cdot 10^{-14}$	$2,82 \cdot 10^{-14}$	$1,32 \cdot 10^{-14}$	$1,74 \cdot 10^{-12}$

11. táblázat. A képződött ammónium-szulfát mennyisége, $r_{\text{csepp}}=50$ µm.

Eset	időlépés [s]	oldott anyag mennyisége [mol]			tömeg [g]
		SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄
01a	0,01	$7,59 \cdot 10^{-16}$	$2,40 \cdot 10^{-14}$	$7,59 \cdot 10^{-16}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$
1a	0,01	$8,63 \cdot 10^{-15}$	$6,75 \cdot 10^{-14}$	$8,63 \cdot 10^{-15}$	$1,14 \cdot 10^{-12}$
2c	0,01	$1,42 \cdot 10^{-14}$	$1,38 \cdot 10^{-13}$	$1,42 \cdot 10^{-14}$	$1,87 \cdot 10^{-12}$
4a	0,01	$5,12 \cdot 10^{-14}$	$1,43 \cdot 10^{-13}$	$5,12 \cdot 10^{-14}$	$6,76 \cdot 10^{-12}$
5a	0,01	$6,06 \cdot 10^{-14}$	0,0	0,0	0,0
5b	0,01	$1,45 \cdot 10^{-16}$	$1,22 \cdot 10^{-13}$	$1,45 \cdot 10^{-16}$	$1,92 \cdot 10^{-14}$
20a	0,01	$1,22 \cdot 10^{-13}$	$6,28 \cdot 10^{-13}$	$1,22 \cdot 10^{-13}$	$1,61 \cdot 10^{-11}$
30a	0,01	$1,39 \cdot 10^{-13}$	$7,17 \cdot 10^{-13}$	$1,39 \cdot 10^{-13}$	$1,83 \cdot 10^{-11}$
50a	0,01	$1,53 \cdot 10^{-13}$	$8,06 \cdot 10^{-13}$	$1,53 \cdot 10^{-13}$	$2,02 \cdot 10^{-11}$

12. táblázat. A képződött ammónium-szulfát mennyisége, $r_{\text{csepp}}=100 \mu\text{m}$.

Eset	időlépés [s]	oldott anyag mennyisége [mol]			tömeg [g]
		SO_4^{2-}	NH_4^+	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
01a	0,1	$8,50 \cdot 10^{-16}$	$1,43 \cdot 10^{-13}$	$8,50 \cdot 10^{-16}$	$1,12 \cdot 10^{-13}$
1a	0,1	$6,74 \cdot 10^{-15}$	$2,78 \cdot 10^{-13}$	$6,74 \cdot 10^{-15}$	$8,91 \cdot 10^{-13}$
2c	0,1	$6,95 \cdot 10^{-15}$	$5,35 \cdot 10^{-13}$	$6,95 \cdot 10^{-15}$	$9,18 \cdot 10^{-13}$
4a	0,01	$1,03 \cdot 10^{-13}$	$3,88 \cdot 10^{-13}$	$1,03 \cdot 10^{-13}$	$1,36 \cdot 10^{-11}$
5a	0,01	$1,49 \cdot 10^{-13}$	0,0	0,0	0,0
5b	0,01	$1,16 \cdot 10^{-15}$	$3,82 \cdot 10^{-13}$	$1,16 \cdot 10^{-15}$	$1,53 \cdot 10^{-13}$
20a	0,01	$2,42 \cdot 10^{-13}$	$1,89 \cdot 10^{-12}$	$2,42 \cdot 10^{-13}$	$3,20 \cdot 10^{-11}$
30a	0,01	$2,92 \cdot 10^{-13}$	$1,97 \cdot 10^{-12}$	$2,92 \cdot 10^{-13}$	$3,86 \cdot 10^{-11}$
50a	0,01	$3,22 \cdot 10^{-13}$	$2,01 \cdot 10^{-12}$	$3,22 \cdot 10^{-13}$	$4,25 \cdot 10^{-11}$

13. táblázat. A képződött ammónium-szulfát mennyisége, $r_{\text{csepp}}=500 \mu\text{m}$.

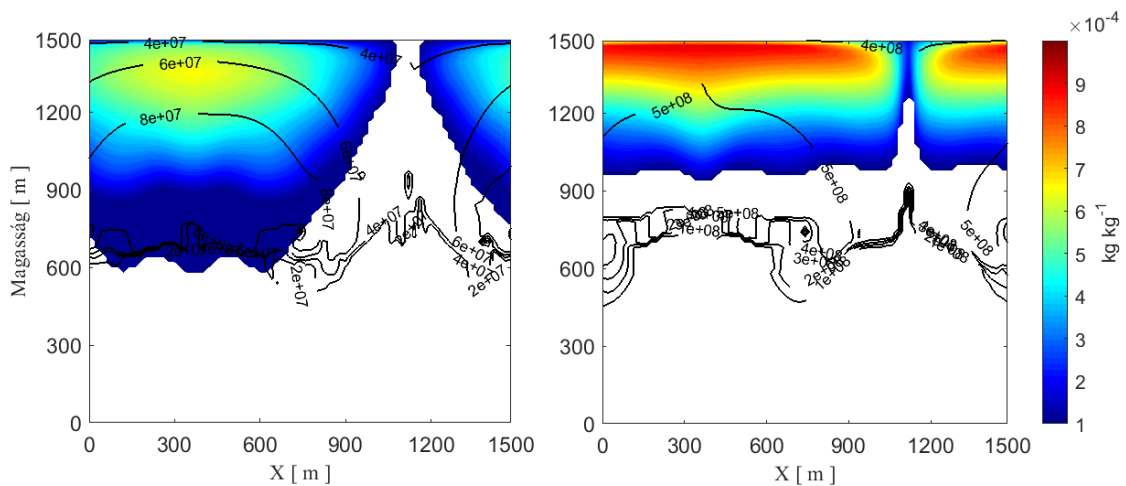
Eset	időlépés [s]	oldott anyag mennyisége [mol]			tömeg [g]
		SO_4^{2-}	NH_4^+	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
01a	0,1	$8,16 \cdot 10^{-15}$	$1,03 \cdot 10^{-12}$	$8,16 \cdot 10^{-15}$	$1,08 \cdot 10^{-12}$
1a	0,1	$2,93 \cdot 10^{-14}$	$2,06 \cdot 10^{-12}$	$2,93 \cdot 10^{-14}$	$3,87 \cdot 10^{-12}$
2c	0,1	$3,29 \cdot 10^{-14}$	$5,14 \cdot 10^{-12}$	$3,29 \cdot 10^{-14}$	$4,34 \cdot 10^{-12}$
4a	0,1	$1,21 \cdot 10^{-13}$	$2,06 \cdot 10^{-12}$	$1,21 \cdot 10^{-13}$	$1,60 \cdot 10^{-11}$
5a	0,1	$2,49 \cdot 10^{-13}$	0,0	0,0	0,0
5b	0,1	$1,43 \cdot 10^{-14}$	$2,06 \cdot 10^{-12}$	$1,43 \cdot 10^{-14}$	$1,89 \cdot 10^{-12}$
20a	0,1	$7,11 \cdot 10^{-13}$	$1,03 \cdot 10^{-11}$	$7,11 \cdot 10^{-13}$	$9,40 \cdot 10^{-11}$
30a	0,1	$1,32 \cdot 10^{-12}$	$1,03 \cdot 10^{-11}$	$1,32 \cdot 10^{-12}$	$1,75 \cdot 10^{-10}$
50a	0,1	$1,62 \cdot 10^{-12}$	$1,03 \cdot 10^{-11}$	$1,62 \cdot 10^{-12}$	$2,15 \cdot 10^{-10}$

2. A kétdimenziós kinematikai modellel kapott eredmények elemzése

2.1. A száraz aeroszol részecskék kezdeti koncentrációjának hatása a Stratocumulus felhők mikrofizikai struktúrájára és a csapadékképződésre

Az aeroszol részecskék mérete és koncentrációja meghatározza a kondenzáció során kialakuló vízcseppek méretét, amely pedig hatással van az ütközések valószínűségére. A vízcsepp méretétől függ a légköri gázok abszorpciójának mértéke, a vízcseppben lejátszódó kémiai reakciók sebessége és a kihulló csapadék mennyisége. A víz keverési

arányából²¹ [kg kg^{-1}] arra tudunk következtetni, hogy az adott térben mennyi kondenzált víz található (tehát mennyi a cseppek összömege) egy adott rácspontban. Minél nagyobb számú cseppen oszlik el a kondenzálódott víz, annál kisebb lesz a cseppek átlagos mérete. Mivel a kisebb vízcseppek gyorsabban párolognak, a növekvő részecske koncentráció csökkenő felszíni csapadékot eredményez. Azt, hogy a vízcseppek keverési aránya és koncentrációja, valamint a kialakult felhő struktúrája hogyan függ az aeroszol részecskék koncentrációjától a 15. ábra mutatja. A felhő alapja mind a két esetben kb. 700 m magasan található. E szint felett gyorsan nő a vízcseppek koncentrációja, és a maximális értéket a felhőalap felett kb. 500-600 m-rel veszi fel. A vízcseppek keverési arányának maximuma mind a két esetben a felhőtetőhöz közel található. Fontos különbség a két eset között az, hogy míg a felhő horizontális kiterjedése a CN540 esetben jelentősebb, addig a vízcseppek nagyobb mennyiségben a CN100 esetben tudnak a felhőalap alá hullani. Ez azzal magyarázható, hogy: (i) a nagyobb részecske koncentráció esetén a vízcseppek kisebb tömegűek, így jobban követik az áramlás útját és a felhő felsőbb tartományaiban horizontálisan is jelentős távolságot tesznek meg; (ii) a kisebb részecske koncentráció esetén kialakuló nagyobb cseppek határsebessége meghaladhatja a feláramlási sebességet, így azok a felhőből a feláramlási zóna tartományában is kihullhatnak.



15. ábra. A CN100 (baloldali ábra) és a CN540 (jobboldali ábra) esetben kialakult felhő struktúrája. A színskála a víz keverési arányt [kg kg^{-1}], a kontúrvonalak a vízcseppek számszerinti koncentrációját [l kg^{-1}] jelölik. A víz keverési arány értékek csak $10^{-4} \text{ kg kg}^{-1}$ -nál nagyobb értékek esetén ábrázoltak, A kontúrvonal esetén a lépésköz nagyságrendje $2 \cdot 10^7 \text{ kg}^{-1}$ (baloldali ábra) és 10^8 kg^{-1} (jobboldali ábra).

²¹ Víz keverési aránya: a vízcseppek keverési aránya, vagyis az 1 kg levegőben lévő vízcseppek tömege [kg/ kg].

Az aeroszol részecskék méret szerinti eloszlásának a felhő mikrofizikai struktúrájára és a csapadékképződésre gyakorolt hatását az alábbiakban összegezzük:

- CN50 eset: az aeroszol részecskék koncentrációja az óceáni légtömegekre jellemző alacsony érték. A kondenzálódott vízgőztartalom kevés számú aeroszol részecskén oszlik el, azaz a vízcseppek kezdetben gyorsan növekednek a lecsapódó vízgőz miatt. A gyors kondenzációs növekedés miatt viszonylag hamar, már a felhőalaphoz közel kialakulnak azok a 10 μm -nél nagyobb vízcseppek, amelyek már nagy valószínűséggel ütközhetnek egymással. Az ütközések gyakoriságát némileg csökkenti, hogy a részecskék keskeny méret szerinti eloszlása miatt a kialakuló vízcseppek méret szerinti eloszlása is keskeny lesz²². A gyors méret növekedés miatt a vízcseppek már a feláramlási tartományban elkezdnek lefelé esni, a leáramlási zónában pedig felhőmentes rész alakul ki;

- CN100 eset: az aeroszol részecskék kezdeti koncentrációja duplája az előző esetnek. Mivel ugyanazon vízgőzmennyiség több részecskén oszlik el, mint a CN50 esetben, így összességében kisebb lesz a cseppek átlagos mérete. A csökkenő cseppmérettel csökken az ütközéses növekedés hatékonysága, következésképpen pedig kevesebb csapadék éri el a felszínt, mint a CN50 esetben;

- CN250 eset: Az aeroszol részecskék átlagos mérete ebben az esetben a legnagyobb (kb. 0,1 μm), így ebben az esetben alakulhatnak ki már viszonylag kis túltelítettség (feláramlási sebesség) esetén nagyobb számban vízcseppek;

- CN540 eset: ebben az esetben párosul a legnagyobb koncentráció a legkisebb átlagos vízcsepp mérettel. A feláramlás magasra juttatja a kis tömegű cseppeket, amelyek a leáramlási zónáig is eljutnak, így összefüggő felhőzet alakul ki. A legkevesebb felszínre hullott csapadék ebben az esetben várható, mivel a felhőből kihulló vízcseppek nagy része elpárolog, mielőtt elérné a felszínt. Míg a CN50 és CN100 esetben a felszíni csapadékot döntően a feláramlási csatornában kihulló vízcseppek eredményezik, addig ebben az esetben relatíve nagyobb lesz a leáramlási csatornában lehulló, és a felszínt elérő vízcseppek aránya.

²² A meghatározó folyamat a gravitációs koaguláció, esetünkben ez a vízcseppek közötti ütközést jelenti (a felhőből kihullás során begyűjtés és a sebességkülönbség miatti ütközés).

2.2. Csapadékkémiai folyamatok elemzése

A csapadékkémiai folyamatoknak köszönhetően a felhők jelentősen módosíthatják az oldható száraz aeroszol részecskék kémiai és fizikai tulajdonságait (Scott – Laulainen, 1978; Saxena – Seigneur, 1987; Flossmann et al., 1987; Altshuller, 1987; Saxena – Grovenstein, 1994). Számos kutatási eredmény (Hegg – Hobbs, 1986; Iribarne – Cho, 1989, Möller et al., 1996) bizonyította már, hogy a felhők mikrofizikai struktúrája jelentősen befolyásolja a vízcseppekben lejátszódó kémiai folyamatokat.

A kisebb vízcseppek esetén a megnövekedett felszín – térfogat arány, valamint a felhőkben történő hosszabb tartózkodási idő miatt jelentősebb a gázok abszorpciója/deszorpciója. Így a kisebb cseppekben általában nagyobb az oldat töménysége. Az oldat töménységét jelentősen befolyásolja a vízgőz diffúziója. Míg a kondenzációs növekedés csökkenti az oldat töménységét (jellemzően növeli az oldat pH-ját), addig a párolgás egyre növekvő töménységű oldatot eredményez (jellemzően csökkenti az oldat pH-ját).²³

2.2.1. Gázok és oldott anyagok koncentrációjának vertikális eloszlása

A 16. és 17. ábrákon a vizsgált gázok gázfázisbeli, illetve folyadékfázisbeli koncentrációjának vertikális eloszlása látható a 60. percben. A 16. ábrán az SO₂, a H₂O₂ és az NH₃ gázok vertikális profilja látható a feláramlási csatorna közepén (baloldali oszlop, x = 380 m) és a leáramlási csatornában (jobboldali oszlop, x = 1100 m) a CN100-CLN, a CN100-POL és a CN540-POL esetekben. Az ábrázolt folyadékfázisbeli koncentrációk²⁴ az adott rácspontbeli víz keverési aránnyal normáltak. A vertikális profilok alapján a következő megállapítások tehetők.

- Minden vizsgált esetben – az ábrázolt három esethez hasonlóan – a felhőalap felett a feláramlási csatornában (16. ábra, baloldali oszlop) gyorsan csökken a vizsgált gázok koncentrációja az O₃-t kivéve (az erre a gázra vonatkozó profilt nem ábrázoltuk). A leggyorsabb csökkenés az NH₃ gáz esetében figyelhető meg. Ez a gáz a felhőalap felett található 100 m vastag rétegben szinte teljesen elnyelődik. A másik két gáz (SO₂, H₂O₂) esetében a légköri nyomgázok mennyisége és a vízcseppek koncentrációja határozza meg, hogy a gázok koncentrációja hogyan csökken a magassággal.

²³ A megállapítás az értekezésben vizsgált kémiai folyamatokra, gázokra és ammónium-szulfátra vonatkozik.

²⁴ Az értékeket a következőképpen kaptuk: az 1 kg levegőben lévő vízcseppekben oldott anyag keverési arányának [kg/kg] és a víz keverési arányának [kg/kg] hányadosa az adott rácspontra.

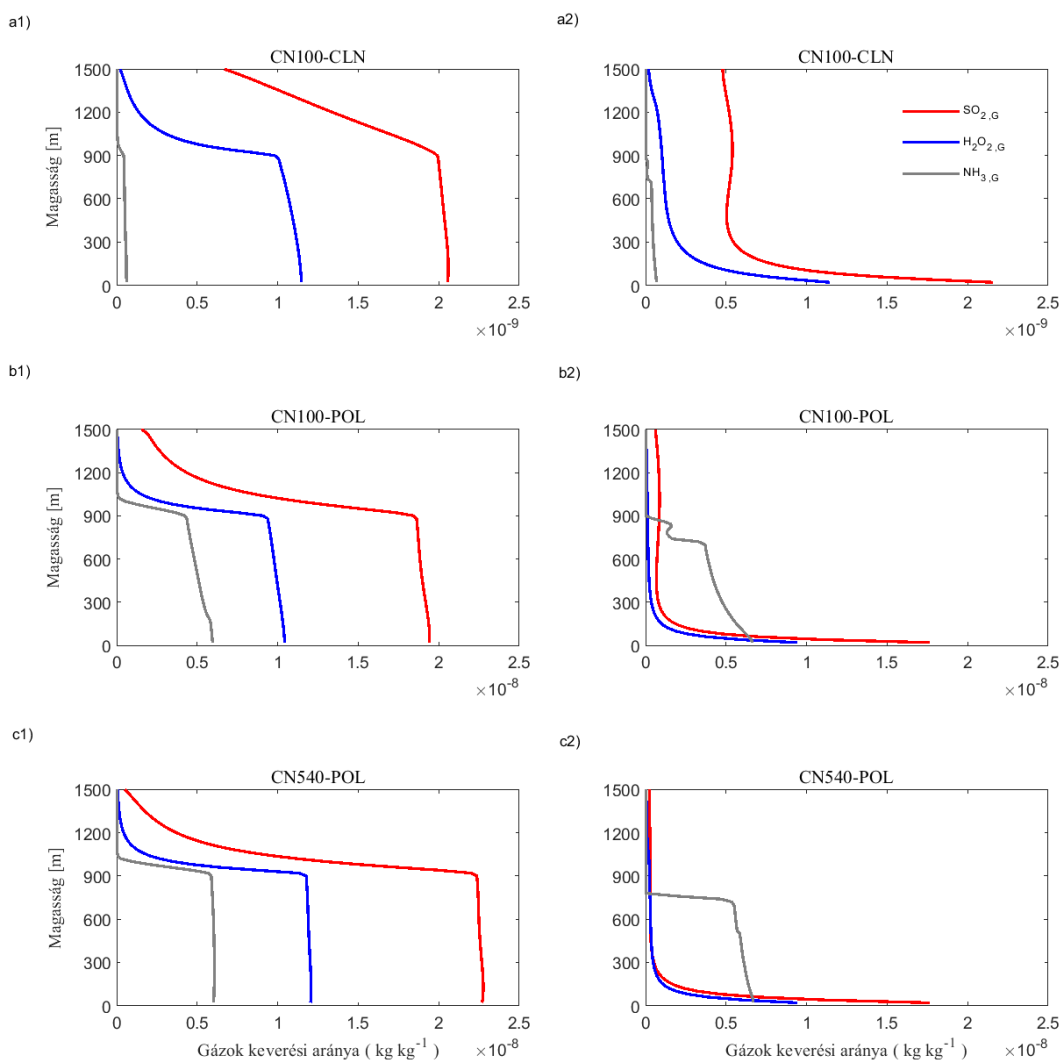
- A légköri nyomgázok hatását a CN100-CLN és a CN100-POL esetek összehasonlításával szemléltetjük (ezen két esetben a felhő mikrofizikai szerkezete azonos, a gázok koncentrációja viszont eltérő). Az SO₂ gáz esetében megállapíthatjuk, hogy a tisztább légkör (CN100-CLN) esetén a csökkenés mértéke kisebb. Ez a különbség azzal magyarázható, hogy a tisztább légkörben a kisebb kezdeti SO₂ koncentráció következtében kevesebb SO₂ abszorbeálódik, így kisebb lesz a szulfátképződés sebessége²⁵ is. Míg a CN100-CLN esetben az elnyelt O₃ gáz koncentrációja csak lassan nő a magassággal, addig a CN100-POL esetben a koncentráció növekedése nagyon gyors a felhő alap felett, majd közel állandó marad. A maximális koncentráció gyorsabb elérése a nagyobb légköri O₃ koncentrációval magyarázható. Az NH₃ gáz gyorsan abszorbeálódik mind a két esetben, a koncentrációnak a magassággal való csökkenése a vízcseppek kondenzációs növekedésével magyarázható. A H₂O₂ folyadékfázisbeli koncentrációjának gyors csökkenését elsősorban az oxidációban játszott szerepe magyarázza. Mivel a szennyezett légkörben több SO₂-t nyelnek el a vízcseppek, ebben az esetben a csökkenés mértéke is jelentősebb.

- A CN100-POL és a CN540-POL esetek összehasonlítása azt mutatja, hogy a felhők mikrofizikai struktúrája hogyan befolyásolja a vízcseppekben lejátszódó kémiai folyamatokat. Ezekben az esetekben a gázok kezdeti koncentrációja azonos. A CN540-POL esetben láthatóan több gáz abszorbeálódik, amely a nagyobb összes cseppfelülettel magyarázható. Az, hogy a nagyobb vízcsepp koncentrációval együtt járó nagyobb teljes vízfelszín hatékonyabb abszorpciót eredményez alátámasztható azzal is, ha összehasonlítjuk az SO₂ gáznak a felhőtetőnél lévő koncentrációját. Míg a két esetben a felhőalap alatt az SO₂ gáz koncentrációja közel azonos, addig a felhőtetőnél a hatékonyabb abszorpciónak köszönhetően a CN540-POL esetben közel nullára csökken az SO₂ koncentráció. A nagyobb felszín- tömeg arány miatt a felhőalap felett szignifikánsan nagyobb az elnyelt H₂O₂ és NH₃ koncentrációja a CN540-POL esetben, mint a CN100-POL esetben. A CN100-POL esetben a feláramlásban kihulló cseppekhez kapcsolható deszorpció miatt figyelhető meg a gázok koncentrációjának növekedése a felhőalap alatt.

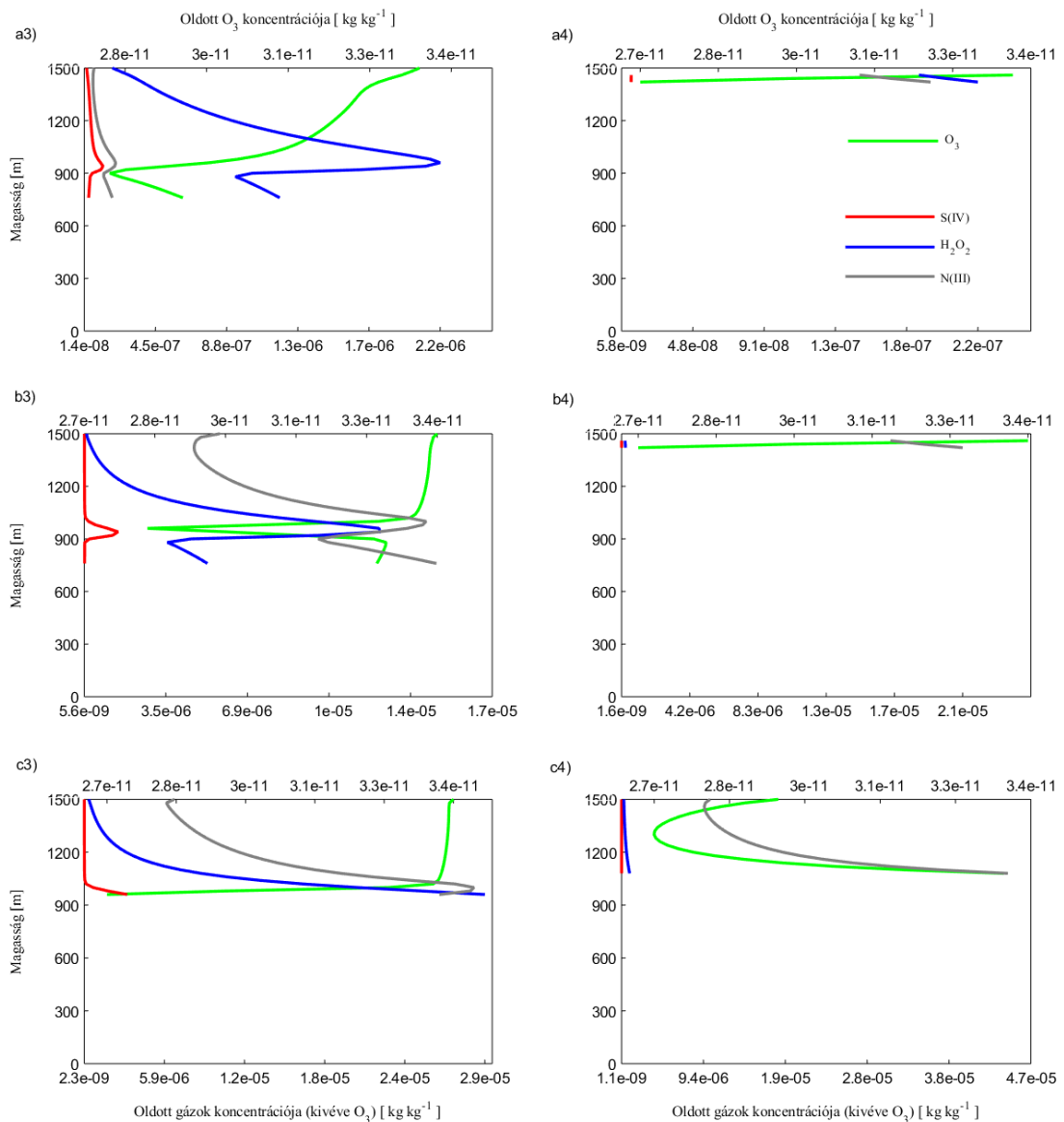
²⁵ Az S(IV) formák ózon, illetve hidrogén-peroxid általi oxidációjának sebessége, amely egyenesen arányos az S(IV) koncentrációjával.

- A leáramlási csatornában (16. ábra, jobboldali oszlop) is jól megfigyelhető a környezeti feltételek hatása a vizsgált gázok vertikális profiljára. A CN100-CLN és CN100-POL esetek összehasonlításából látható az oldathatás szerepe a párolgásban. Ugyan a CN100-CLN esetben kisebb a kezdeti nyomgázkoncentráció és a feláramlásban kevesebb gáz is oldódik a vízcseppekben, mégis a leáramlásban nagyobb lesz az SO_2 és H_2O_2 légköri keverési aránya, mint a CN100-POL esetben (16. ábra, a2 és b2). Ez azzal magyarázható, hogy az oldott anyagokat (ammónium- és szulfátion) nagyobb koncentrációban tartalmazó cseppek esetén kisebb a párolgás mértéke (oldathatás), így az oldat töménysége kevésbé növekszik a párolgás miatt, és ezért kevesebb gáz fog deszorbeálódni, mint a kisebb oldott anyag tartalmú vízcseppek esetén. A CN100-CLN esetben az S(IV) ionok hatékony oxidációja miatt a vízcseppekben a H_2O_2 , az O_3 és S(IV) koncentrációja a leáramlásban jelentősen lecsökken (17. ábra, a4 és b4).

- A CN100-POL és a CN540-POL esetekben az NH_3 deszorbeálódik a leáramlásban a felhőalap alatt (16. ábra, b2 és c2). Az S(VI) képződésére utal, hogy a feláramlásban abszorbeált SO_2 és H_2O_2 folyadékfázisbeli koncentrációja a leáramlásban már közel nulla (17. ábra, b4 és c4). Az NH_3 a csökkenő pH miatt oldatban marad, majd a cseppek leáramlásban történő elpárolgását követően egyrészt deszorbeálódik, másrészt a kialakult S(VI)-tal szilárd ammónium-szulfát részecskéket hoz létre (ez esetünkben az ammónium- és szulfátion megfelelő arányú töltéskiegyenlítődését jelenti, majd a szilárd ammónium-szulfát kategóriába kerülést). Az elnyelt O_3 egyik esetben sem fogy el az oxidációnak köszönhetően, de minden esetben a leáramlásban láthatóan lecsökken a folyadékfázisbeli koncentrációja, azon a magasságon, ahol a leghatékonyabb az általa végzett oxidáció. A leáramlási csatornában megfigyelhető koncentráció növekedés (NH_3 és O_3) azzal magyarázható, hogy a lefelé eső vízcseppek térfogata a párolgás miatt csökken, aminek sebessége felülmúlja deszorpciót, így az oldat egyre töményebb lesz.



16. ábra. A gázok légköri keverési arányának alakulása a magassággal a feláramlásban (1. oszlop, $x = 380$ m) és a leáramlásban (2. oszlop, $x = 1100$ m). Az 1. sorban (a1, a2) a CN100-CLN, a második sorban (b1, b2) a CN100-POL, a harmadik sorban (c1, c2) a CN540-POL esetek értékei láthatók. Az ábrázolt értékek a 60. percre vonatkoznak. A CLN esetben a kiindulási gáz keverési arányok a levegőben (a teljes modellezett tartományra összegzett): $\text{SO}_2=6,1 \cdot 10^{-3}$, $\text{NH}_3=1,6 \cdot 10^{-4}$ és $\text{H}_2\text{O}_2=3,2 \cdot 10^{-3}$ kg m^{-3} . A POL esetekben a kiindulási gáz keverési arányok a levegőben (a teljes modellezett tartományra összegzett): $\text{SO}_2=6,1 \cdot 10^{-2}$, $\text{NH}_3=1,6 \cdot 10^{-2}$ és $\text{H}_2\text{O}_2=3,2 \cdot 10^{-2}$ kg m^{-3} .

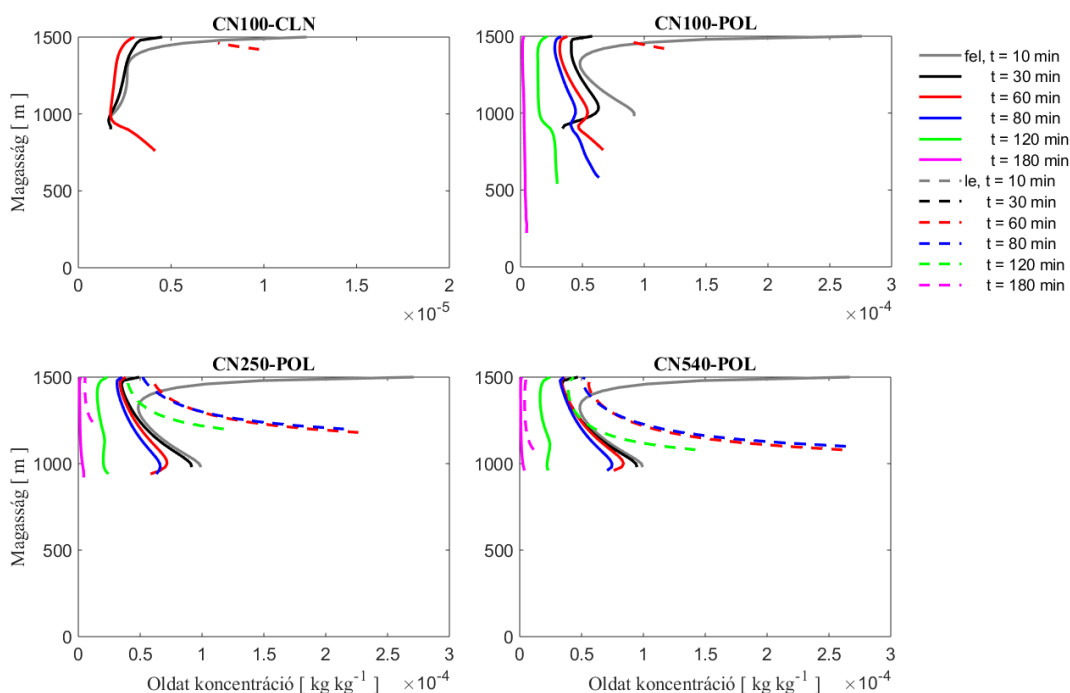


17. ábra. Az oldott gázok folyadékfázisbeli mennyiségének alakulása a feláramlásban (1. oszlop, $x = 380$ m) és a leáramlásban (2. oszlop, $x = 1100$ m). Az oldott gázok esetén az S(IV), H₂O₂, N(III) koncentrációk az alsó, míg az O₃ koncentrációja a felső x tengelyen látható. Az 1. sorban (a3, a4) a CN100-CLN, a második sorban (b3, b4) a CN100-POL, a harmadik sorban (c3, c4) a CN540-POL esetek értékei láthatók. Az ábrázolt értékek a 60. percre vonatkoznak.

A különböző esetekben képződött S(VI) mennyiségének vertikális profilja a 18. ábrán látható. A CN100-CLN esetben csak 1 óra, míg a többi esetben 3 óra időtartamra is rendelkezésre állnak az adatok.

- A feláramlásban minden esetben a 10. percben a legnagyobb az S(VI) koncentráció. A koncentráció profil jól korrelál a vízcseppek keverési arányának profiljával, tehát az oldat ott töményebb, ahol a vízcseppek keverési aránya alacsony, valamint az oldat töménysége ott a legkisebb, ahol a vízcseppek keverési aránya a legnagyobb. A feláramlásban az értékek idővel csökkennek minden esetben. Ez döntően a vízcseppek kondenzációs növekedésével és a nagyobb vízcseppeknek a feláramlási csatornában megfigyelhető kihullásával magyarázható (ez utóbbi látható a CN100-POL esetben, ahol megnő a felszín felé haladó cseppek keverési aránya a 3. órára, és így az S(VI) koncentráció is).

- A leáramlási csatornában a 60. percet követően jelennek meg a cseppek nagyobb, 0,1 g/kg-ot meghaladó tömegkoncentrációban. A leáramlási csatornában CN100-CLN és CN100-POL esetben a lehulló vízcseppek mennyisége jóval kisebb, mint a CN250 és CN540 esetekben, amely a felhők mikrofizikai struktúrájából következik. A CN250-POL és a CN540-POL esetekben a folyamatos oxidáció, illetve a párolgás miatt kb. 1200 illetve 1100 m-es magasságig növekszik az S(VI) koncentráció. Az időbeli változást tekintve a legnagyobb értéket a 60. és 80. perc között éri el. Ezt követően a koncentráció időben csökkenő tendenciát mutat a leáramlásban, amelynek oka, hogy a környező gázok keverési aránya csökken és időben lassulnak az oxidációs folyamatok és így a szulfátképződés. A 180. percre a képződött S(VI) mennyisége minden esetben jelentősen lecsökken a leáramlásban.



18. ábra. A képződött S(VI) folyadékfázisbeli keverési aránya a feláramlásban ($x = 380$ m) és a leáramlásban ($x = 1100$ m) a CN100-CLN, CN100-POL, CN250-POL és CN540-POL esetekben. A folytonos vonalak a feláramlás, a szaggatott vonalak a leáramlás értékeit mutatják. A CN100-CLN esetben csak a 60. percig, a többi esetben a 180 percig látható a képződő S(VI) koncentráció időbeli változása.

2.2.2. A vízcseppek pH-ja

A 19. ábrán a vízcseppek átlagos pH értékeinek (átlag alatt a különböző méretű vízcseppekben található H^+ koncentrációkból számolt, egy adott rácspontra vonatkoztatott átlagos pH-t értjük) térbeli eloszlása látható a teljes modellezett tartományban (baloldali ábra), illetve mellette a pH értékek magasság szerinti változása a fel- illetve a leáramlási csatorna egy-egy oszlopában. A baloldali oszlop első ábráján jelöltük azokat a vonalakat, amelyek mentén a jobb oldali ábrákon látható vertikális profilok készültek. A profilok a feláramlásban a 10. és 60. percre, a leáramlásban pedig a 60. percre vonatkoznak (jobboldali ábra). A pH-t csak azokra a rácspontokra határoztuk meg, amelyekben a vízcseppek keverési aránya nagyobb volt, mint 10^{-4} $kg\ kg^{-1}$. A pH-t és annak térbeli és időbeli változását egyrészt az abszorbeált gázok és a képződött szulfát mennyiségét meghatározó kémiai folyamatok, másrészt a vízcseppek tömegét meghatározó mikrofizikai folyamatok együttesen befolyásolják. A 19. ábra alapján a következő megállapításokat tehetjük:

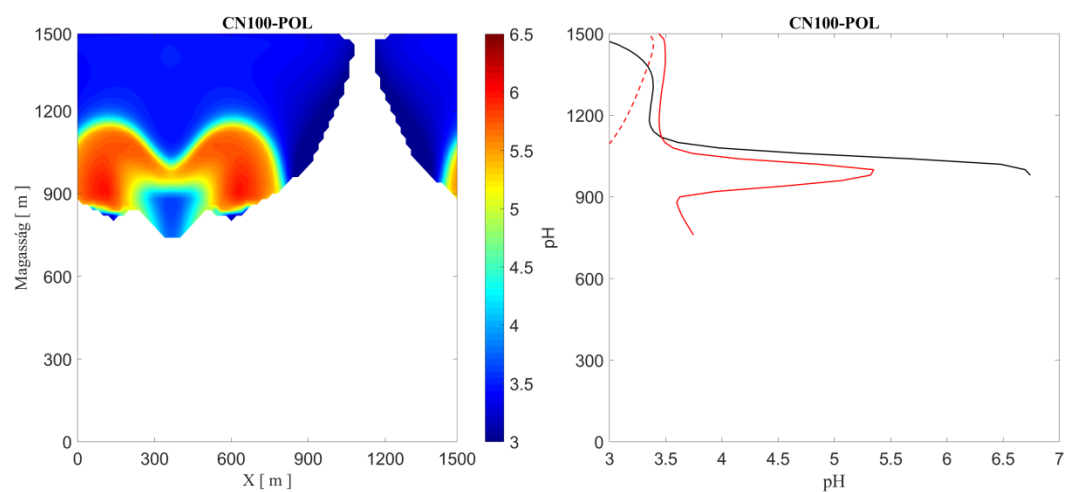
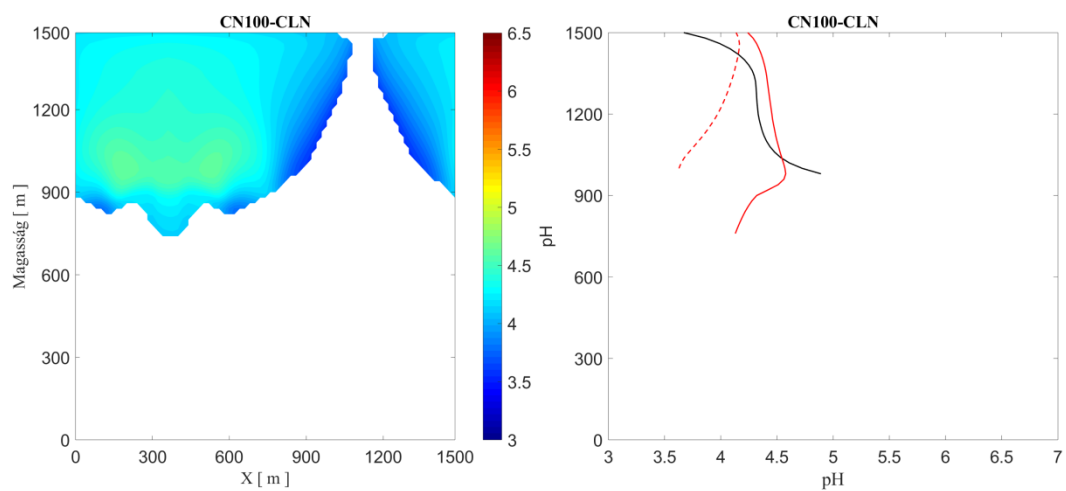
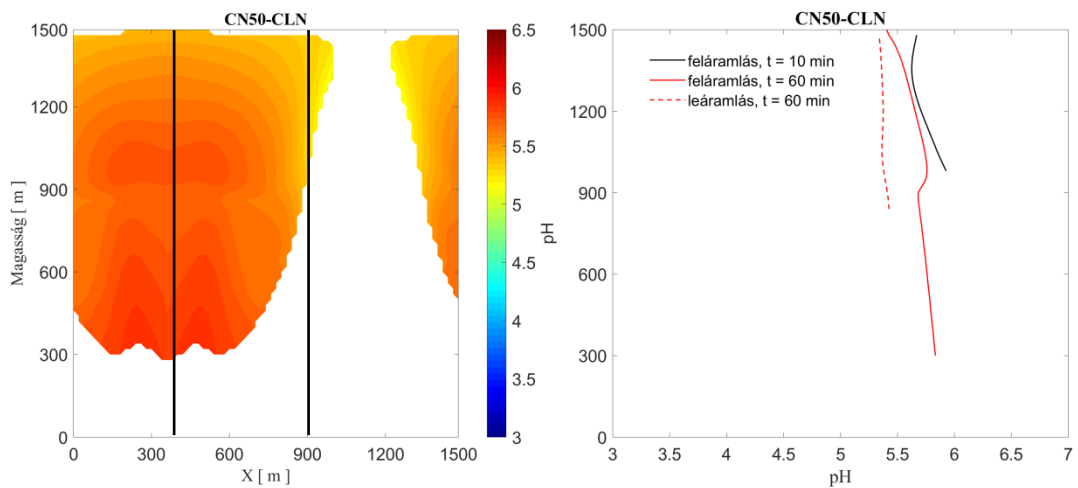
1. a felhőalpnál az átlagos pH mindig nagyobb, mint a felhő egyéb régióiban. Közvetlenül a felhőalap felett a vízcseppek felszínén kezdetben a nagyobb Henry-állandójú gáz, az NH_3 abszorpciója a domináns. A cseppnövekedés kezdeti fázisában a cseppek pH értéke ezért megnő (ezt a folyamatot elősegíti, hogy a csepp környezetében

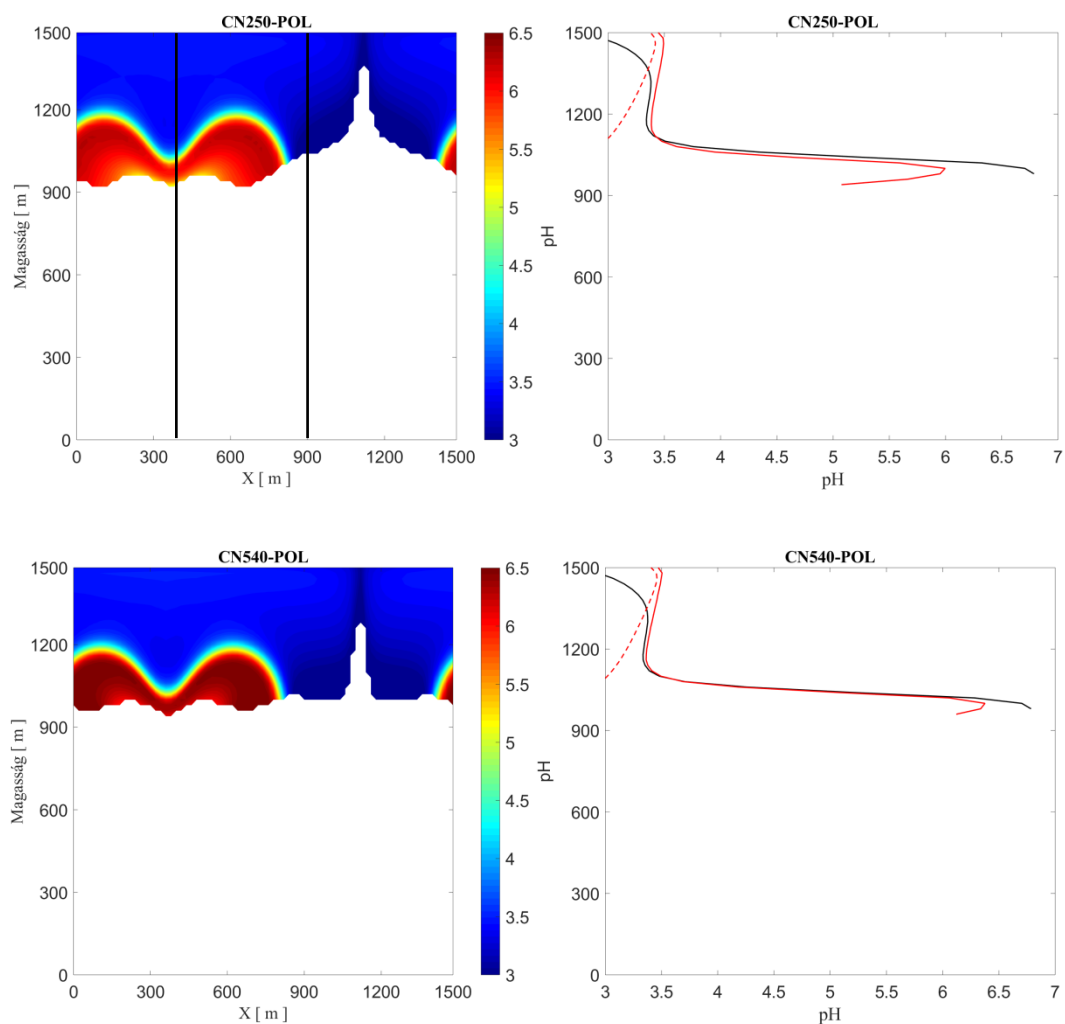
a legnagyobb keverési arányban jelenlévő gáz, a CO₂ abszorpciója és hidrolízise miatt kialakuló 5,6-os pH az NH₃ abszorpciójának kedvez). Ez a növekedés akkor figyelhető meg markánsan, amikor az SO₂ és az NH₃ koncentrációja összemérhető (CN100-POL, CN250-POL, CN540-POL esetek). A megnövekedett pH miatt a savasan disszociáló vegyületek képződése lesz a meghatározó. Ennek következtében a felhőalap felett a felemelkedő vízcseppekben a pH érték csökken (markánsan a CN100-POL, CN250-POL és CN540-POL esetekben). Az ennek következtében megnövekedett kénsav, illetve hidrogén-szulfácion képződés következtében tovább csökken a pH érték;

2. a pH vertikális gradiense függ a légkör szennyezettségétől (aeroszol részecskék koncentrációja, nyomgázok koncentrációja). Minél nagyobb a kezdeti részecske koncentráció, annál magasabb lesz a feláramlásban a felhőalagnál a pH értéke (lásd 19. ábra baloldali oszlop CN100-tól CN540-ig), amely az NH₃ fokozottabb elnyelődésének következménye. Ez alól csak a CN50-CLN képez kivételt, mert itt az alacsony nyomgázkoncentrációk miatt csak a CO₂ határozza meg a pH értékét. Ha az NH₃ koncentrációja kisebb, mint az SO₂ koncentrációja (CN100-CLN eset a 19. ábrán), akkor az NH₃ abszorpciója csak csökkenteni tudja a savasodás mértékét, a vízcseppek pH-ja 5,6 alatt marad;

3. a leáramlási csatornában a pH alacsonyabb, mint a feláramlási csatornában, mivel a bekövetkező párolgás hatására a CN50-CLN esetet kivéve csökken a vízcseppek pH-ja (19. ábra jobboldali oszlop). Látható, hogy a kisebb nyomgáz koncentrációk esetében a leáramlásban magasabbak a pH értékek, mint a nagyobb nyomgáz koncentrációk esetén;

4. a kialakuló nagyobb cseppek telítetlenek maradnak az oldott anyag tekintetében, illetve nagyobb tömegük miatt gyorsabban kihullnak a légkörből, mint a kisebb cseppek. Így ezekben a nagyobb ($r > 100 \mu\text{m}$) vízcseppekben kisebb mennyiségben képződik szulfácion. A legnagyobb hatása azonban a nyomgázok koncentrációjának van a pH érték alakítására, amelyet a CN100-CLN és CN100-POL esetek összehasonlítása szemléltet. A CN100-CLN esetben az alacsony NH₃ koncentráció következtében a savasan disszociáló vegyületek képződése – az NH₃ csökkenésének mértékétől függően – gyorsan csökken. A CN100-POL esetben viszont láthatóan alacsonyabb pH értékek fordulnak elő: a magasabb NH₃ koncentráció következtében több SO₂ is oldódik, amelyből több szulfácion képződik, így a vízcseppek pH-ja kisebb lesz.





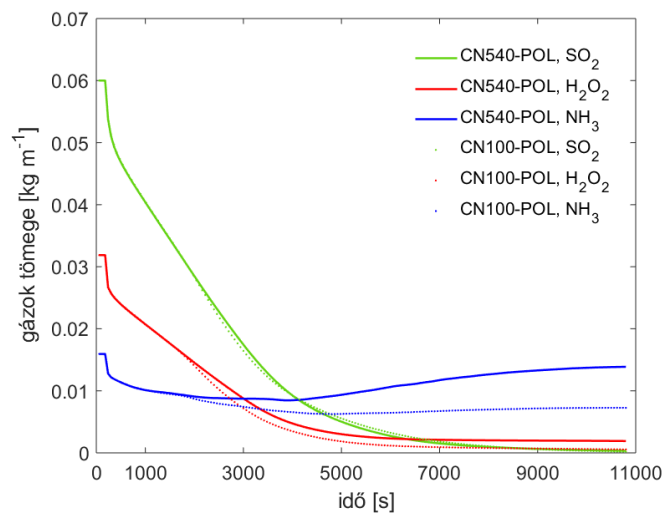
19. ábra. A vízcseppek pH-ja a feláramlási ($x = 380$ m) és a leáramlási ($x = 900$ m) csatornában, a teljes modellezett tartományban a 60. percben (baloldali oszlop), illetve a pH-nak a bal felső ábrán megadott, két fekete vertikális vonal mentén megrajzolt profilja (jobb oldali oszlop). A CN50-CLN (1. sor), a CN100-CLN (2. sor), a CN100-POL (3. sor), a CN250-POL (4. sor) és a CN540-POL (5. sor) esetekben. A feláramlásban (folytonos görbék) a 10. (fekete vonal) és 60. percben (piros vonal), a leáramlásban (szaggatott görbék) a 60. percben kapott értékek láthatóak.

Mivel a modellben nincsen folytonos forrása a légköri nyomgázoknak, azok idővel elfogynak. A gázok légköri koncentrációjának a teljes modellezett tartományra képezett összegének időbeli változása látható a 20. ábrán (SO_2 , H_2O_2 és NH_3 esetére) és a 21. ábrán (O_3 esetére). Látható, hogy:

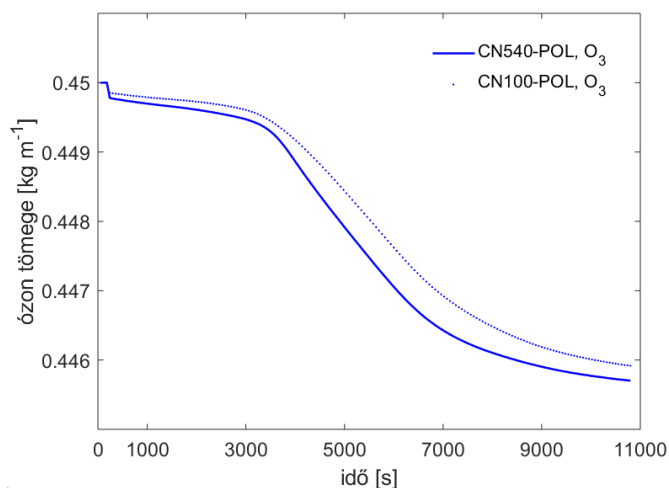
1. a SO_2 mennyisége idővel folyamatosan csökken, ami az abszorpció és az azt követő, vízcseppekben lejátszódó oxidáció következménye;
2. az oxidációban részt vevő H_2O_2 koncentrációja jelentősen lecsökken a 3. óra végére;
3. az O_3 csökkenése kevésbé markáns, láthatóan azonban az 1. óra után kezd gyorsabban csökkenni, amikor a H_2O_2 mennyisége és így az oxidációban játszott szerepe jelentősen lecsökkent;

4. az NH_3 koncentrációja mindkét esetben egy kezdeti csökkenést követően nő a 3. óra végére. Ennek oka, hogy az NH_3 nem fogy el a reakciókban, viszont a cseppekből deszorbeálódik.

Ugyanazon kezdeti nyomgáz keverési arányok mellett a 20. ábra alapján megfigyelhető, hogy a CN540-POL esetben nagyobb marad a gázok koncentrációja a légkörben, mint a CN100-POL esetben. Ez azzal áll összefüggésben, hogy az előbbinél kisebb mértékű a csapadék általi végleges kimosódása, így a gázok a vízcseppek teljes elpárolgása, illetve a deszorpciót követően nagyobb mennyiségben maradnak a légkörben. Az O_3 gázfázisbeli koncentrációja (21. ábra) csak kismértékben változik, mert kevésbé oldódik.



20. ábra. A SO_2 , H_2O_2 és NH_3 gázfázisbeli tömege²⁶ [kg m^{-1}] a CN100-POL és CN540-POL esetekben az idő függvényében, a teljes modellezett tartományra.

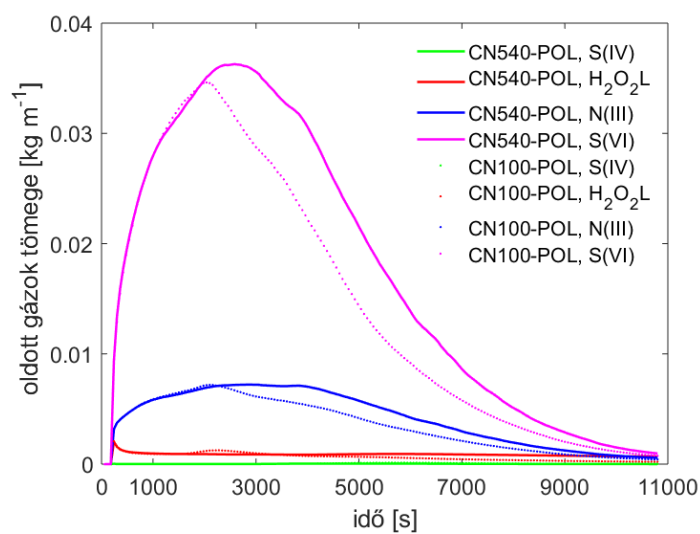


21. ábra. Az O_3 gázfázisbeli tömege [kg m^{-1}] a CN100-POL és a CN540-POL esetekben az idő függvényében.

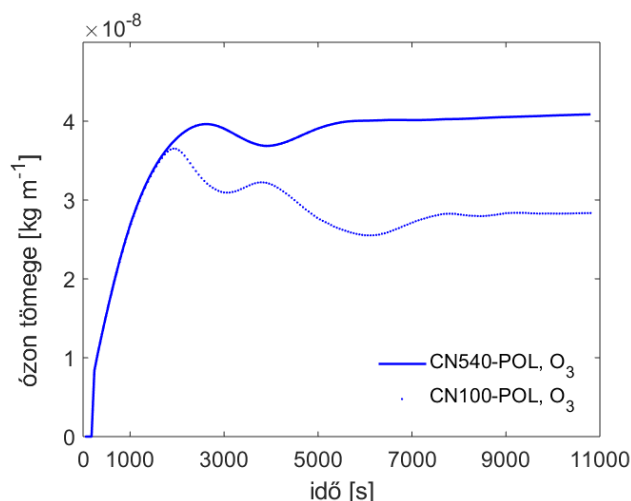
²⁶ kg m^{-1} : az egységnyi mélységű kétdimenziós tartományra számolt tömeget jelenti.

A 22. és 23. ábrán látható az oldott gázok mennyiségének alakulása a folyadékfázisban. A 20. ábrával összevetve látható, hogy a légkörben jelenlévő SO_2 a folyadékfázisba kerülve szinte teljes egészében S(VI)-tá alakul és az S(VI) képződés mértékének csökkenése és leállása döntően az SO_2 gáz mennyiségének csökkenésével, elfogyásával magyarázható. A H_2O_2 mennyisége folyamatosan pótlódik a gázfázisból, majd a reakcióban elfogy, így folyadékfázisbeli koncentrációja végig közel állandó és kicsi marad. Az N(III) mennyisége közel összhangban változik az S(VI) mennyiségével. Ez összefüggésben áll azzal a ténnyel, hogy az NH_3 abszorpciója csökkenő pH esetén növekszik, növekvő pH érték mellett pedig csökken. Az oldatban maradó S(VI) és NH_4^+ ionok tömege hozzáadódik a száraz aeroszol részecskék tömegéhez, amennyiben a vízcsepp teljesen elpárolog.

A CN540-POL esetben nagyobb az O_3 koncentrációja a folyadékfázisban (23. ábra), és kisebb a gázfázisban (21. ábra), mint a CN100-POL esetében. Ennek oka, hogy az O_3 kisebb mértékben abszorbeálódik, mint a többi gáz, így meghatározó lesz az abszorpcióra rendelkezésre álló idő, amely az előbbi esetben lesz nagyobb. A CN100-POL nagyobb mértékű cseppnövekedése és csapadékképzése következtében 1) kisebb a teljes vízfelület, 2) a cseppek gyorsabban elhagyják a rendszert, így nem lesz elegendő idő és felület az O_3 nagyobb mértékű abszorpciójára. Továbbá mivel a CN540-POL esetben a felhőalagnál nagyobb a cseppek pH értéke, az O_3 jelentősebb szerepet fog játszani a szulfátképződésben, így a koncentrációja némileg kisebb lesz a gázfázisban, mint a CN100-POL esetében.

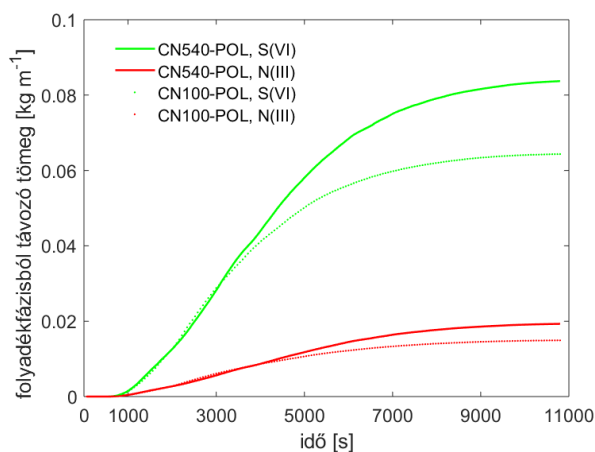


22. ábra. Az oldott H_2O_2 , NH_3 , S(IV) és S(VI) folyadékfázisbeli tömege [kg m^{-3}] a CN100-POL és CN540-POL esetekben az idő függvényében.



23. ábra. Az oldott O_3 fázisbeli tömege $[kg\ m^{-1}]$ a CN100-POL és CN540-POL esetekben az idő függvényében.

A vízcsepp elpárolgásával az $S(VI)$ és NH_4^+ fázisból távozó tömegének a teljes modellezett tartományra vett összegének időbeli változása a 24. ábrán követhető nyomon. Ez a mennyiség lesz az, ami hozzáadódik a kezdeti száraz aeroszol részecske tömeghez. Látható, hogy a CN100-POL esetében kisebb mértékben növekszik a száraz aeroszol részecskék össztömege. Ez azzal magyarázható, hogy összességében kevesebb $S(VI)$ képződött, valamint a képződött $S(VI)$ nagyobb arányban mosódik ki, éri el a felszínt.



24. ábra. A vízcsepp elpárolgásával a folyadékfázisból távozó $S(VI)$ és ammónium teljes modellezett tartományra vett tömege $[kg\ m^{-1}]$ a CN100-POL és CN540-POL esetekben az idő függvényében.

2.2.3. A pH és az oldott anyagok koncentrációjának függése a vízcsepp méretétől

Mint azt a bevezetőben már említettük, a bin sémák nagy előnye, hogy a cseppek különböző fizikai (pl. részecskeszám koncentráció, keverési arány) és kémiai (pl. pH, oldott anyagok koncentrációja) jellemzőit a méret függvényében tudjuk meghatározni.

A kezdeti részecske koncentráció, feláramlási sebesség, stb. függvényében kialakuló cseppek mérete meghatározza az egyes cseppek által abszorbeálható légköri gázok mennyiségét és a bennük lejátszódó kémiai folyamatokat. Ez pedig az előbbieken már tárgyalt módon meghatározza a cseppek pH értékét. A 25. ábrán látható a vízcseppek koncentrációjának, pH-jának, és a bennük oldott anyagok koncentrációjának a mérettől való függése a feláramlási és leáramlási zóna egy-egy pontjában. A 25. ábra alapján a következő megállapításokat tehetjük:

- a pH méretfüggése függ a kezdeti részecske koncentrációtól. Míg a CN50-CLN esetben a pH függése a csepp méretétől elhanyagolható, addig a többi esetben az aeroszol részecskék kezdeti koncentrációjának növekedésével egyre szélesebb határok között változik a pH (25. ábra baloldali oszlop). Míg a CN100-POL esetben a néhány mikronos vízcseppek pH-ja kb. 3,5, a 100 μm -es vízcseppek pH-ja pedig 5-nél nagyobb, addig ugyanezen méretekre a CN540-POL esetben a pH 2,5 és 4,5 közöttre csökken;

- a különböző vegyületek moláris koncentrációja a pH-val összhangban függ a vízcseppek méretétől. Minél kisebb a vízcseppek mérete, annál nagyobb a vízben oldott vegyületek koncentrációja;

- a jellemző pH értékek alapján megállapítható, hogy a fő oxidálószer a H_2O_2 , és az O_3 szerepe csak másodlagos;

- a CN50-CLN esetben – az aeroszol részecskék kezdeti méret szerinti eloszlásából következően – a legkisebb a cseppek koncentrációja. A pH ebben az esetben a legnagyobb (és közel állandó a teljes cseppspektrumon, a pH kb. 5,6, amely tulajdonképpen a telítési CO_2 koncentrációhoz tartozó érték). Ez azzal magyarázható, hogy a környező gázok koncentrációja alacsony, illetve a cseppek nagy mérete, és így a gyors kihullása következtében nincs elegendő idő a jelentősebb mértékű abszorpcióra. Az aeroszol részecskék tömegnövekedését²⁷ meghatározó ionokat tekintve a vízcseppekben a legnagyobb mennyiségben előforduló szulfát- és ammóniumion koncentrációja közel azonos, a hidrogén-szulfátion koncentrációja kb. négy nagyságrenddel kisebb. Az ionok koncentrációja közel állandó a 10 μm -100 μm méret-tartományban, és lassan csökken, amikor a vízcseppek átmérője meghaladja a 100 μm -t;

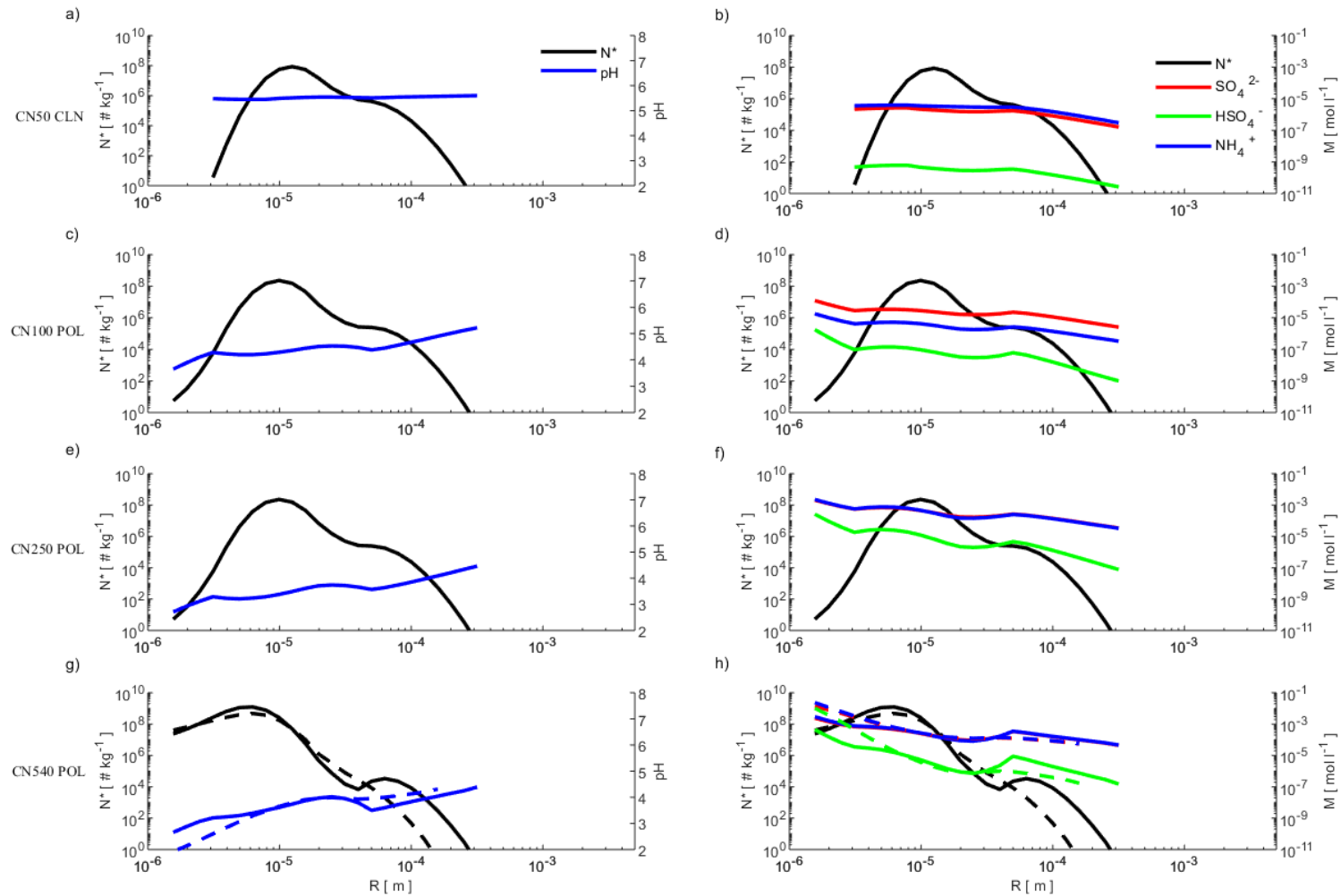
- a CN100-POL esetben már nem csak az abszorbeált CO_2 határozza meg a vízcseppek pH-ját. A CN100-POL esetén a cseppek koncentrációja nagyobb, illetve

²⁷ Adott kezdeti száraz részecske tömeghez adódó, a vízcseppen belüli S(IV)-et S(VI)-á oxidáló folyamatok következtében megjelenő részecske tömeg többlet. Az értekezésben nem teszünk különbséget az ammónium-szulfát vagy ammónium-hidrogén-szulfát tartalmú aeroszol részecskék között, hanem minden esetben ammónium-szulfátként kezeljük a képződött tömeget.

szélesebb a méret szerinti eloszlás spektruma. A pH alacsonyabb, mint a CN50-CLN esetben, és erősebben függ a mérettől. Míg a mikronos méretű cseppek pH-ja kb. 3-as, addig a 100 µm-es nagyságú vízcseppek pH-ja kb. 5. A nagyobb méretű cseppeknek láthatóan magasabb a pH-ja. Ez azzal magyarázható, hogy az abszorbeált gázokat tekintve a nagyobb cseppek alultelítettek maradnak (azaz az elnyelt gázok koncentrációja jóval kisebb, mint az a Henry-törvény alapján várható lenne). A gázok magasabb koncentrációjának köszönhetően több szulfátion képződik az oxidációs folyamatok során. Ez, valamint az a tény, hogy az abszorbeált NH₃ mennyisége nem nőtt jelentősen az előző esethez viszonyítva, megmagyarázza a pH csökkenését;

- a CN250-POL és CN540-POL eseteket összehasonlítva a CN100-POL esettel megfigyelhetjük, hogy a vízcseppek pH-ja – a mérettől függetlenül – csökken a vízcseppek koncentrációjának növekedésével. Ez a vízcseppek átlagos méretének csökkenésével magyarázható, ugyanis a környező gázok koncentrációja ebben a három esetben megegyezett (lásd 5. táblázat). Ennek következtében a vízcseppek jóval hosszabb ideig képesek a felhőben maradni, és összességében több gázt tudnak abszorbeálni. Mivel a méret csökkenésével nő a felszín – térfogat arány, az oldat a vízcseppek méretének csökkenésével egyre töményebbé (illetve telítette) válik. Ennek eredményeként az oxidáció is gyorsabb lesz, tovább csökkentve a pH-t. Az alacsonyabb pH értékek következtében a hidrogén-szulfátion koncentrációja is nő;

- a leáramlási tartományban számottevő csapadékhullást csak a CN540-POL esetben lehet tapasztalni (lásd 15. ábra). Ebben az esetben összehasonlítottuk a vízcseppek mikrofizikai és kémiai jellemzőit a fel- és a leáramlási tartományban (25. ábra legalsó sor). A leáramlásban szélesebb tartományban változik a cseppek pH-ja. Ez azzal magyarázható, hogy a kisebb cseppek gyorsabban párolognak, és noha a gázok deszorpciójának köszönhetően némileg csökken az oldat töménysége is, a vízcseppekben a kénsav, illetve a hidrogén-szulfátion disszociációja következtében a hidrogénion koncentráció jelentősen nő, a pH érték pedig csökken. Az oldott anyagok mennyisége leggyorsabban a 10 µm alatti mérettartományban változik. Míg 10 µm felett a szulfátion van jelen nagyobb koncentrációban, addig 5 µm alatt a szulfátion és a hidrogén-szulfátion koncentrációja közel azonos. Ennek oka a párolgással együtt járó pH csökkenés. Ezen cseppek végső elpárolgása után tehát szulfát- és hidrogén-szulfátionból képződhet ammónium-szulfát, vagy ammónium-hidrogén-szulfát.



25. ábra. A vízcseppek pH-jának (baloldali oszlop), illetve az oldott anyagok koncentrációjának (jobb oldali oszlop) cseppméret szerinti eloszlása a feláramlásban (folytonos vonalak), illetve a leáramlásban (szaggatott vonalak). Az 1. sorban a CN50-CLN, a második sorban a CN100-POL, a harmadik sorban a CN250-POL, a negyedik sorban a CN540-POL értékei láthatók a 60. percben. A rácspont koordinátája a feláramlási csatornában: $x = 380$ m, $z = 1400$, a rácspont koordinátája a leáramlási csatornában: $x = 1100$ m, $z = 1400$ m.

2.2.4. Az ózon és a hidrogén-peroxid szerepe az S(IV) oxidációjában

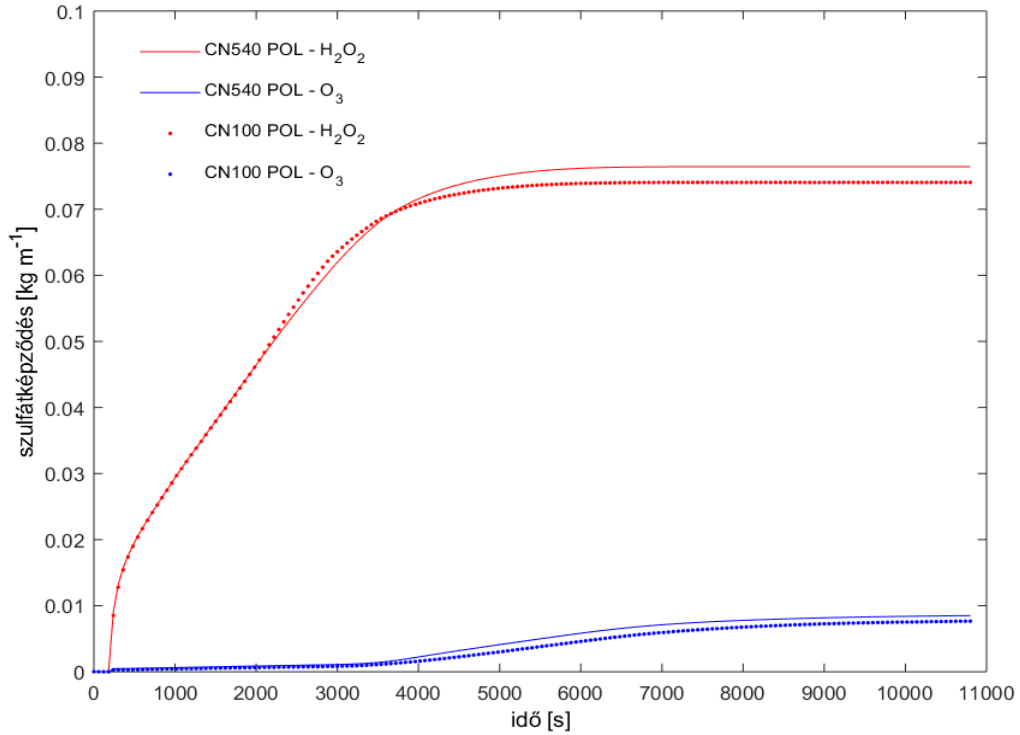
Az oxidálószer pH-tól függő hatékonyságának következtében időben is változik ezek oxidációs képessége. Emellett nagyságrendi eltérés is tapasztalható a két vizsgált oxidálószer hatékonysága között (3. ábra). Megvizsgáltuk az O₃-nak és a H₂O₂-nek a S(IV) oxidációjában betöltött szerepének időbeli változását. A két vizsgált oxidálószer szulfátképződésben betöltött szerepének időbeli alakulása a 26. ábrán látható. Ez alapján a következő megállapítások tehetők:

- mind a CN100-POL, mind a CN540-POL esetében a H₂O₂ szerepe döntő fontosságú a képződött szulfátion mennyiségében, az O₃ szerepe a vizsgált időtartam alatt másodlagos;

- a két oxidálószer szerepének időbeli változása különböző. A H₂O₂ okozta oxidáció következtében képződött S(VI) mennyisége mindkét esetben megközelítőleg 1,5 órán keresztül nő, majd konstans értéket vesz. Ez azt jelenti, hogy 1,5 órát követően a H₂O₂ már elhanyagolható szerepet játszik az oxidációban. Ezzel ellentétben az O₃ oxidációban betöltött szerepe az első óra végéig elhanyagolható, majd a 2. óra végéig fokozatosan nő, azaz a szimuláció második felében a S(IV) oxidációja döntően a vízcseppek által ekkorra nagyobb mértékben abszorbeált O₃-nak köszönhető (23. ábra). Ennek oka, hogy a H₂O₂ a folyadékfázisban elfogy a reakcióban, gázfázisbeli keverési aránya lecsökken, így egyre kisebb mennyiségben áll rendelkezésre az oxidációs folyamatban való részvételhez és az O₃ szerepe megnő;

- mindkét oxidálószer esetében megállapítható, hogy több szulfátion képződött általuk a CN540-POL esetben, mint a CN100-POL esetben. Ennek oka, hogy az előbbi esetben a képződött cseppek több ideig képesek a felhőben maradni, mint az utóbbi esetben, ahol nagyobb mértékű a cseppek kihullása és így a gázok kimosódása is;

- az oxidálószer hatékonysága nem csak az oxidációra rendelkezésre álló idő, de a cseppek pH értékének is függvénye. Míg a H₂O₂ az alacsonyabb, az O₃ a magasabb pH értéken hatékonyabb oxidálószer (lásd Anyag és módszer). Az előzőekben elemzett pH értékek esetenkénti változása alapján elmondható, hogy a CN540-POL esetben a H₂O₂ általi oxidáció jelentősebb szerepéhez az alacsonyabb pH érték is hozzájárult.



26. ábra. A H₂O₂, valamint az O₃ általi oxidációs folyamatokban képződött szulfát mennyiségének [kg m⁻³] időbeli alakulása a CN100-POL és CN540-POL esetekben.

2.3. A vízcseppekben lejátszódó kémiai folyamatok hatása a szulfáttartalmú aeroszol részecskék fizikai jellemzőire

Az oxidáció, illetve disszociáció során képződött szulfáton a vízcseppben marad (nincs deszorpció), a párolgás miatti térfogat csökkenéssel az oldat egyre töményebbé válik. Amennyiben a vízcsepp elpárolog, új aeroszol részecskét kapunk. A vízcseppben addig oldott formában lévő szulfát- és ammóniumion mennyisége szilárd ammónium-szulfát tömeggé adódik össze. Így a kémiai folyamatok, valamint a vízcseppek egymás közötti ütközése következtében az aeroszol részecskék tömege növekedni fog. Azt, hogy a teljes rendszerben összesen mennyivel változott az aeroszol részecskék tömege, a csapadékkal a felszínre történő kiesés is befolyásolja.

2.3.1. Aeroszol részecskék keverési arányának változása

A 27. ábra a száraz aeroszol részecskék keverési arányának vertikális profilját mutatja a modell számítások első és harmadik órájának végén, a feláramlási és a leáramlási csatorna közepén. Mindegyik esetben megfigyelhető közös jellemző, hogy a felhőképződés miatt a feláramlási csatornában, a felhőalpnál nullára csökken a száraz aeroszol részecskék keverési aránya. Ez azzal magyarázható, hogy a részecskék aktivizálódnak, azaz vízcseppek alakulnak ki rajtuk. Hasonló változás a leáramlási csatornában is megfigyelhető. Itt azonban a változás nem olyan gyors, ugyanis a lefelé eső vízcseppek a méretüktől függően eltérő magasságban párolognak el. A vízcseppekben lejátszódó szulfátképződést és ezen keresztül az aeroszol részecskék keverési arányát jelentősen befolyásolja a légkör nyomanyag tartalma (aeroszol részecskék és a különböző gázok kezdeti keverési aránya). A CN100-POL, a CN250-POL és a CN540-POL eseteket összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a kezdeti aeroszol részecske koncentráció milyen hatással van a szulfátképződésre. Ezekben az esetekben ugyanis a szulfátképződésben szerepet kapó gázok koncentrációja megegyezett, csak a kezdeti, száraz részecske koncentrációban van különbség.

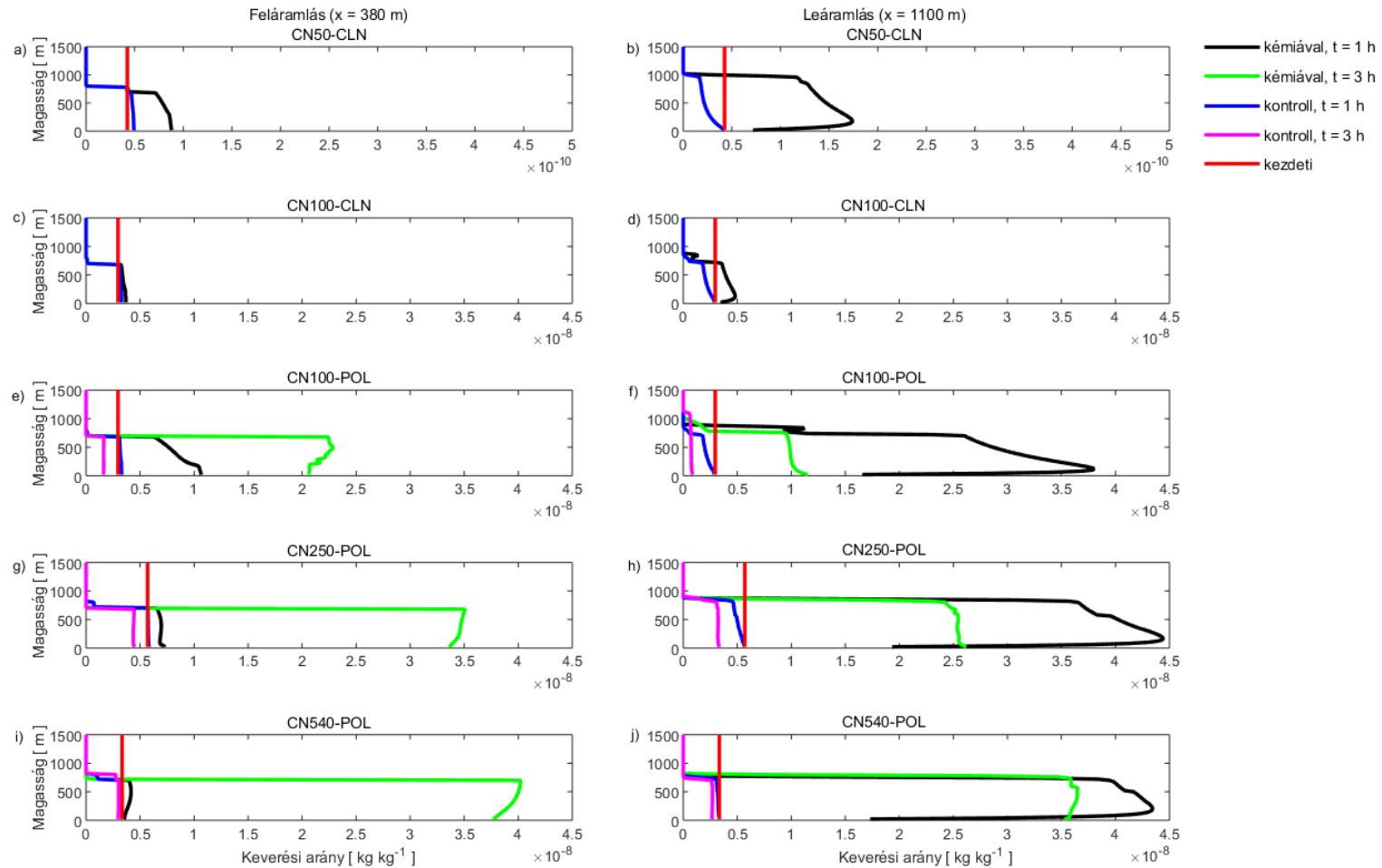
- A CN50-CLN esetben a szulfátképződés mind a feláramlási, mind a leáramlási csatornában jelentősen módosítja a száraz aeroszol részecskék keverési arányát. A feláramlási csatornában megfigyelhető markáns növekedés azzal magyarázható, hogy ebben az esetben alakulnak ki a legnagyobb méretű vízcseppek, amelyeknek a határsebessége jelentősen meghaladja a feláramlási sebességet. A jelentős relatív növekedés viszonylag kismértékű (a többi esettel összehasonlítva) abszolút növekedéssel jár együtt. Ez a kis, kezdeti részecske koncentrációnak, valamint a nyomgázok kis kezdeti keverési arányának következménye.

- A CN100-CLN esetben figyelhető meg a legkisebb relatív növekedés, abszolút értékét tekintve azonban kb. 20-szor több szulfát képződik, mint a CN50-CLN esetben. A hatékonyabb szulfátképződés azzal magyarázható, hogy a CN100-CLN esetben a vízcseppek átlagos mérete kisebb, ezért hosszabb ideig tartózkodnak a légkörben, valamint megközelítőleg egy nagyságrenddel több abszorbeálható gáz áll rendelkezésre a hatékony oxidációhoz. Ez indokolja a feláramlási csatornában is megfigyelhető markáns különbséget a CN50-CLN esethez képest az aeroszol részecskék koncentrációjának növekedését tekintve.

- A CN100-CLN és CN100-POL esetek összehasonlításából látható a nyomgázok koncentrációjának hatása a száraz aeroszol részecskéképződésre. Ezekben az esetekben ugyanolyan méreteloszlású cseppekről beszélünk, azonban a POL esetben 10-szeres mennyiség áll rendelkezésre az SO₂ és H₂O₂ gázokból, kb. 2,5-szeres mennyiség az O₃ és 100-szoros mennyiség az NH₃ gázból, mint a CLN esetben. Ennek hatására a feláramlásban több mint kétszeresére, a leáramlásban közel nyolcszorosára növekszik a száraz aeroszol részecskék keverési aránya az 1. óra végére.

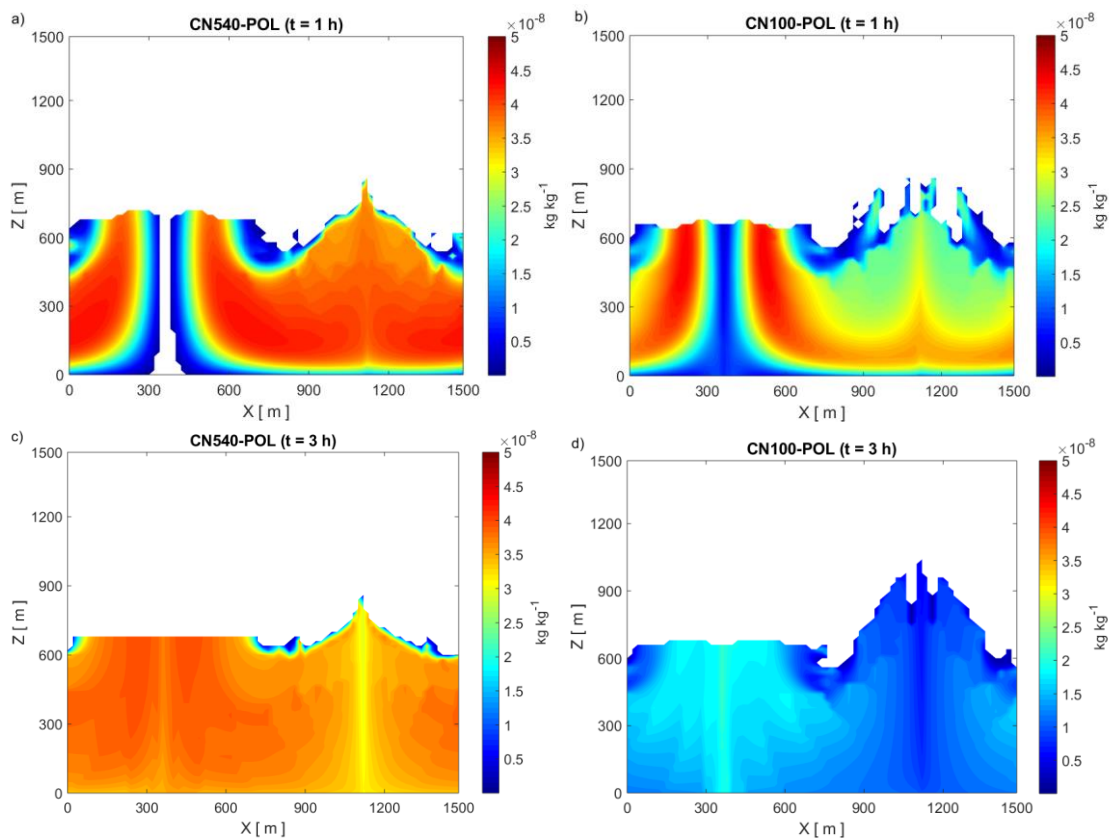
- A CN100-POL, CN250-POL és CN540-POL közti különbség a kezdeti részecske koncentráció hatását mutatja a száraz aeroszol részecske képződésre. A kontrollhoz képest a legnagyobb mértékben, több mint nyolcszorosára a CN540-POL esetben nőtt a száraz aeroszol részecskék keverési aránya a leáramlásban az 1. óra végére.

- Jól látható, hogy azokban az esetekben, ahol 3 órás felhőélettartamot modelleztünk (CN100-POL, CN250-POL, CN540-POL), a modell idő 1. óráját követően lecsökkent a leáramlási és nőtt a feláramlási csatornában az aeroszol részecskék keverési aránya. Ennek az a magyarázata, hogy a modellben alkalmazott áramlási rendszer esetén kb. 2 óra kell ahhoz, hogy az áramlást követő részecskék egy teljes kört megtegyenek. A leáramlási csatornában megfigyelhető csökkenés pedig azzal magyarázható, hogy a szulfátképződéshez szükséges SO₂ gáz koncentrációja fokozatosan csökken, így a párolgással keletkező száraz ammónium-szulfát részecskék keverési aránya kisebb lesz, mint 1 óra elteltével.



27. ábra. A száraz aeroszol részecskék keverési arányának $[\text{kg kg}^{-1}]$ magasság szerinti változása a feláramlásban (baloldali oszlop, $x = 380 \text{ m}$) és a leáramlásban (jobb oldali oszlop, $x = 1100 \text{ m}$) lévő. A piros vonal a száraz aeroszol részecskék kezdeti keverési arányát, a fekete az 1. órára a kémiai folyamatok figyelembevételével számolt, illetve a kék az ehhez tartozó kontroll keverési arányt, míg a zöld a 3. órára a kémiai folyamatok figyelembevételével számolt és a rózsaszín az ehhez tartozó kontroll keverési arányt jelöli a CN50-CLN (1. sor), CN100-CLN (2. sor), CN100-POL (3. sor), CN250-POL (4. sor) és CN540-POL (5. sor) esetekben.

A 28. ábra azt mutatja, hogy a kontroll esethez képest (csak a fizikai folyamatokat modelleztük) a kémiai folyamatok milyen mértékben módosítják a száraz aeroszol részecskék keverési arányát a CN100-POL és CN540-POL esetekben. A 28. ábra értékei összhangban vannak a 27. ábra megfelelő profiljaival. A 28. ábra alapján elmondható, hogy az első órát követően a CN100-POL esetben az erősebb hatás a feláramlási csatornában, illetve annak környezetében figyelhető meg, a CN540-POL esetben inkább a leáramlási tartományban lesz jelentősebb az aeroszol részecskék tömegének növekedése (ez alapvetően az eltérő tömegű cseppek kihullási és elpárolgási jellemzőinek függvénye). A 2. óra végére a szulfátképződés hatása mind a két ábrázolt esetben markánsan megjelenik a feláramlási csatorna közepén, ugyanis erre az időpontra már a leáramlási csatornából átkerülnek az aeroszol részecskék a feláramlási csatornába. A kimosódás hatására a CN100-POL esetben az 1. és 3. óra között közel felére csökken a rendszerben található ammónium-szulfát mennyisége, addig a CN540-POL esetben a maximumhoz képest alig csökken a rendszerben lévő ammónium-szulfát mennyisége a 3. óra végére. Ekkorra a szulfátképződés hatása is mérséklődik, döntően amiatt, hogy a szulfátképződéshez szükséges SO_2 és H_2O_2 gázok koncentrációja jelentősen csökken, így az oxidáció leáll (lásd 2.2.2. fejezet). A 2. órát követően a száraz aeroszol részecskék térbeli eloszlását a dinamikai (pl. levegő áramlás) és mikrofizikai (pl. vízcseppek ütközése, kihullása a légkörből) folyamatok határozzák meg. Összességében a CN100-POL esetben kevesebb száraz aeroszol részecske többlet marad a rendszerben, mint a CN540-POL esetben. Ebben a kimosódás nagyobb mértéke is szerepet játszik.



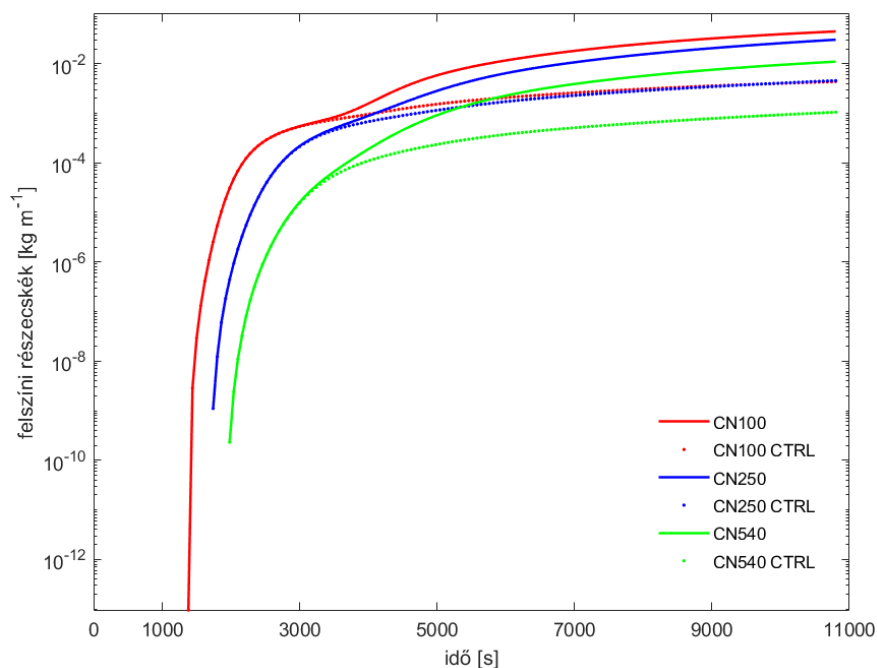
28. ábra. Az oxidációs folyamatok során, a kontrollhoz képest a teljes modellezett tartományban képződött száraz aeroszol részecske többlet keverési aránya [kg kg^{-1}]. A felső sorban az 1. órára ábrázolt értékek, az alsó sorban a 3. órára ábrázolt értékek láthatók a CN540-POL (baloldali oszlop), illetve a CN100-POL (jobboldali oszlop) esetekben.

A CN540-POL esetben több folyamat is elősegíti a nagyobb mértékű szulfátion képződést:

1) az átlagosan kisebb méretű cseppek hosszabb ideig tartózkodnak a légkörben, így az oxidációra több idő áll rendelkezésre;

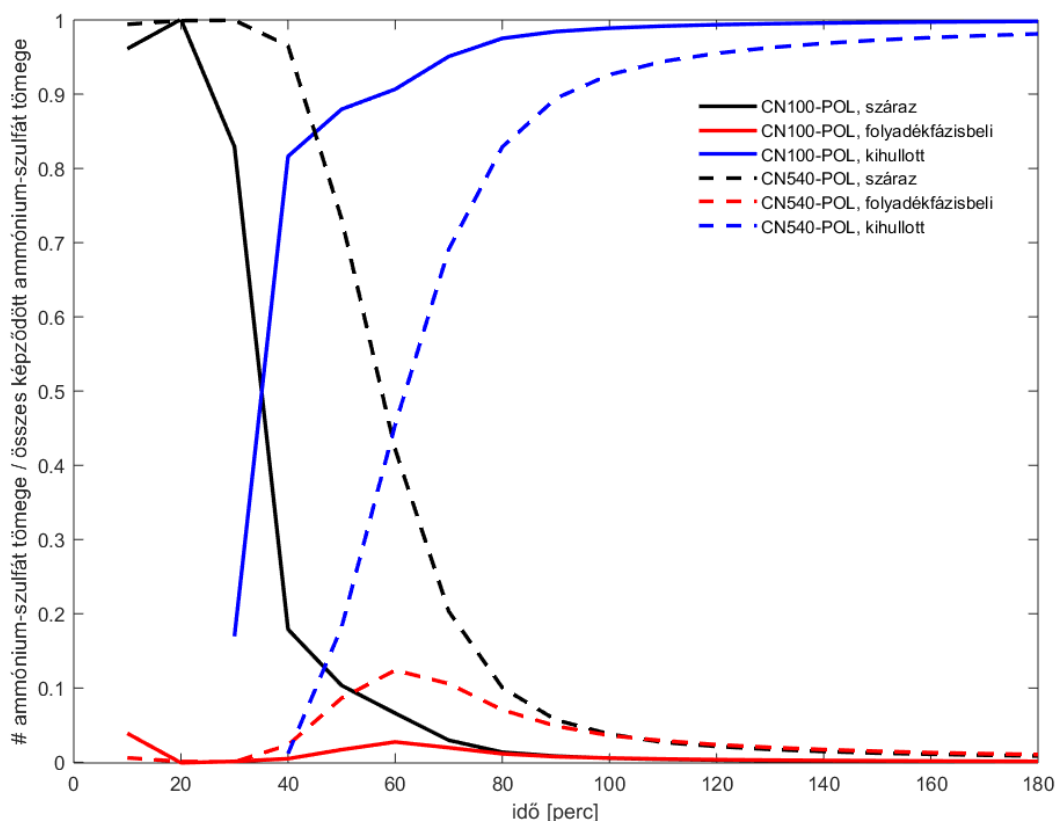
2) a kihulló cseppek a CN100-POL-hoz képest kisebb arányban érik el a földfelszínt, mert kisebb méretük következtében gyorsabban párolognak és kisebb az esési sebességük. Ezt némileg ellensúlyozó folyamat az oldathatás következtében gyengülő párolgás. Ez azzal magyarázható, hogy a kémiai folyamatoknak köszönhetően megnövekedett oldatkoncentráció hatására a cseppek kevésbé párolognak a felhőalap alatt, mint a kontrol esetben. Így tovább maradnak oldatban, a kontrollhoz képest csökkentve a száraz aeroszol részecskék mennyiségét a rácspontban.

A 29. ábrán szemléltettük, hogy a CN540-POL és CN100-POL esetekben a felszínre hulló csapadékkal mennyi aeroszol részecske távozik oldott formában a rendszerből az idő függvényében. A kontroll eset csak a vízcsepp kialakulásával oldódó aeroszol részecskék tömegét, a kémiai folyamatok által módosított eset mind a szilárd részecske oldódásával, mind az oxidációs folyamatok által keletkező szulfátió és ammóniumion jelenlétéből számolt aeroszol részecskék tömegét jelenti. A felszínre hullással ez a tömeg kikerül a rendszerből. Az ábra alapján elmondható, hogy a kontrollhoz képest minden esetben nőtt a felszínre hullott aeroszol részecskék tömege, amely a vízcseppekben lejátszódó oxidáció következménye. A CN540-POL esetben a felszínre hullott aeroszol részecske tömeg növekedésének aránya közel azonos a CN100-POL esetében tapasztalhatóval. Ennek oka, hogy a CN540-POL esetben képződik a legtöbb szulfátió a vízcseppekben, így noha a felszínre hulló csapadék mennyisége kicsi, mégis jelentős mennyiségű szulfát tömeg jut a felszínre. A legnagyobb mennyiségű felszínre kimosódott aeroszol részecske tömeg a legtöbb felszíni csapadékot adó CN100-POL esetben tapasztalható, tehát ebben az esetben lesz a legkisebb a rendszerben maradó száraz aeroszol részecskék mennyisége. A 28. és 29. ábra összevetése alapján megállapítható, hogy a CN540-POL esetben ugyan nőtt a csapadékkal a felszínre hullott aeroszol részecskék mennyisége, azonban ez nem tudta jelentősen csökkenteni a párolgás útján a rendszerben maradó száraz aeroszol részecske tömeget.



29. ábra. A csapadékkal a felszínre hullott, akkumulált aeroszol részecske tömeg $[\text{kg m}^{-1}]$ az idő függvényében. A folytonos vonalak a CN100, CN250 és CN540 eseteket, a pontozott vonalak az ezekhez tartozó kontroll eseteket jelölik.

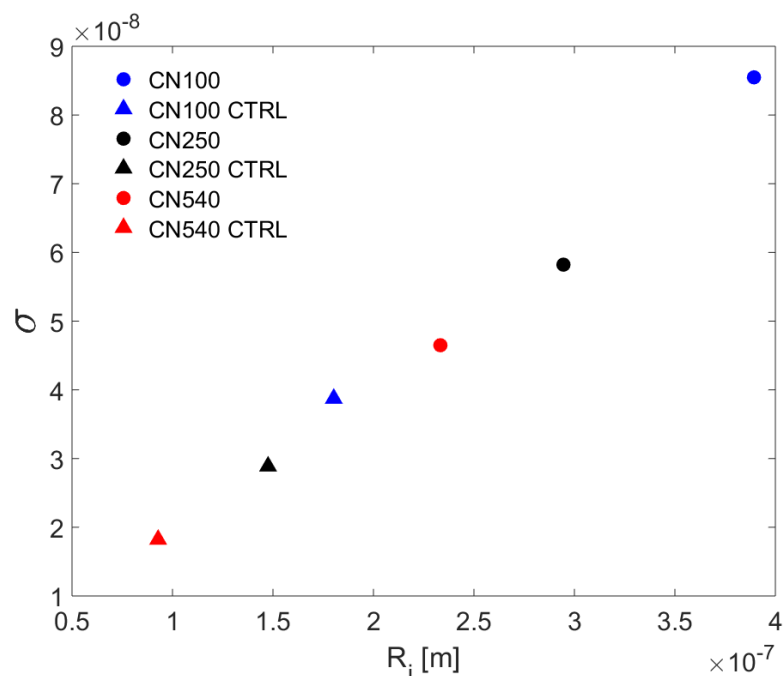
A 30. ábrán összesített arányok láthatók a kihullott, a folyadékfázisbeli és a száraz (kontrollhoz képesti) többlet ammónium-szulfát tömegekre az összes képződött ammónium-szulfát tömegéhez képest (ez magában foglalja mindhárom felsorolt formában jelen lévő tömeget). A CN100-POL és a CN540-POL csapadékképzési, illetve a folyadékfázisban bekövetkező kémiai folyamatok hatásának különbségei nyomon követhetők az idő függvényében. A CN540-POL esetben több ammónium-szulfát keletkezett a folyadékfázisban és kevesebb hullott a felszínre, mint a CN100-POL esetben. Mindkét esetben csökken a száraz aeroszol részecskék aránya, amely a cseppek képződésének és a száraz aeroszol részecskék folyadékfázisba kerülésének következménye. A CN540-POL esetben a folyadékfázisban megjelenő aránynövekedés a kémiai folyamatok eredménye, amely azzal is alátámasztható, hogy ugyanebben az időpontban nem csökken markánsan a száraz aeroszol részecskék aránya, tehát a megjelenő csúcs nem a fokozott cseppképződés (oldatba kerülés) eredménye.



30. ábra. A CN100-POL és CN540-POL esetekben a kihullott, folyadékfázisbeli és száraz ammónium-szulfát többlet tömegek és az összes képződött ammónium-szulfát tömegének aránya az idő függvényében.

2.3.2. A szulfátképződésnek a száraz aeroszol részecskék méret szerinti eloszlására és a felszíni csapadék mennyiségére gyakorolt hatása

Mint azt a fentiekben is tárgyaltuk, az aeroszol részecskék méret szerinti eloszlása jelentősen befolyásolja a csapadékképződés hatékonyságát, a felszínre lehulló csapadék mennyiségét. A 31. ábra alapján meghatározhatjuk, hogy a kémiai folyamatok hogyan befolyásolják a száraz aeroszol részecskék méret szerinti eloszlását meghatározó paramétereket (átlagos méret, szórás). Mindhárom vizsgált esetben 2-3 szorosára növekszik az aeroszol részecskék átlagos mérete és a méret szerinti eloszlásának szórása. Jól látható, hogy a méret és a szórás közötti lineáris kapcsolatot nem befolyásolja lényegesen a vízcseppekben lejátszódó szulfát mennyiség növekedés.



31. ábra. Az csapadékkémiai folyamatok hatása az aeroszol részecskék méret szerinti eloszlását jellemző átlagos méretre (R_i) és szórásra (szigma). Az ábra a szigma paramétert mutatja az átlagos méret függvényében a CN100, CN250 és CN540 és a kontroll CN100-CTRL, CN250-CTRL, CN540-CTRL esetekben. Az adatok az $x = 380$ m, $z = 100$ m rácspontban (feláramlás, felszínhez közel) kiszámolt méret szerinti eloszlásokat jellemzik a 3. órában.

A 14. táblázat azt mutatja, hogy a kémiai folyamatok hogyan befolyásolják a $0,5 \mu\text{m}$ -nél nagyobb) aeroszol részecskék koncentrációját. Ezek a nagyobb aeroszol részecskék azért játszanak fontos szerepet a csapadékképződésben, mert rajtuk alakulnak ki azok a nagyobb vízcseppek, amelyek ütközéses növekedéssel elérhetik azt a méretet, ami már elegendően nagy ahhoz, hogy a felszínre hullhasson. Minden esetben láthatóan megnőtt a $0,5$ - $1,5 \mu\text{m}$ sugárméret tartományban lévő részecskék koncentrációja.

Ez összhangban áll a Hegg et al. (1980) által kapott eredményekkel, amit Altocumulus lenticularis felhő környezetében végzett terepi mérésekből kaptak: a vízcseppekben oldott SO₂ szulfáttá oxidálódásának következtében jelentősen megnőtt a cseppek elpárolgása után, a felhő leáramlási részében a 0,5-3 µm átmérőjű szilárd, vízoldható, higroszkopikus részecskék koncentrációja.

14. táblázat. A kémiai folyamatok hatása a mikron méretű aeroszol részecskék koncentrációjára. Az értékek a felszín közelére számoltak (z = 100 m) a modellezés 3. órájában.

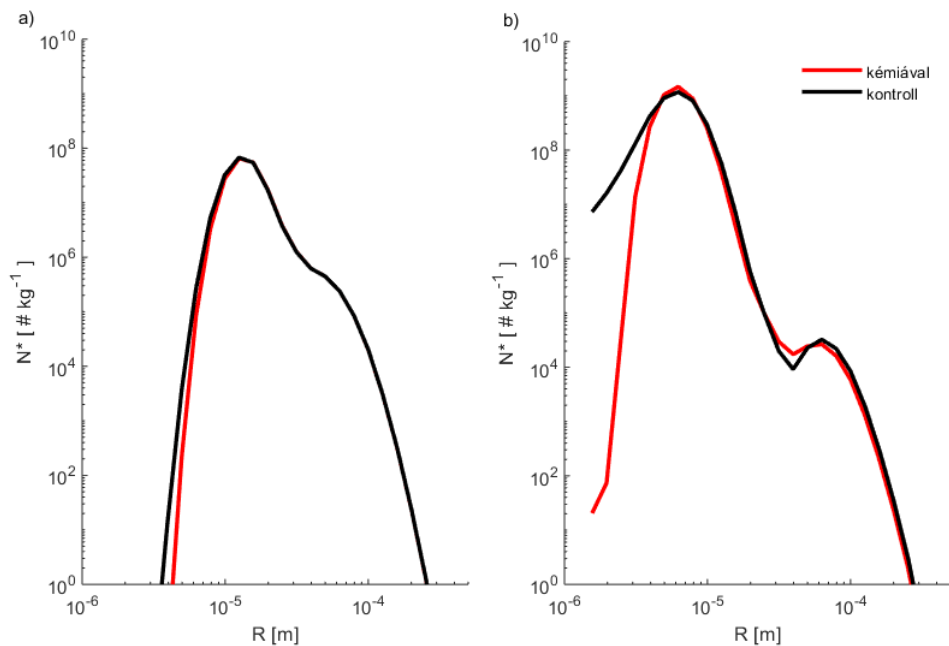
Száras aeroszol részecske koncentráció ²⁸ [kg ⁻¹]		
Eset neve	Sugár:	Sugár_1:
	0,5 µm-1,5 µm	1 µm-1,5 µm
CN100-POL	5,14·10 ⁶	4,34·10 ⁴
CN100-POL-CTRL	1,29·10 ⁴	4,36·10 ²
CN250-POL	9,23·10 ⁴	2,21·10 ⁴
CN250-POL-CTRL	2,01·10 ⁴	1,97·10 ³
CN540-POL	1,39·10 ⁵	2,11·10 ⁴
CN540-POL-CTRL	1,39·10 ⁴	1,91·10 ³

Ez a koncentráció változás a vízcseppek méret szerinti eloszlását CN540 esetben markánsan, míg a CN100 esetben elhanyagolható mértékben befolyásolja (32. ábra).

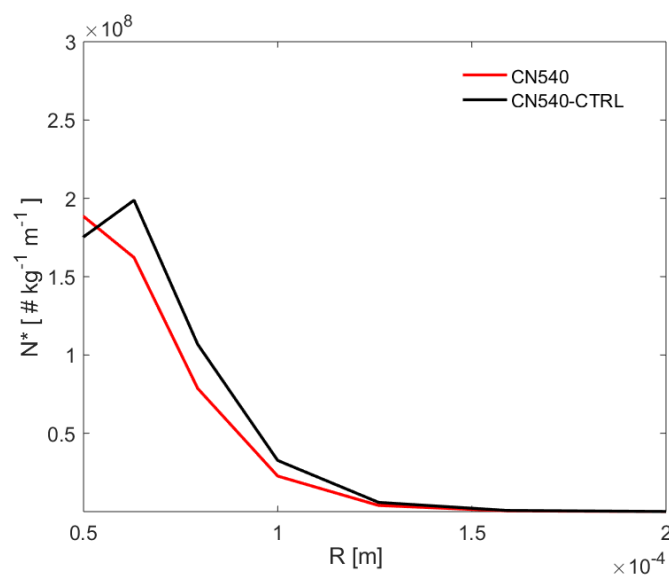
Ugyanis az alacsony CN koncentráció esetén, amikor a vízcseppek nagyobb gyakorisággal ütköznek, és nagy koncentrációban alakulnak ki a 100 µm-nél nagyobb vízcseppek, még a nagyobb koncentrációban megjelenő, 1 µm-nél nagyobb aeroszol részecskék sem fogják jelentősen befolyásolni a vízcseppek méret szerinti eloszlását. Mint az a 32a. ábrán is látható, a CN100 esetben nem csökken a csapadékképződés szempontjából fontos, 100 µm-nél nagyobb átmérőjű vízcseppek koncentrációja. A CN540-CTRL esetben, mint azt a 32b. ábra is mutatja, kb. egy nagyságrenddel kisebb a 100 µm-nél nagyobb vízcseppek koncentrációja, mint a CN100-CTRL esetben, tehát a csapadékképződés szempontjából fontos vízcseppek kisebb számban vannak jelen (a csapadékképződés kevésbé hatékony). Így a CN540 esetben az 1 µm-nél nagyobb aeroszol részecskék koncentrációnövekedésének hatása jelentősebb lesz a vízcseppek méret szerinti eloszlásának alakulására, mint a CN100 esetben. A 33. ábrán lineáris skálán ábrázolva látható a CN540 esetben a kontroll és az oxidációs folyamatok figyelembe vételével számolt vízcseppek méret szerinti eloszlása.

²⁸ kg⁻¹: az 1 kg levegőben lévő száraz aeroszol részecskék darabszáma.

Jól látható, hogy a vízcseppekben lejátszódó szulfátképződés révén, a száraz aeroszol részecskék méreteloszlásának változása a nagyobb vízcseppek ($r > 50 \mu\text{m}$) számának csökkenését okozta. Ez annak a következménye, hogy a megnövekedett méretű aeroszol részecskék könnyebben aktivizálódnak, így ugyanaz a vízmennyiség több kondenzációs magon oszlik el, akadályozva a nagyobb magvak nagyobb számban történő aktivizálódását.



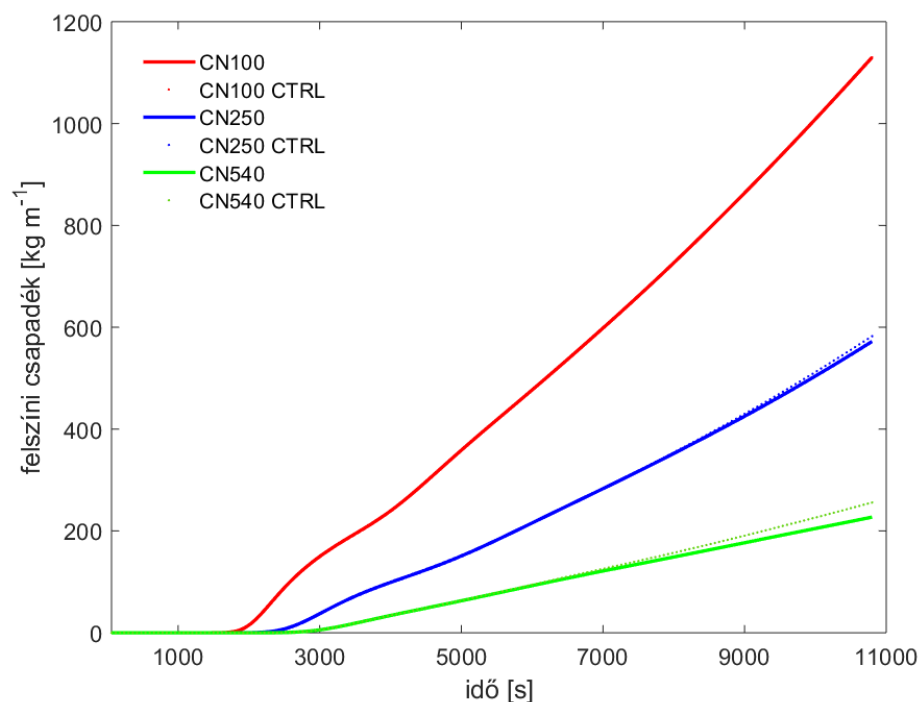
32. ábra. A cseppek számának méret szerinti eloszlása a CN100-POL (baloldali ábra) és CN540-POL (jobboldali ábra) esetekben a feláramlás 1400 m magassági szintjén. A fekete vonal a kontroll, míg a piros vonal az oxidációs folyamatok figyelembe vételével számolt értékeket mutatja (logaritmikus skálán) a modellezés 3. órájában.



33. ábra. A cseppek számának méret szerinti eloszlása a CN540-POL esetben ($r > 50 \mu\text{m}$). A piros vonal az oxidációs folyamatok figyelembe vételével számolt, a fekete vonal pedig a kontroll esetben számolt értékeket mutatja (lineáris skálán) a feláramlás 1400 m magassági szintjén, a modellezés 3. órájában.

A 34. ábra azt mutatja, hogy az egyes esetekben a cseppekben lejátszódó szulfátképződés hogyan befolyásolja a felszínre lehulló csapadék mennyiségét. Azt találtuk, hogy míg kis aeroszol részecske koncentráció esetén (CN50 és CN100) a szulfátképződés figyelembe vétele nem csökkenti a felszínre hulló csapadék mennyiségét, addig nagyobb aeroszol részecske koncentráció esetén (CN250 és CN540) a szulfátképződés hatása már nem elhanyagolható. Ez a megállapítás megmagyarázható a szulfátképződésnek a vízcseppek méret szerinti eloszlására gyakorolt hatásával (32. ábra). Ugyanis a felszíni csapadékot döntően a felhőből kihulló, 100 μm -nél nagyobb vízcseppek adják. Feingold – Kreidenweis (2003) is hasonló eredményre jutott, az általuk meghatározott kritikus aeroszol részecske koncentráció 150 cm^{-3} , amely feletti koncentráció esetén azt találták, hogy a kémiai folyamatok hatására csökkent a felszíni csapadék mennyisége.

A legnagyobb felszíni csapadékmennyiség csökkenés a CN540-POL esetben tapasztalható (a 3. óra végére a kontrollhoz képest 11%-os csökkenés). A CN250-POL esetben szintén csökken a felszíni csapadék mennyisége, azonban kisebb mértékben, 2%-kal.



34. ábra. A felszíni csapadék akkumulált mennyiségének $[\text{kg m}^{-1}]$ alakulása az idő függvényében. A folytonos vonalak a CN100, CN250 és CN540 eseteket, a pontozott vonalak az ezekhez tartozó kontroll eseteket jelölik.

15. táblázat. A folyadékfázisbeli kémiai folyamatok hatása a felszíni csapadékmennyiségre, különböző modellek alkalmazása esetén.

Modell	Dinamika leírása	Mikrofizikai folyamatok leírása	Kémiai folyamatok leírása	A folyadékfázisbeli kémiai folyamatok hatása a felszíni csapadékmennyiségre	
				óceáni CCN	kontinentális CCN
Feingold – Kreidenweis, 2002	2D Eddy resolving	bin	két kategóriájú bulk	nincs hatás	csökkenés, de növekedhet, ha a kezdeti CCN méret szerinti eloszlás módusza kicsi
Zhang et al. (2006b)	1D időfüggő	bin	bin	növekedés	növekedés
jelenlegi modell	2D kinematikai	bin	bin	nincs hatás	csökkenés a kezdeti CCN méret szerinti eloszlástól függetlenül

2.4. Érzékenységi vizsgálatok

2.4.1. Az ammónia légköri keverési arányának hatása a szulfátképződésre

Megvizsgáltuk, hogy az NH_3 gáz légköri koncentrációjának változása milyen hatással lesz az oxidációs folyamatokra és így a képződött ammónium-szulfát mennyiségére. Két, a tiszta és a szennyezett légkörre jellemző részecske koncentráció esetén vizsgáltuk meg, hogy a légköri NH_3 keverési arányának változása (0,1 ppbv és 1,0 ppbv) hogyan befolyásolja a szulfátképződést, feltéve, hogy a többi gáz keverési aránya változatlan maradt (lásd 6. táblázat). A 35. ábrán a vízcseppek átlagos pH-jának magasság szerinti változása látható a feláramlási tartományban (baloldali oszlop) és a leáramlási tartományban (jobb oldali oszlop). A folytonos és szaggatott vonalak a nagyobb és a kisebb légköri NH_3 koncentrációhoz tartozó pH értékek vertikális profilját mutatják három különböző időpontban. A pH-t csak azon rácspontokra határoztuk meg, ahol a víz keverési aránya nagyobb volt, mint $10^{-4} \text{ kg kg}^{-1}$.

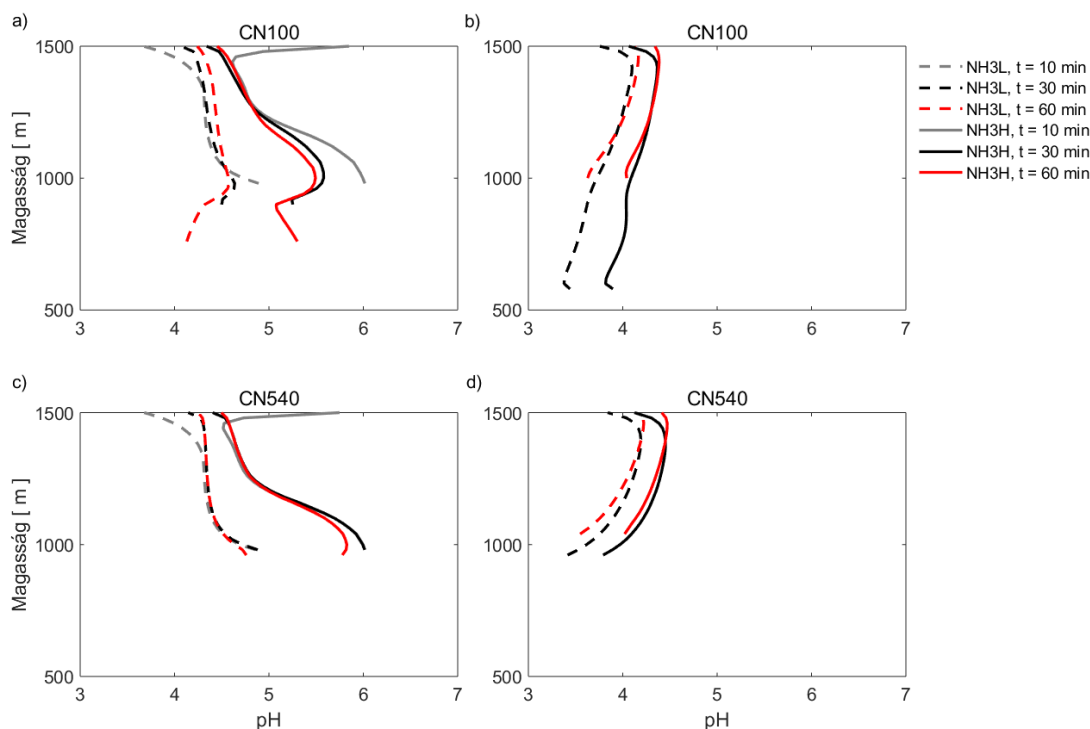
(i) Alacsony NH_3 keverési arány esetén (NH_3L) a felhőalagnál megfigyelhető pH érték és a vertikális profil nem függ a vízcseppek koncentrációjától. A magasság növekedésével csökken a pH, amely a cseppek által abszorbeált savas jellegű gázok és a képződött szulfát egyre nagyobb mennyiségével magyarázható. A leáramlásban minden esetben csökken a pH a magasság csökkenésével, ami a párolgás következtében kialakuló egyre töményebb oldat, és az ammónia gáz fokozódó deszorpciójával (lásd 16. ábra) magyarázható²⁹.

²⁹ Ebben az esetben az ammónia deszorpciója a térfogatcsökkenés következménye. Az ammónia deszorpciója pedig közvetve hozzájárul a pH érték csökkenéséhez.

(ii) A magasabb NH_3 koncentráció esetén (NH_3H) a vízcseppek pH-ja – mint az várható – nagyobb, mint az NH_3L esetekben. Ebben az esetben azonban a felhőalaptól felfelé haladva, a feláramlási csatornában a pH értékek gyorsabban csökkennek a magassággal. Ennek az az oka, hogy a magasabb pH érték esetén több savas jellegű gáz tud elnyelődni, és több szulfát is képződik. A leáramlási csatornában az NH_3L esethez hasonló profil figyelhető meg, azzal a különbséggel, hogy a nagyobb mennyiségben elnyelt NH_3 -nak köszönhetően a vízcseppek pH-ja kb. 0,5-el nagyobb. Az alacsony pH értékek miatt (mindkét esetben kisebb, mint 4,5) az ammónia kevésbé deszorbeálódik és oldatban marad,³⁰ majd a víz elpárolgását követően a vízcseppben található szulfáttal ammónium-szulfátot alkot.

(iii) A pH vertikális profilja nem csak a gázok koncentrációjától, hanem a vízcseppek koncentrációjától is függ. Ugyanis a kisebb vízcseppek egyrészt hatékonyabban abszorbeálnak (nagyobb felszín-tömeg arány), másrészt a kisebb határsebességük révén nem tudnak kiesni a felhőből (a feláramlási sebesség meghaladja az esési sebességet). Emiatt a CN540 esetben a pH profil jóval előbb eléri a stacionárius állapotot, mivel ebben az esetben nem esnek lefelé a felhő magasabb tartományaiból vízcseppek, amelyek a bennük képződött savasan disszociáló vegyületeknek köszönhetően csökkentenék a pH-t. A CN100 esetben a felhőalap alatti csökkenést a felhőből kieső nagyobb vízcseppek okozzák. Ezek a vízcseppek már jelentősebb időt töltöttek a felhőben, és ezért nagyobb mennyiségben képződött bennük szulfát. Nagyobb NH_3 tartalom esetén ezt a csökkenést kompenzálja a vízcseppek által a felhőalap alatt elnyelt NH_3 , kisebb NH_3 koncentráció esetén a párolgó vízcsepp pH-ja tovább csökken. A leáramlási tartományban, mindkét esetben nagyon kicsi a vízcseppek koncentrációja a párolgás miatt. A CN100 esetben a nagyobb átlagos cseppméret miatt néhány vízcsepp a 30. percre megközelíti a földfelszínt, de még a felszínre hullás előtt elpárolognak. A leáramlási csatornában lefelé hulló vízcseppek pH-ja folyamatosan csökken.

³⁰ Ez az eset akkor kap szerepet, amikor a vízcsepp mérete nem csökken, az oldat telítetlen az ammóniára nézve, így alacsonyabb pH értékek mellett az ammónia abszorpciója kedvezményezett.

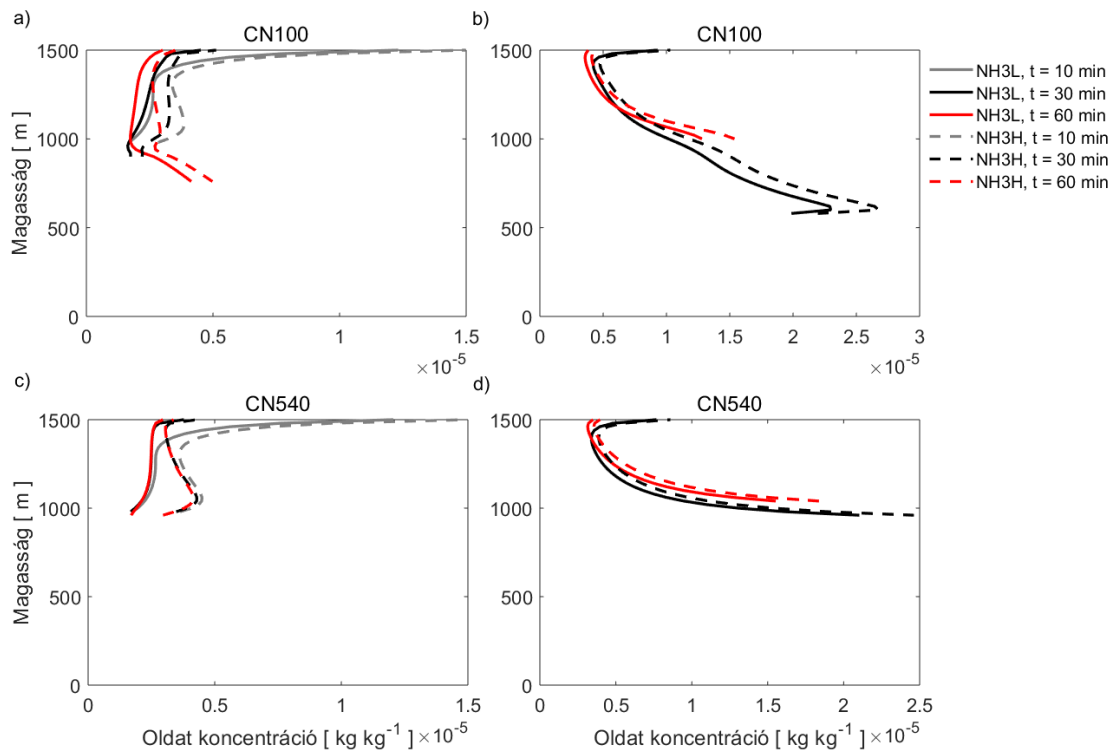


35. ábra. A pH magasság szerinti változása. A baloldali oszlopban (a, c) a feláramlásban ($x = 380$ m), a jobboldali oszlopban (b, d) a leáramlásban ($x = 900$ m) lévő vízcseppek átlagos pH értékeinek időbeli változása követhető nyomon. A felső sorban a CN100-NH3L és CN100-NH3H, az alsó sorban a CN540-NH3L és CN540-NH3H esetekre ábrázolt értékek láthatók a 10., 30. és 60. percben.

A 36. ábrán az S(VI) folyadékfázisbeli koncentrációja látható a magasság függvényében a fel- és leáramlási csatornában. Az S(VI) térbeli és időbeli változására a következő megállapítások tehetők:

- A CN100-NH3L esethez képest az NH3H esetben a feláramlásban a legnagyobb különbség a 10. percben van, mivel a megnövekedett pH érték kedvez az SO_2 nagyobb mértékű abszorpciójának, majd az S(VI) keletkezésének. A különbség a felhőtető felé haladva csökken, mivel az NH_3 kis mennyisége következtében nem képes kompenzálni az S(VI) okozta pH csökkenést. A leáramlásban a két eset között kisebb a különbség, azonban az S(VI) koncentráció nagyobb az NH3H esetében.

- A CN540-NH3L esethez képest az NH3H esetben a feláramlásban az eltérés közel állandó minden időpillanatban. Ez azt mutatja, hogy a cseppek kisebb térfogatuk miatt telítettek lesznek. A leáramlásban is kisebb különbség mutatkozik az NH3L és NH3H között, mint a CN100 esetekben. Ez a kisebb cseppek nagyobb mértékű párolgásával és töményedésével áll összefüggésben.



36. ábra. A képződött S(VI) keverési aránya [kg kg⁻¹] a folyadékfázisban a feláramlásban (a, c, , x = 380 m) és leáramlásban (b, d,, x = 900 m) a CN100 (felső sor) és CN540 (alsó sor) esetekben. Az értékek a 10⁻⁴ kg kg⁻¹ feletti víz keverési arány esetén ábrázoltak. A folytonos vonalak az NH3L, a szaggatott vonalak az NH3H eseteket jelölik a 10., 30. és 60. percben.

VI. Az eredmények összefoglalása

i. A vízcseppek pH értékét meghatározza a méret és az oldott anyagok mennyisége. Az abszorpció kezdeti fázisában az NH_3 abszorpciója dominál. Ez független a cseppmérettől. A hígulás további fázisaiban először a megnövekedett pH érték következtében a SO_2 abszorpciója nő meg, valamint a mérettől függ az oldott anyagok koncentrációjának időbeli felfutása. Míg a kisebb cseppek ($r=10 \mu\text{m}$) gyorsan telítettek válnak, addig a sugár növekedésével a cseppek egyre később érik el a telítési értékek az oldott anyagokra nézve. A legnagyobb cseppek ($r=500 \mu\text{m}$) a vizsgált környezeti feltételek mellett telítetlenek maradnak. Az NH_3 hiánya leállítja az abszorpció folyamatot. A SO_2 mennyiségbeli többlete az NH_3 -hoz képest csökkenti a pH értéket, a savasabb környezet viszont az NH_3 abszorpciójának kedvez.

ii. Az oxidáció folyamata módosítja a cseppek pH értékét és így az abszorbeálódó gázok mennyiségét. Három jellemző cseppméret kategóriára osztható a hatás időbeli lefutása: (a) $10 \mu\text{m}$ -es csepp, (b) 50 és $100 \mu\text{m}$ -es csepp, (c) $500 \mu\text{m}$ -es csepp. Az (a) esetben a csepp gyorsan telítetté válik, majd a (b) esetben a méret növekedésével a telítési érték elérése időben egyre később következik be. A (c) esetben a csepp alultelített marad az oldott anyagokra nézve, így a folyamatos abszorpció következtében a gázfázisbeli koncentrációk határozzák meg az oldott anyagok mennyiségét, a csepp mérete nem korlátozza ezt. Ebből az következik, hogy az a gyakran alkalmazott közelítés miszerint az oldott gázok koncentrációját a Henry-törvény alapján határozzák meg túlbecsli az elnyelt gázok mennyiségét. Ezt a megállapítást a modellben vizsgált gázok és száraz aeroszolok részecske összetétel mellett helytállónak találtuk.

iii. Az abszorpció és oxidáció együttes leírásánál a $10 \mu\text{m}$ -es cseppméretre $0,001 \text{ s}$, az 50 és $100 \mu\text{m}$ -esre $0,01 \text{ s}$, az $500 \mu\text{m}$ -es cseppekre pedig $0,1 \text{ s}$ időlépés használata javasolt. Ennél nagyobb időlépés használatakor a megoldás instabillá vált, vagy az O_3 okozta oxidáció sebessége felülbecsült lett.

iv. A száraz aeroszol részecskék kezdeti koncentrációja meghatározza a felhőben kialakuló vízcseppek koncentrációját és méret szerinti eloszlását. Ezek a jellemzők befolyásolják a felhőkben lejátszódó fizikai és kémiai folyamatokat, így a felhő struktúráját, a felszínre lehulló csapadék és az abszorbeált gázok mennyiségét. Minél magasabb a kezdeti részecske koncentráció, annál magasabb a pH érték a felhőalagnál.

Ez döntően annak köszönhető, hogy a magas részecske koncentráció (kisebb átlagos vízcsepp méret) esetén az abszorbeált NH_3 koncentrációja kezdetben gyorsabban nő, mint a többi gáz esetében. Ennek következtében a kondenzációs magvakat nagy koncentrációban tartalmazó légkörben a felhőalap felett – a magasabb pH hatására – növekszik az elnyelt SO_2 mennyisége, ami végül nagyobb mennyiségű szulfát kialakulásához vezet. Ennek eredménye a pH gyors csökkenése a felhőalap felett. A leghatékonyabb szulfátképződés tehát a kondenzációs magvak- és az NH_3 koncentrációjának együttes növekedésének eredménye. A cseppek elpárolgása után a képződött szulfátió és ammóniumion tömege hozzáadódik ahhoz a részecske tömeghez, amin a vízcsepp kialakult. Ennek eredményeként módosul a kondenzációs magvak méret szerinti eloszlása, és ezen keresztül a rajtuk újonnan kialakuló vízcseppek méret szerinti eloszlása. Mivel a felhőből kihulló csapadék mennyisége függ a vízcseppek méret szerinti eloszlásától, a vízcseppekben lejátszódó szulfátképződés hatással lehet a felszínre hulló csapadék mennyiségére. Amennyiben a kezdeti részecske koncentráció 250 vagy 540 cm^{-3} , a felszínre hullott csapadék mennyisége 2%-al, illetve 11%-al csökkent a vízcseppekben lejátszódó kémiai folyamatok következtében. Ennél alacsonyabb részecske koncentráció esetén ez a hatás elhanyagolható volt.

VII. A kutatás további irányai

A bin mikrofizikai séma az aeroszol részecskék méreteloszlás változásának leírására alkalmazható pontos módszer. Hátránya azonban, hogy jelentősen megnöveli a számítási kapacitást. Az eredmények továbbá azt mutatják, hogy a vízcseppben lejátszódó kémiai folyamatok cseppmérettől függő változásának figyelembe vétele nagyban befolyásolja az eredményeket. Az ismertetett számítási módszer segítségével lehetővé válik további gázok, pl. a HNO_3 , illetve számos szerves komponens (pl. alkoholok, aldehidek, karbonsavak) abszorpciójának és pH módosító hatásának figyelembe vétele. A kutatás további fázisaiban a szerves komponensek hatásának vizsgálatát a bokszt modellben, a szerves komponensek számának bővítését a már háromdimenziós ún. LES (Large Eddy Simulation) modellben végzem el. További kutatás szükséges az aeroszol részecskék regenerációjának pontos leírására.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm a Földtudományok Doktori Iskola támogatását a kutatás elkészítéséhez, a szakmai konferenciákon és rendezvényeken való részvételem biztosítását.

Hálásan köszönöm témavezetőmnek, Dr. Geresdi Istvánnak a sok éves szakmai támogatást és a tudásom gyarapításához nyújtott folyamatos segítséget, lehetőségeket.

Köszönöm az előopponensi véleményeket Dr. Horváth Lászlónak és Dr. Molnár Ágnesnek, amellyel hozzájárultak az értekezés javításához.

Köszönöm kollégáimnak, Dr. Sarkadi Noéminek a modellezéssel kapcsolatos szakmai ismeretei megosztását és támogatását. Köszönöm Dr. Kiss Ibolyának, hogy konzultációink során megerősített a témát érintő kémiai összefüggésekben.

Köszönöm továbbá minden (külföldi és hazai) kollégának, akik az évek során bármilyen formában is hozzájárultak tudásom bővítéséhez, így a disszertációm elkészítéséhez. Ki szeretném emelni a mainzi Johannes Gutenberg Egyetem szélcsatorna laboratórium munkatársainak (S. K. Mitra, Szakáll Miklós, Alexander Jost) segítségét, akik az ott eltöltött szakmai gyakorlatom során számos hasznos szakmai tanáccsal láttak el.

Végül, de nem utolsósorban hálásan köszönöm a családom, barátaim támogatását, akik az évek során töretlenül támogattak a munka elkészültében.

Irodalomjegyzék

ALTSHULLER, A. P. 1987: Potential contribution of sulfate production in cumulus cloud droplets to ground level particle sulfur concentrations. *Atmospheric Environment*, 21, pp. 1097–1105.

BABOOLAL, L. B. – PRUPPACHER, H. R. – TOPALIAN, J. H. 1980: A sensitivity study of a theoretical model of SO₂ scavenging by water drops in air. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 38, pp. 856–870.

BAKLANOV, A. – SCHLÜNZEN, K. – SUPPAN, P. – BALDASANO, J. – BRUNNER, D. – AKSOYOGLU, S. – CARMICHAEL, G. – DOUROS, J. – FLEMMING, J. – FORKEL, R. – GALMARINI, S. – GAUSS, M. – GRELL, G. – HIRTL, M. – JOFFRE, S. – JORBA, O. – KAAS, E. – KAASIK, M. – KALLOS, G. – KONG, X. – KORSHOLM, U. – KURGANSKIY, A. – KUSHTA, J. – LOHMANN, U. – MAHURA, A. – MANDERS-GROOT, A. – MAURIZI, A. – MOUSSIOPOULOS, N. – RAO, S. T. – SAVAGE, N. – SEIGNEUR, C. – SOKHI, R. S. – SOLAZZO, E. – SOLOMOS, S. – SØRENSEN, B. – TSEGAS, G. – VIGNATI, E. – VOGEL, B. – ZHANG, Y. 2014: Online coupled regional meteorology chemistry models in Europe: current status and prospects. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, pp. 317–398.

BEILKE, S. – GEORGI, H. W. 1968: Investigation on the incorporation of sulfur dioxide into fog and raindrops. *Tellus*, 20, pp. 435–441.

BOZÓ L. – MÉSZÁROS E. 2015: *A légtüneteménytantól a káoszelméletig*. Magyar meteorológiai bibliográfia. Országos Meteorológiai Szolgálat, Budapest.

BRINK, H. M. TEN – SCHWARTZ, S. E. – DAUM, P. H. 1987: Efficient scavenging of aerosol sulfate by liquid-water clouds. *Atmospheric Environment*, 21, pp. 2035–2052.

BUDYKO, M. I. 1969: The effect of solar radiation variations on the climate of the Earth. *Tellus*, 21, p. 611.

CADLE, R. D. – ROBBINS, R. C. 1960: *Kinetics of atmospheric chemical reactions involving aerosols*. Discuss. Faraday Soc., 30, p. 155.

CHEN, Y.-C. – XUE, L. – LEBO, Z. J. – WANG, H. – RASMUSSEN, R. M. – SEINFELD, J. H. 2011: A comprehensive numerical study of aerosol-cloud-precipitation interactions in marine stratocumulus. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, pp. 9749–9769.

DAUM, P.H. – KELLY, T. J. – SCHWARTZ, S. E. – NEWMAN, L. 1984: Measurements of the chemical composition of stratiform clouds. *Atmospheric Environment*, 18, pp. 2671–2684.

EASTER, R. C. – HOBBS, P. V. 1974: The formation of sulfates and the enhancement of cloud condensation nuclei in clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 31, pp. 1586–1594.

ERICKSON, R. E. – YATES, L. M. – CLARK, R. L. – MCEWEN, D. 1977: The reaction of sulfur dioxide with ozone in water and its possible atmospheric significance. *Atmospheric Environment*, 11, pp. 813–817.

FEINGOLD, G. – KREIDENWEIS, S. M. – Y. ZHANG 1998: Stratocumulus processing of gases and cloud condensation nuclei. 1. Trajectory Ensemble Model. *Journal Of Geophysical Research*, 103, pp. 19,527–19,542.

FEINGOLD, G. – KREIDENWEIS, S. M. 2002: Cloud processing of aerosol as modeled by a large eddy simulation with coupled microphysics and aqueous chemistry. *Journal Of Geophysical Research*, 107, 4687.

FLOSSMANN, A. I. – PRUPPACHER, H. R. – TOPALIAN, J. H. 1987: A theoretical study of the wet removal of atmospheric pollutants. Part II: The uptake and redistribution of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ particles and SO_2 gas simultaneously scavenged by growing cloud drops. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 44, pp. 2912–2923.

FLOSSMANN, A. I. 1998: Clouds and pollution. *Pure&Appl. Chem.*, 70, pp. 1345–1352.

FUNG, C. S. – MISRA, P. K. – BLOXAM, R. – WONG, S. 1991: A numerical experiment on the relative importance of H₂O₂ and O₃ in aqueous conversion of SO₂ to SO₄²⁻. *Atmospheric Environment*, 25A, pp. 411–423.

GERESDI I. 2004: *Felhőfizika*. Dialog Campus Kiadó, Budapest-Pécs, 272 p.

GERESDI, I. – MÉSZÁROS, E. – MOLNÁR, A. 2006: The effect of chemical composition and size distribution of aerosol particles on droplet formation and albedo of stratocumulus clouds. *Atmospheric Environment*, 40, pp. 1845–1855.

GERESDI, I. – RASMUSSEN, R. M. 2005: Freezing drizzle formation in stably stratified layer clouds: part II. The role of giant nuclei and aerosol particle size distribution and solubility, *J. Atmos. Sci.*, 62, pp. 2037–2057.

GRABOWSKI, W. W. 1998: Toward cloud resolving modeling of large-scale tropical circulations: A simple cloud microphysics parameterization, *J. Atmos. Sci.*, 55, pp. 3283–3298.

GURCIULLO, C. S. – PANDIS, S. N. 1997: Effect of composition variations in cloud droplet populations on aqueous-phase chemistry. *Journal Of Geophysical Research*, 102, pp. 9375–9385.

HANNEMANN, A. 1995: Eine experimentelle und theoretische Untersuchung zur gekoppelten Aufnahme von NH₃, CO₂ und SO₂ in Wassertropfen. Dissertation. Universität Mainz.

HANNEMANN, A. U. – MITRA, S. K. – PRUPPACHER, H. R. 1995: On the scavenging of gaseous nitrogen compounds by large and small rain drops I. A Wind tunnel and theoretical study of the uptake and desorption of NH₃ in the presence of CO₂. *J. Atmos. Chem.*, 21, pp. 293–307.

HANNEMANN, A. U. – MITRA, S. K. – PRUPPACHER, H. R. 1996: On the scavenging of gaseous nitrogen compounds by large and small rain drops: II. Wind tunnel and theoretical studies of the simultaneous uptake of NH_3 , SO_2 and CO_2 by water drops. *J. Atmos. Chem.*, 24, pp. 271–284.

HASZPRA, L. 1985: On the density and placement of the Hungarian precipitation chemistry network. *Időjárás*, 89, pp. 1–8.

HEGG, D. A. – HOBBS, P. V. 1979: The homogeneous oxidation of sulfur dioxide in cloud droplets. *Atmospheric Environment*, 13, pp. 981–987.

HEGG, D. A. – HOBBS, P. V. – RADKE, L. F. 1980: "A Preliminary Study of Cloud Chemistry." *Proceedings of the 8th International Conference on Cloud Physics*, Clermont-Ferrand, France, 15–19 July 1980, 1, pp. 7–10.

HEGG, D. A. – HOBBS, P. V. 1981: Cloud water chemistry and chemical production of sulfates in clouds. *Atmos. Environ.*, 15, pp. 1597–1604.

HEGG, D. A. – HOBBS, P. V. 1982: Measurements of sulfate production in natural clouds. *Atmos. Environ.*, 16, pp. 2663–2668.

HEGG, D. A. – HOBBS, P. V. 1986: Sulfate and nitrate chemistry in cumuliform clouds. *Atmospheric Environment*, 20, pp. 901–909.

HEGG, D. A. – LARSON, T. V. 1990: The effects of microphysical parameterization on model predictions of sulfate production in clouds. *Tellus*, 42B, pp. 272–284.

HOFFMANN, M. R. 1986: On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone. *Atmospheric Environment*, 20, pp. 1145–1154.

HOFFMANN, M. R. – CALVERT, J. G. 1985: Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models. 2, The Aqueous-Phase Chemistry. EPA/600/3-85/017, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

HORVÁTH, L. – MÉSZÁROS, E. 1978: Determination of the kinetic parameters of sulfur-dioxide - sulfate conversion on the basis of atmospheric measurements. *Időjárás*, 82, pp. 58–62.

HORVÁTH L. 1977: A légköri kén-dioxid szulfáttá alakulásának mechanizmusa és kinetikája. *Időjárás*, 81, pp. 280–287.

HORVÁTH L. 1981: A csapadékvíz kémiai összetétele Magyarországon. *Időjárás* 85, pp. 201–212.

HOYLE, C. R. – FUCHS, C. – JÄRVINEN, E. – SAATHOFF, H. – DIAS, A. – EL HADDAD, I. – GYSEL, M. – COBURN, S. C. – TRÖSTL, J. – BERNHAMMER, A. – K. – BIANCHI, F. – BREITENLECHNER, M. – CORBIN, J. C. – CRAVEN, J. – DONAHUE, N. M. – DUPLISSY, J. – EHRHART, S. – FREGE, C. – GORDON, H. – HÖPPEL, N. – HEINRITZI, M. – KRISTENSEN, T. B. – MOLteni, U. – NICHMAN, L. – PINTERICH, T. – PRÉVÔT, A. S. H. – SIMON, M. – SLOWIK, J. G. – STEINER, G. – TOMÉ, A. – VOGEL, A. L. – VOLKAMER, R. – WAGNER, A. C. – WAGNER, R. – WEXLER, A. S. – WILLIAMSON, C. – WINKLER, P. M. – YAN, C. – AMORIM, A. – DOMMEN, J. – CURTIUS, J. – GALLAGHER, M. W. – FLAGAN, R. C. – HANSEL, A. – KIRKBY, J. – KULMALA, M. – MÖHLER, O. – STRATMANN, F. – WORSNOP, D. R. – BALTENSPERGER, U. 2016: Aqueous phase oxidation of sulphur dioxide by ozone in cloud droplets. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, pp. 1693–1712.

HUNG, H. M. – HOFFMANN, M. R. 2015: Oxidation of Gas-Phase SO₂ on the Surfaces of Acidic Microdroplets: Implications for Sulfate and Sulfate Radical Anion Formation in the Atmospheric Liquid Phase. *Environ. Sci. Technol.*, 49, pp. 13768–13776.

IRIBARNE, J. V. – CHO, H. R. 1989: Models of cloud chemistry. *Tellus*, 41B, pp. 2–23.

JUNGE, C. E. 1963: *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic Press, New York.

KREIDENWEIS, S. M. – WALCEK, C. J. – FEINGOLD, G. – GONG, W. – JACOBSON, M. Z. – KIM, C. – H. – LIU, X. – PENNER, J. E. – NENES, A. – SEINFELD, J. H. 2003: Modification of aerosol mass and size distribution due to aqueous-phase SO₂ oxidation in clouds: Comparisons of several models. *Journal Of Geophysical Research*, 108, 4213.

KREIDENWEIS, S. M. – ZHANG, Y. – TAYLOR, G. R. 1997: The effects of clouds on aerosol and chemical species production and distribution. 2. Chemistry Model Description And Sensitivity Analysis. *Journal Of Geophysical Research*, 102, pp. 23,867–23,882.

KRONIG, R. – BRINK, J. C. 1950: On the theory of the extraction from falling drops. *J. Appl. Sci. Res.*, A2, pp. 142–154.

KRONIG, R. – VANDERVEEN, B. – IJZERMAN, P. 1951: On the theory of extraction from falling droplets. II. *J. Appl. Sci. Res.*, A3, pp. 103–110.

LEBO, Z. J. – SEINFELD, J. H. 2011: A continuous spectral aerosol-droplet microphysics model. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, pp. 12297–12316.

LECLAIR, B. P. – HAMIELEC, A. E. – PRUPPACHER, H. R. – HALL, W. D. 1972: A theoretical and experimental study of the internal circulation in water drops falling at terminal velocity in air. *Journal of the atmospheric sciences*, 29, pp. 728-740.

LEE, I. –Y. 1986: Numerical simulation of chemical and physical properties of cumulus clouds. *Atmospheric Environment*, 20, pp. 767–771.

MAAHS, H. G. 1983: Measurements of the oxidation rate of sulfur(IV) by ozone in aqueous solution and their relevance to SO₂ conversion in nonurban tropospheric clouds. *Atmospheric Environment*, 17, pp. 341–345.

MCARDLE, J. V. – HOFFMANN, M. R. 1983: Kinetics and mechanism of the oxidation of aquated sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH. *J. Phys. Chem.*, 87, pp. 5425–5429.

MÉSZÁROS, E. 1971: The size distribution of water soluble particles in the atmosphere. *Időjárás*, 75, pp. 308–314.

MÉSZÁROS E. 1976: A kén körforgalma a légkörben. *Időjárás*, 80, pp. 42–47.

MÉSZÁROS, E. – MOORE, D. J. – LODGE, J. P. 1977: Sulfur dioxide – sulfate relationships in Budapest. *Atmospheric Environment*, 11, pp. 345–349.

MÉSZÁROS E. – SAS É. – MÉSZÁROS Á. 1974: Felhőcseppek kondenzációs növekedése ammónium-szulfát magvakon. *Időjárás*, 78, pp. 333–341.

MÉSZÁROS, E. – VÁRHELYI, G. 1975: On the concentration, size distribution and residence time of sulfate particles in the lower troposphere. *Időjárás*, 79, pp. 267–273.

MITRA, S. K. – BRINKMANN, J. – PRUPPACHER, H. R. 1992a: A wind tunnel study on the drop to particle conversion. *J. Aerosol Sci.*, 23, pp. 245–256.

MITRA, S. K. – WALTROP, A. – HANNEMANN, A. – FLOSSMANN, A. – PRUPPACHER, H. R. 1992b: A wind tunnel and theoretical investigation to test various theories for the absorption of SO₂ by drops of pure water and water drops containing H₂O₂ and (NH₄)₂SO₄. In: Schwartz, S.E. and Slinn, W.G.N. (eds.), *Precipitation Scavenging and Atmosphere – Surface Exchange*, 1, Hemisphere Publishing, Washington, DC, pp. 123–141.

MITRA, S. K. – HANNEMANN, A. U. 1993: On the scavenging of SO₂ by large and small rain drops: V. A wind tunnel and theoretical study of the desorption of SO₂ from water drops containing S(IV). *J. Atmos. Chem.*, 16, pp. 201–218.

MÖLLER, D. – ACKER, K. – WIEPRECHT, W. 1996: A relationship between liquid water content and chemical composition in clouds. *Atmospheric Research*, 41, pp. 321–335.

OVCHINNIKOV, M. – EASTER, R. C. 2010: Modeling aerosol growth by aqueous chemistry in a nonprecipitating stratiform cloud. *Journal Of Geophysical Research*, 115, D14210.

PENKETT, S. A. – JONES, B. M. R. – BRICE, K. A. – EGGLETON, A. E. J. 1979: The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmospheric Environment*, 13, pp. 123–137.

PRUPPACHER, H. R. – KLETT, J. D. 1977: Microphysics of clouds and precipitation. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/Boston/London, p. 954.

SALMA, I. – OCSKAY, R. – RAES, N. – MAENHAUT, W. 2005: Fine structure of mass size distributions in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 39, pp. 5363–5374.

SALMA, I. 2006: A légköri aeroszol szerepe a globális éghajlatváltozásban. *Magyar Tudomány* 2006/2, pp. 205-211.

SALMA, I. – VARGA, V. – NÉMETH, Z. 2017: Quantification of an atmospheric nucleation and growth process as a single source of aerosol particles in a city. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, pp. 15007–15017.

SARKADI, N. – GERESDI, I. – THOMPSON, G. 2016: Numerical simulation of precipitation formation in the case orographically induced convective cloud: Comparison of the results of bin and bulk microphysical schemes. *Atmospheric Research*, 180, pp. 241–261.

SAXENA, P. – SEIGNEUR, C. 1987: On the oxidation of SO₂ to sulfate in atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 21, pp. 807–812.

SAXENA, V. K. – GROVENSTEIN, J. D. 1994: The role of clouds in the enhancement of cloud condensation nuclei concentrations. *Atmospheric Research*, 31, pp. 71–89.

SCHMELLER, G. – GERESDI, I. 2017: Numerical simulation of sulphate formation in water drops. Results of a box experiment. *Időjárás*, 121, pp. 1–28.

SCHMELLER, G. – GERESDI, I. 2019: Study of interaction between cloud microphysics and chemistry using coupled bin microphysics and bin aqueous chemistry scheme. *Atmospheric Environment*, 198, pp. 366–380.

SCHMELLER G. – SARKADI N. 2018: A részletes mikrofizikai séma alkalmazása a csapadékkémiai folyamatok modellezésében. *Légkör*, 63, pp. 4–7.

SCHWARTZ, S. E. 1982: Gas-aqueous reactions of sulphur and nitrogen oxides in liquid-water clouds, in: Calvert, J. G. (szerk.): Acid Precipitation: SO₂, NO₃⁻ and NO₂ Oxidation Mechanisms. Atmospheric Considerations. Ann Arbor Science Publishers, Woburn, MA.

SCHWARTZ, S. E. – DAUM, P. H. 1988: *Sulfur dioxide-hydrogen peroxide relationships in clean air, clouds, and precipitation*. United States.

SCOTT, B. C. – LAULAINEN, N. S. 1978: On the concentration of sulfate in precipitation. *Journal of Applied Meteorology*, 18, pp. 138–147.

SEIGNEUR, C. – SAXENA, P. 1988: A theoretical investigation of sulfate formation in clouds. *Atmospheric Environment*, 22, pp. 101–115.

SEINFELD, J. H. – PANDIS, S. N. 2006: *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

SMOLARKIEWICZ, P. K. 1984: A fully multidimensional positive definite advection transport algorithm with small implicit diffusion. *J. Comp. Pys.*, 54, pp. 325–362.

TERRAGLIO, F. P. – MANGANELLI, R. M. 1967: The absorption of atmospheric sulfur dioxide by water solutions. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 17, pp. 403–406.

TWOHY, C. H. – AUSTIN, P. H. – CHARLSON, R. J. 1989: Chemical consequences of the initial diffusional growth of cloud droplets: A clean marine case. *Tellus*, 41b, pp. 51–60.

TWOMEY, S. – MCMASTER, K. N. 1955: The production of condensation nuclei by crystallizing salt particles. *Tellus*, 7, pp. 458–461.

TWOMEY, S. 1974: Pollution and planetary albedo. *Atmospheric Environment*, 8, pp. 1251–1256.

TWOMEY, S. A. 1977: *Atmospheric Aerosols*. Elsevier, Amsterdam.

VAN DEN HEUVEL, A. P. – MASON, B. J. 1963: The formation of ammonium sulfate in water droplets exposed to gaseous sulfur dioxide and ammonia. Q. Jl R. met. Soc., 89, pp. 271–275.

VÁRHELYI G. 1975: A kén-dioxid abszorpciója és oxidációja felhő- és ködcseppekben. Időjárás, 79, pp. 360–365.

VÁRHELYI, G. 1977: Wet removal of tropospheric sulfur compounds. Időjárás, 81, pp. 85–93.

WALCEK, C. J. – PRUPPACHER, H. R. – TOPALIAN, J. H. – MITRA, S. K. 1984: On the scavenging of SO₂ by cloud and raindrops. II: An experimental study of SO₂ absorption and desorption for water drops in air, J. Atmos. Chem., 1, pp. 291–306.

WALCEK, C. – WANG, P. K. – TOPALIAN, J. H. – MITRA, S. K. – PRUPPACHER, H. R. 1984: An experimental test of a theoretical model to determine the rate at which freely falling water drops scavenge SO₂ in air. Journal of the Atmospheric Sciences, 38, pp. 871–876.

WALCEK, C.J. – PRUPPACHER, H. R. 1984: On the scavenging of SO₂ by cloud and rain drops. I: a theoretical study of SO₂ absorption and desorption for water drops in air. J. Atmos. Chem., 1, pp. 269–289.

WALTROP, A. – MITRA, S. K. – FLOSSMANN, A. I. – PRUPPACHER, H. R. 1991: On the scavenging of SO₂ by cloud and rain drops: IV. A wind tunnel and theoretical study on the absorption of SO₂ in the ppb(v) range by water drops containing H₂O₂. J. Atmos. Chem., 12, pp. 1–17.

WANG, C. – CRUTZEN, P. J. 1995: Impact of a simulated severe local storm on the redistribution of sulfur dioxide. Geophys. Res., 100, pp. 11,357–11,367.

WHITBY, K. T. 1977: The physical characteristics of sulfur aerosols. Atmospheric Environment, 12, pp. 135–159.

WILLEKE, K. – WHITBY, K. T. 1975: Atmospheric aerosols: size distribution interpretation. Journal of the Air Pollution Control Association, 25, pp. 529–534.

WOOD, R. 2012: Stratocumulus clouds. *Month. Weath. Rev.*, 140, pp. 2373–2423.

XUE, L. – TELLER, A. – RASMUSSEN, R. – GERESDI, I. – PAN, Z. – LIU, X. 2012: Effects of aerosol solubility and regeneration on mixed-phase orographic clouds and precipitation. *Journal Of The Atmospheric Sciences*, 69, pp. 1994–2010.

Függelék

A pH érték számítása

A gázok folyadékfázisbeli koncentrációja kiszámítható a gáz folyadékfelszín feletti parciális nyomása és a gázra jellemző, hőmérséklettől függő Henry-állandó szorzatával:

$$K_{H_{H_2O_2}} = \frac{[(H_2O_2)_{aq}]}{p_{H_2O_2}} \rightarrow [(H_2O_2)_{aq}] = K_{H_{H_2O_2}} \cdot p_{H_2O_2}$$

$$K_{H_{CO_2}} = \frac{[(CO_2)_{aq}]}{p_{CO_2}} \rightarrow [(CO_2)_{aq}] = K_{H_{CO_2}} \cdot p_{CO_2}$$

$$K_{H_{SO_2}} = \frac{[(SO_2)_{aq}]}{p_{SO_2}} \rightarrow [(SO_2)_{aq}] = K_{H_{SO_2}} \cdot p_{SO_2}$$

$$K_{H_{NH_3}} = \frac{[(NH_3)_{aq}]}{p_{NH_3}} \rightarrow [(NH_3)_{aq}] = K_{H_{NH_3}} \cdot p_{NH_3}$$

A folyadékfázisba kerülve a gázok oldott formába kerülnek. A disszociáció következtében képződő ionok eloszlása pH függő. A disszociációs állandókat a következőképpen írhatjuk fel:

$$K_{1,H_2O_2} = \frac{[H^+] \cdot [HO_2^-]}{[H_2O_{2(aq)}} \rightarrow [HO_2^-] = [H_2O_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]}$$

$$K_{1,CO_2} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_{2(aq)}} \rightarrow [HCO_3^-] = [CO_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]}$$

$$K_{2,CO_2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \rightarrow [CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] \cdot \frac{K_{2,CO_2}}{[H^+]} = [CO_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}$$

$$K_{1,SO_2} = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[SO_{2(aq)}} \rightarrow [HSO_3^-] = [SO_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]}$$

$$K_{2,SO_2} = \frac{[H^+] \cdot [SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} \rightarrow [SO_3^{2-}] = [HSO_3^-] \cdot \frac{K_{2,SO_2}}{[H^+]} = [SO_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}$$

$$K_{1,NH_3} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_{3(aq)}} \rightarrow [NH_4^+] = [NH_{3(aq)}] \cdot \frac{K_{1,NH_3}}{[OH^-]} = [NH_{3(aq)}] \cdot \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w}$$

$$K_{3,SO_2} = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \rightarrow [SO_4^{2-}] = [HSO_4^-] \cdot \frac{K_{3,SO_2}}{[H^+]}$$

Egy adott gáz oldódásával többféle töltésű ion keletkezhet (pl. SO₂, CO₂), a hidrolízis utáni több lépcsős disszociációt követően. Az így keletkezett ionok összege jelenti az adott kiindulási gázból származó ionokat. Ezeket az előbbieken levezetett disszociációs állandókból a következőképpen írhatjuk fel:

$$[H_2O_2]_{sum} = [(H_2O_2)_{aq}] + [HO_2^-]$$

$$[H_2O_2]_{sum} = [(H_2O_2)_{aq}] \cdot \left(1 + \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]} \right) = K_{H_{H_2O_2}} \cdot p_{H_2O_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]} \right) = K_{H_{H_2O_2}}^* \cdot p_{H_2O_2}$$

$$[CO_2]_{sum} = [(CO_2)_{aq}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

$$[CO_2]_{sum} = [(CO_2)_{aq}] \cdot \left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2} \right) = K_{H_{CO_2}} \cdot p_{CO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2} \right) = K_{H_{CO_2}}^* \cdot p_{CO_2}$$

$$[S(IV)] = [(SO_2)_{aq}] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$$

$$[S(IV)] = [(SO_2)_{aq}] \cdot \left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2} \right) = K_{H_{SO_2}} \cdot p_{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2} \right) = K_{H_{SO_2}}^* \cdot p_{SO_2}$$

$$[N(III)] = [(NH_3)_{aq}] + [NH_4^+]$$

$$[N(III)] = [(NH_3)_{aq}] \cdot \left(1 + \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w} \right) = K_{H_{NH_3}} \cdot p_{NH_3} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w} \right) = K_{H_{NH_3}}^* \cdot p_{NH_3}$$

$$[S(VI)] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

A csillaggal jelölt tag az ún. korigált Henry-állandó. Pl. a kén-dioxid esetében a korigált Henry-állandót az alábbi egyenlettel számolhatjuk ki:

$$K_{H_{SO_2}}^* = K_{H_{SO_2}} \left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} K_{2,SO_2}}{[H^+]^2} \right),$$

Az S(VI) formákra nem tudjuk felírni az előbb levezetett módon a folyadékfázisbeli koncentrációk számítását, mivel ezek az S(IV) oxidációjával keletkeznek. Mivel az S(VI) a hidrogén-szulfát- és a szulfátion összegeként adódik, így ebből a disszociációs állandó felhasználásával kifejezhető az egyes ionok koncentrációja:

$$[SO_4^{2-}] = [S(VI)] - [HSO_4^-]$$

$$K_{3,SVI} = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \rightarrow [HSO_4^-] = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{K_{3,SVI}} = \frac{[H^+] \cdot ([S(VI)] - [HSO_4^-])}{K_{3,SVI}}$$

$$[HSO_4^-] \cdot K_{3,SVI} = [H^+] \cdot [S(VI)] - [H^+] \cdot [HSO_4^-] \rightarrow [HSO_4^-] \cdot K_{3,SVI} + [H^+] \cdot [HSO_4^-] = [H^+] \cdot [S(VI)]$$

$$[HSO_4^-] \cdot ([H^+] + K_{3,SVI}) = [H^+] \cdot [S(VI)] \rightarrow [HSO_4^-] = \frac{[H^+] \cdot [S(VI)]}{[H^+] + K_{3,SVI}}$$

$$[HSO_4^-] = [S(VI)] - [SO_4^{2-}]$$

$$K_{3,SO_2} = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \rightarrow [SO_4^{2-}] = \frac{K_{3,SVI} \cdot [HSO_4^-]}{[H^+]} = \frac{K_{3,SVI} \cdot ([S(VI)] - [SO_4^{2-}])}{[H^+]}$$

$$[H^+] \cdot [SO_4^{2-}] = K_{3,SVI} \cdot [S(VI)] - K_{3,SVI} \cdot [SO_4^{2-}] \rightarrow [H^+] \cdot [SO_4^{2-}] + K_{3,SVI} \cdot [SO_4^{2-}] = K_{3,SVI} \cdot [S(VI)]$$

$$[SO_4^{2-}] \cdot ([H^+] + K_{3,SVI}) = K_{3,SVI} \cdot [S(VI)] \rightarrow [SO_4^{2-}] = \frac{K_{3,SVI} \cdot [S(VI)]}{[H^+] + K_{3,SVI}}$$

Az adott ionok móltörtjét az alábbiakban számíthatjuk ki:

$$\frac{[NH_{3(aq)}]}{[N(III)]} = \frac{K_{HNH_3} \cdot p_{NH_3}}{K_{HNH_3}^* \cdot p_{NH_3}} = \frac{K_{HNH_3}}{K_{HNH_3}^*} = \frac{K_{HNH_3}}{K_{HNH_3} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w}\right)} = \left(1 + \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w}\right)^{-1}$$

$$\frac{[NH_4^+]}{[N(III)]} = \frac{[NH_{3(aq)}] \cdot \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w}}{K_{HNH_3} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w}\right) \cdot p_{NH_3}} = \frac{K_{HNH_3} \cdot p_{NH_3} \cdot \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w}}{K_{HNH_3} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w}\right) \cdot p_{NH_3}} = \frac{\frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w}}{\left(1 + \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w}\right)} =$$

$$\frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w} + \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w} \cdot \frac{k_w}{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]} = \frac{K_{1,NH_3} \cdot [H^+]}{k_w} + 1$$

$$\frac{[H_2O_{2(aq)}]}{[H_2O_2]_{sum}} = \frac{K_{H_{H_2O_2}} \cdot p_{H_2O_2}}{K_{H_{H_2O_2}}^* \cdot p_{H_2O_2}} = \frac{K_{H_{H_2O_2}}}{K_{H_{H_2O_2}}^*} = \frac{K_{H_{H_2O_2}}}{K_{H_{H_2O_2}} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]}\right)} = \left(1 + \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]}\right)^{-1}$$

$$\frac{[HO_2^-]}{[H_2O_2]_{sum}} = \frac{[H_2O_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]}}{K_{H_{H_2O_2}}^* \cdot p_{H_2O_2}} = \frac{K_{H_{H_2O_2}} \cdot p_{H_2O_2} \cdot \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]}}{K_{H_{H_2O_2}}^* \cdot p_{H_2O_2}} =$$

$$\frac{K_{H_{H_2O_2}} \cdot \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]}}{K_{H_{H_2O_2}}^*} = \frac{K_{H_{H_2O_2}} \cdot \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]}}{K_{H_{H_2O_2}} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]}\right)} = \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+] \cdot \left(1 + \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]}\right)} = \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]} \cdot \frac{[H^+]}{K_{1,H_2O_2}} = \frac{K_{1,H_2O_2}}{[H^+]} + 1$$

$$\frac{[CO_{2(aq)}]}{[CO_2]_{sum}} = \frac{K_{HCO_2} \cdot pCO_2}{K_{HCO_2}^* \cdot pCO_2} = \frac{K_{HCO_2}}{K_{HCO_2}^*} = \frac{K_{HCO_2}}{K_{HCO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}\right)} = \left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}\right)^{-1}$$

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]_{sum}} = \frac{[CO_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]}}{K_{HCO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}\right) \cdot pCO_2} = \frac{K_{HCO_2} \cdot pCO_2 \cdot \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]}}{K_{HCO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}\right) \cdot pCO_2} =$$

$$\frac{\frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]}}{\left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}\right)} = \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} \cdot \frac{[H^+]}{K_{1,CO_2}} + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} \cdot \frac{[H^+]^2}{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}} = \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + 1 + \frac{[H^+]}{K_{2,CO_2}}$$

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_2]_{sum}} = \frac{[CO_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}}{K_{HCO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}\right) \cdot pCO_2} = \frac{K_{HCO_2} \cdot pCO_2 \cdot \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}}{K_{HCO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}\right) \cdot pCO_2} =$$

$$\frac{\frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}}{\left(1 + \frac{K_{1,CO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2}\right)} = \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2} \cdot \frac{[H^+]}{K_{1,CO_2}} + \frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2} \cdot \frac{[H^+]^2}{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}} =$$

$$\frac{K_{1,CO_2} \cdot K_{2,CO_2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{2,CO_2}}{[H^+]} + 1$$

$$\frac{[SO_{2(aq)}]}{[S(IV)]} = \frac{K_{H_{SO_2}} \cdot p_{SO_2}}{K_{H_{SO_2}}^* \cdot p_{SO_2}} = \frac{K_{H_{SO_2}}}{K_{H_{SO_2}}^*} = \frac{K_{H_{SO_2}}}{K_{H_{SO_2}} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}\right)} = \left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}\right)^{-1}$$

$$\frac{[HSO_3^-]}{[S(IV)]} = \frac{[SO_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]}}{K_{H_{SO_2}} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}\right) \cdot p_{SO_2}} = \frac{K_{H_{SO_2}} \cdot p_{SO_2} \cdot \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]}}{K_{H_{SO_2}} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}\right) \cdot p_{SO_2}} =$$

$$\frac{\frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]}}{\left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}\right)} = \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} \cdot \frac{[H^+]}{K_{1,SO_2}} + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} \cdot \frac{[H^+]^2}{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}} = \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + 1 + \frac{[H^+]}{K_{2,SO_2}}$$

$$\frac{[SO_3^{2-}]}{[S(IV)]} = \frac{[SO_{2(aq)}] \cdot \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}}{K_{H_{SO_2}} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}\right) \cdot p_{SO_2}} = \frac{K_{H_{SO_2}} \cdot p_{SO_2} \cdot \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}}{K_{H_{SO_2}} \cdot \left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}\right) \cdot p_{SO_2}} =$$

$$\frac{\frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}}{\left(1 + \frac{K_{1,SO_2}}{[H^+]} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2}\right)} = \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2} \cdot \frac{[H^+]}{K_{1,SO_2}} + \frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2} \cdot \frac{[H^+]^2}{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}} =$$

$$\frac{K_{1,SO_2} \cdot K_{2,SO_2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{2,SO_2}}{[H^+]} + 1$$

A pH módosításában a disszociációban részt vevő tagok lesznek meghatározóak, amelyek során hidrogénion vagy hidroxidion szabadul fel. A csapadékkémiában a szén-dioxid által meghatározott 5,6-es pH érték tekinthető a kiindulásnak, ehhez képest lesz az oldat savas, vagy bázikus. A pH számításnál figyelembe vett tagok a következőképpen írhatók fel:

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{HO}_2^-] = [\text{H}_2\text{O}_2] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{H}_2\text{O}_2}} \right]^{-1}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = [\text{S(IV)}] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{SO}_2}} + \frac{K_{2,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{S(IV)}] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{2,\text{SO}_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{1,\text{SO}_2} K_{2,\text{SO}_2}} \right]^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_2] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{CO}_2}} + \frac{K_{2,\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{CO}_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{1,\text{CO}_2} K_{2,\text{CO}_2}} \right]^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{S(VI)}] \frac{K_{3,\text{SVI}}}{K_{3,\text{SVI}} + [\text{H}^+]}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = [\text{S(VI)}] \frac{[\text{H}^+]}{K_{3,\text{SVI}} + [\text{H}^+]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{N(III)}] \left[1 + \frac{k_w}{K_{1,\text{NH}_3} [\text{H}^+]} \right]^{-1}$$

A pozitív és negatív töltésű ionokat rendre egy oldalra rendezve felírhatjuk az elektroneutralitás egyenletet:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}_2^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

A fenti tagokat behelyettesítve az elektroneutralitás egyenletbe:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] = & \frac{k_w}{[\text{H}^+]} + [\text{S(IV)}] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{SO}_2}} + \frac{K_{2,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1} + 2[\text{S(IV)}] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{2,\text{SO}_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{1,\text{SO}_2} K_{2,\text{SO}_2}} \right]^{-1} + \\
 & [\text{CO}_2] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{CO}_2}} + \frac{K_{2,\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1} + 2[\text{CO}_2] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{CO}_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{1,\text{CO}_2} K_{2,\text{CO}_2}} \right]^{-1} + \\
 & [\text{H}_2\text{O}_2] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{H}_2\text{O}_2}} \right]^{-1} - [\text{N(III)}] \left[1 + \frac{k_w}{K_{1,\text{NH}_3} [\text{H}^+]} \right]^{-1} \\
 & + [\text{S(VI)}] \frac{[\text{H}^+]}{K_{3,\text{S(VI)}} + [\text{H}^+]} + 2[\text{S(VI)}] \frac{K_{3,\text{S(VI)}}}{K_{3,\text{S(VI)}} + [\text{H}^+]}
 \end{aligned}$$

Ezt az egyenletet olyan formában egyszerűsíthetjük, ha az S(IV) és a CO₂ második tagjait megszorozzuk (számlálót és nevezőt is) K₂/[H⁺]-al:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] = & \frac{k_w}{[\text{H}^+]} + [\text{S(IV)}] \left(1 + 2 \frac{K_{2,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \right) \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{SO}_2}} + \frac{K_{2,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1} + [\text{CO}_2] \left(1 + 2 \frac{K_{2,\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \right) \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{CO}_2}} + \frac{K_{2,\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1} + \\
 & [\text{H}_2\text{O}_2] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{H}_2\text{O}_2}} \right]^{-1} - [\text{N(III)}] [\text{H}^+] \left[[\text{H}^+] + \frac{k_w}{K_{1,\text{NH}_3}} \right]^{-1} + [\text{S(VI)}] \frac{\left(1 + 2 \frac{K_{3,\text{S(VI)}}}{[\text{H}^+]} \right)}{1 + \frac{K_{3,\text{S(VI)}}}{[\text{H}^+]}}
 \end{aligned}$$

További módosítások után az egyenlet a következő lesz:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \left([\text{NH}_3] + \frac{k_w}{K_{1,\text{NH}_3}} \right) &= \left([\text{H}^+] + \frac{k_w}{K_{1,\text{NH}_3}} \right) \cdot \\
 \left(\frac{k_w}{[\text{H}^+]} + [\text{SO}_2] \left(1 + 2 \frac{K_{2,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \right) \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{SO}_2}} + \frac{K_{2,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1} \right. &+ [\text{CO}_2] \left(1 + 2 \frac{K_{2,\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \right) \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{CO}_2}} + \frac{K_{2,\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1} + \\
 \left. + [\text{H}_2\text{O}_2] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{H}_2\text{O}_2}} \right]^{-1} + [\text{S(VI)}] \frac{\left(1 + 2 \frac{K_{3,\text{S(VI)}}}{[\text{H}^+]} \right)}{1 + \frac{K_{3,\text{S(VI)}}}{[\text{H}^+]}} \right) &
 \end{aligned}$$

Ha a kezdeti ammónium-szulfát részecske oldódását is figyelembe vesszük, akkor egy újabb tagot kell elhelyeznünk az egyenletben:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \left([\text{NH}_3] + \frac{k_w}{K_{1,\text{NH}_3}} \right) &= \left([\text{H}^+] + \frac{k_w}{K_{1,\text{NH}_3}} \right) \cdot \\
 \left(\frac{k_w}{[\text{H}^+]} + [\text{SO}_2] \left(1 + 2 \frac{K_{2,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \right) \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{SO}_2}} + \frac{K_{2,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1} \right. &+ [\text{CO}_2] \left(1 + 2 \frac{K_{2,\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \right) \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{CO}_2}} + \frac{K_{2,\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \right]^{-1} + \\
 \left. + [\text{H}_2\text{O}_2] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{1,\text{H}_2\text{O}_2}} \right]^{-1} + [\text{S(VI)}] \frac{\left(1 + 2 \frac{K_{3,\text{S(VI)}}}{[\text{H}^+]} \right)}{1 + \frac{K_{3,\text{S(VI)}}}{[\text{H}^+]}} + \sqrt{\frac{k_w [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]}{K_{\text{NH}_4}}} \right) &
 \end{aligned}$$