

Debreceni Egyetem
Műszaki Kar
Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék



A debreceni légköri PM2.5 aeroszol fosszilis és recens szénterhelésének vizsgálata

Készítette: **Gyökös Brigitta**

Belső konzulens: Dr. Molnár Mihály

Külső konzulens: Major István

Tanszékvezető: Dr. Bodnár Ildikó

Debrecen

2014.

Tartalomjegyzék

1. Bevezető.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. Aeroszolk fogalma és bemutatás	5
2.2. A légköri aeroszol forrásai és összetétele	6
Az aeroszol széntartalma és forrásai.....	9
2.3. A légköri aeroszol hatásai.....	11
2.3.1. Klimatikus hatások	11
2.3.2. Környezeti hatások	13
2.3.3. Egészségügyi hatások.....	14
2.4. A radiokarbon az aeroszolk kutatásában.....	15
2.4.1. A radiokarbon keletkezése és körforgása	15
2.4.2. Fosszilis/recens arány mérése.....	18
3. Anyag és módszer	20
3.1. A mintavételi módszer bemutatása	20
3.1.1. A debreceni mintavételi helyszín bemutatása	20
3.1.2. Az aeroszol mintavételi módszer bemutatása.....	22
3.1.3. A begyűjtött aeroszol minták tömegnövekedésének mérése	24
3.2. Széntartalom mérés.....	24
3.2.1. Elemanalizátoros égetéshez on-line minta-előkészítés.....	24
3.2.2. Széntartalom-mérő tömegspektrométer.....	25
3.3. Aeroszol radiokarbon mérés	27
3.3.1. A minták égetése és grafit céltárgy előállítása AMS C-14 méréshez.....	27
3.3.2. Radiokarbon mérése AMS mérőkészülékkel	32
3.3.3. A mért 14C eredmények megadásának módja	34
4. Eredmények és következtetések.....	36
4.1. A debreceni levegő aeroszol tömegkoncentrációja.....	36
4.2. Az aeroszol minták széntartalma	40
4.2.1. A kifejlesztett elemanalizátoros aeroszol széntartalom mérés validálása	40
4.2.2. A debreceni belvárosában gyűjtött minták széntartalma	41
4.3. Az aeroszol minták széntartalmának radiokarbon eredményei, fosszilis/recens arány ...	43
4.4. A levegőben az aeroszol formában lévő recens és fosszilis szén mennyisége Debrecen belvárosában	46
5. Összefoglalás	48
6. Köszönetnyilvánítás	51
7. Felhasznált irodalom	52

1. Bevezető

A légkörben előforduló folyékony és szilárd széntartalmú vegyületek a napjainkban zajló légkörkutatások eredményei alapján jelentős hatással vannak a klíma globális léptékben történő változására. Az összes légköri szálló por, köztük a széntartalmú aeroszol olyan kulcsfontosságú szereplője a légkörnek, amely közvetett módon befolyásolja az éghajlat változását és a környezet minőségét, valamint közvetlen hatással van az emberek egészségére is. Mivel az emberi tevékenység a széntartalmú aeroszol koncentrációjára jelentős hatással van, ezért kutatása kiemelt fontosságú.

Munkám során a debreceni Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézet (ATOMKI) Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium C-14 csoportjának légköri aeroszol vizsgálataiba kapcsolódtam be 2013-tól. Dolgozatomban a légköri PM_{2.5} frakciójú széntartalmú aeroszol antropogén hozzájárulás vizsgálatokban történt módszer fejlesztésekkel és az így kapott újabb eredményekkel foglalkozom. Az ATOMKI Ion-nyalábfizikai Osztálya által gyűjtött aeroszol minták összes széntartalma (TC; 0,1-1,0 mg C/minta) meghatározása korábban a C-14 minta előkészítés során kapott adatok alapján történt. Egyik célom volt az eddig alkalmazott összes meghatározási módszer továbbfejlesztése, egy megbízható és jól reprodukálható tömegspektrométerhez csatolt elemanalizátort (EA-IRMS) alkalmazó minta előkészítési eljárás kidolgozása.

Az aeroszol minták radiokarbonos vizsgálata egy nagyérzékenységű, kifejezetten környezeti minták mérésére tervezett gyorsítós-tömegspektrométer (Environ MICADAS) segítségével történik. Munkám részét képezte a korábban rutinszerűen alkalmazott rézoxidos égetés helyett egy oxigén atmoszférán történő égetési eljárás bevezetése és tesztelése. A sikeres minta előkészítési módszerfejlesztést felhasználva, a kapott széntartalom és a C-14 eredményeket kiértékelve kiszámoltam a 2012 és 2013-as vizsgált időszak során gyűjtött PM_{2.5} aeroszol minták széntartalmának fosszilis és recens arányát.

A kombinált mérési módszerek által nyújtott komplex mérési eredmények a jövőben nagy segítséget nyújthatnak majd egyes speciális légköri szituációkhoz tartozó helyzetelemzés és kezelés megoldásában, a hatóságok (pl.: OMSz, ÁNTSz, Környezetvédelmi Felügyelőségek, Minisztériumok) számára. Lehetőség nyílik, például

az aeroszolok forrásainak konkrétabb azonosítására, illetve azokkal kapcsolatos intézkedések hatásának közvetlen mérésére, értelmezésére.

2. Irodalmi áttekintés

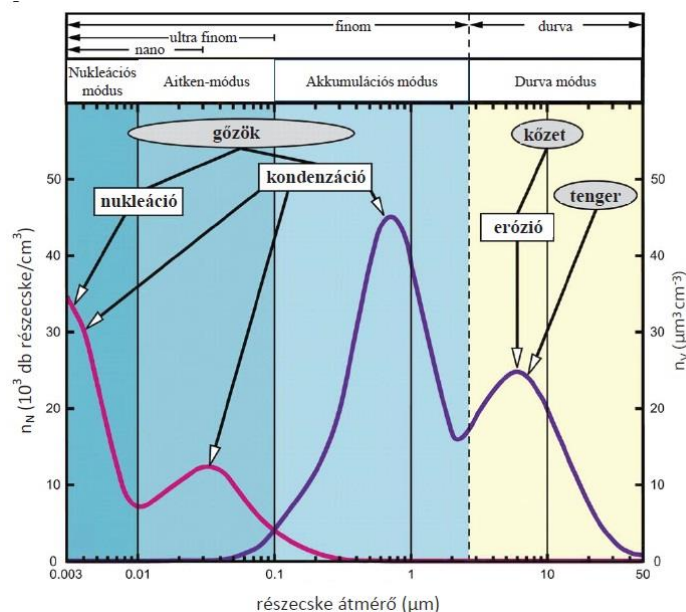
2.1. Aeroszolok fogalma és bemutatás

Az aeroszol fogalma valamilyen gázfázisú közegben diszpergált szilárd és/vagy folyékony részecskék együttes halmazát jelenti [1]. A légköri aeroszol esetén, vagyis amikor a gáznemű közeg levegő, csak a szilárd részecskéket vagy folyadékcseppeket értjük aeroszolnak.

Az aeroszol részecskéket különböző tulajdonságaik alapján csoportosíthatjuk, például: méretük, összetételük, alakjuk (szilárd fázis esetén), keletkezésük vagy forrásaik alapján. A folyadék részecskék a legtöbb esetben gömb alakúak, míg a szilárd részecskék alakja rendkívül változatos is lehet. Legmeghatározóbb tulajdonságuk mégis a méretünk, mert ez nem csak a forrásukra és a képződésük jellegére utal, hanem befolyásolhatja az élőlények egészségügyi állapotára kifejtett hatást, illetve az éghajlati viszonyokat. A részecskék méretének kifejezésére általában az aerodinamikai átmérőt használjuk. Az aerodinamikai átmérőn (d_a) egy olyan egységnyi (vízzel azonos) sűrűségű gömb alakú részecske átmérőjét értjük, amelynek levegőbeli aerodinamikai viselkedése megegyezik a kérdéses részecske viselkedésével. Értéket az átmérő és a relatív sűrűség négyzetgyökének hányadosa adja meg [2]. A részecskék méretén a továbbiakban a részecskék aerodinamikai átmérőjét értem.

A tudomány fejlődésével fény derült az aeroszol emberre gyakorolt káros hatásaira. Az egészségügyi szempontok fokozottan lényegessé váltak, ezért ennek figyelembevételével, határozták meg a PM (**p**article **m**atter) mérettartományokat. A legfontosabbak a PM10 ($d_a < 10 \mu\text{m}$), PM2.5 ($d_a < 2,5 \mu\text{m}$) és PM1 ($d_a < 1 \mu\text{m}$), mérettartományok, mivel ezek a részecskék már elég kicsik ahhoz, hogy bejussanak szervezetünkbe, ami által akár maradandó károkat okozhatnak (lásd 2.3.3 fejezet). Kutatásomban PM2.5 frakciójú mintákkal dolgoztam.

A légköri részecskék aerodinamikai átmérője néhány nanométertől akár 100 mikrométerig is terjedhet. A szakirodalom hatásaik révén leginkább a durva illetve a finom frakció két csoportjával foglalkozik. Durva méretfrakcióba a 2,5 és 10 μm közötti, míg finom méretfrakcióba a 2,5 μm -nél kisebb aerodinamikai átmérőjű részecskék tartoznak.



1. Ábra: Az aeroszol részecskék méreteloszlásait jellemző tartományok. A bordó színű görbe a részecskeszám koncentrációt (n_N), míg a lila színű görbe a térfogati koncentrációt (n_V) ábrázolja a részecskék méretének függvényében (forrás: [3])

Az aeroszol kikerülését a légkörből kiülepedésnek, depozíciónak nevezzük. A részecske kiülepedéséhez szükséges idő elsősorban az átmérőjétől függ, amiről az 1. ábra nyújt felvilágosítást. Az 1 μm -nél nagyobb átmérőjű részecskék légkörben való tartózkodási ideje mindösszesen néhány óra a gravitációs kiülepedésnek köszönhetően. E részecskék leggyakrabban már a forrásuk közelében kihullnak. Az 1 μm -nél kisebb mérettartományba eső rész már jóval hosszabb ideig, akár egy hétig is a légkörben maradhat. A meteorológiai körülményektől (szél, páratartalom) függően ezek az aeroszol részecskék a forrásától több ezer kilométerre is eljuthatnak. Általában száraz ülepedéssel, vagy a csapadékkal együtt, nedves ülepedéssel távoznak a levegőből.

Másik fontos jellemzője az aeroszoknak a tömegkoncentráció, ami az aeroszol egységnyi térfogatban mért részecskeanyag (folyadékcsepp vagy szilárd) tömege. Szokásos egységei a g/m^3 , mg/m^3 , $\mu\text{g/m}^3$, ng/m^3 . Bár az aeroszol részecskék koncentrációja az atmoszféra tömegének csak egy nagyon kis töredékét teszi ki, mégis komoly hatással van az élővilágra és a globális klímára.

2.2. A légköri aeroszol forrásai és összetétele

Az aeroszolt keletkezése függvényében többféleképpen is osztályozhatjuk. Egyrészt megkülönböztethetjük őket a szerint, hogy közvetlen (elsődleges) vagy

közvetett (másodlagos) módon kerülnek a légkörbe. Az elsődleges részecskék nagymértékben a durva frakciót teszik ki. A másodlagos részecskékről a levegőbe kibocsátott gázfázisú elő-vegyületek fotokémiai reakcióját követő kondenzációval képződnek. Ebből következik, hogy jórészüket a finom frakciót alkotja. Ugyanakkor eredetük szerint is kategorizálhatjuk a részecskéket, e szerint lehetnek természetesek valamint antropogén eredetűek.

A természetes eredetű aeroszol komponensei több forrásból is származhatnak. A talajképző alapközetekhez köthető komponensek a talaj mállása, a földkéreg aprózódása, valamint a talajnak illetve földkéregnek a szél okozta eróziója következtében keletkezhetnek. Ezek elemösszetétele a földkéreg elemösszetételét tükrözi: Al, Si, Sc, Ti, Mn, stb. [4]. A vulkanikus eredetű aeroszol komponensek azok, amelyek vulkánok aktivitása során jutnak a levegőbe. Más részecskékkal ellentétben, a vulkáni por magasabb rétegekbe, akár a sztratoszférába is eljuthat az erupció (robbanásos kitörés) következtében [4]. Mivel a földfelszín közel 70%-át sós víztömeg borítja, így nagy mennyiségű tengeri só tartalmazó aeroszol jut a levegőbe, ami a tengeri komponent adja. Az elemösszetételt elsősorban a tengeri sóból származó alkotók teszik ki: Na, Mg, Cl, K, Ca, Br és Sr. [5]. Az elsődleges biológiai eredetű komponensek például a mikroorganizmusok, pollenek, gombák, baktériumok, vírusok, növények aktivitásából, anyagcseréjéből, mechanikai kopásából jönnek létre. A növényzet által kibocsátott illékony szerves gázokból (izoprének, terpének) pedig másodlagos aeroszol képződhet. [6, 7, 8].

Az antropogén eredetű aeroszol komponensei is több forrásból származhatnak. A közlekedésből származó részecskék a levegő minőségének romlását jelentős mértékben, legfőképp azokon a területeken idézik elő, ahol nagy a gépjárműforgalom, például Debrecenben is. A járművek felelősek az üzemanyag tökéletlen égéséből keletkező elsődleges részecskék (korom) kialakulásáért. A levegőbe kerülő részecskék egy része másodlagos felverődésből származik, úgy, mint téli homokszórásból és/vagy sózásból, a gumibroncsok és fékpofák kopásából. Az energiatermelésből illetve iparból származó részecskékkal való légszennyezés jelentős antropogén környezetszennyezésnek minősül. Ebbe a kategóriába sorolhatjuk a fosszilis tüzelőanyagok, hulladékok, biomasszák égetését. A háztartási tüzelés, mint emberi tevékenység, szintén rontja a levegő minőségét. A mezőgazdaságból származó légszennyezők forrása a

mezőgazdasági tevékenységek során szél által felkapott részecskék [9]. Ebből a forrásból leginkább durva frakciójú részecskék kerülnek a levegőbe.

1. Táblázat: A légköri aeroszol forrásai és becsült mennyisége [10]

Forrás	Kibocsátás (10^{12} g/év)			Méret
	Alacsony	Magas	Jellemző	Durva > 1 μ m Finom < 1 μ m
Természetes				
Elsődleges				
Talajképző alapkőzethez köthető aeroszol	1000	3000	1500	Főleg durva
Tengeri só	1000	10000	1300	Durva
Vulkáni por	4	10000	30	Durva
Biológiai hulladék	26	80	50	Durva
Másodlagos				
Biogén gázokból származó szulfátok	80	150	130	Finom
Vulkáni SO ₂ -ből származó szulfátok	5	60	20	Finom
Biogén VOC-ból származó szerves anyag	40	200	60	Finom
NO _x -ből származó nitrátok	15	50	30	Finom és durva
Természetes összesen	2200	23500	3100	
Antropogén				
Elsődleges				
Ipari por, stb. (kivéve korom)	40	130	100	Főleg durva
Korom	5	20	10	Főleg finom
Másodlagos				
SO ₂ -ből származó szulfátok	170	250	190	Finom
Biomassza égetés	60	150	90	Finom
NO _x -ből származó nitrátok	25	65	50	Főleg durva
Antropogén VOC-ból származó szerves anyag	5	25	10	Finom
Antropogén összesen	300	650	450	
Összesen	2500	24000	9600	

Amint azt a 1. táblázatban megfigyelhető, a becslések szerint, az összes kibocsátott aeroszoknak a 12,5%-a antropogén eredetű. Ha csak a finom illetve finom és durva frakciókat kibocsátó eredeteket nézzük, akkor az antropogén forrás megnő 56%-ra. Ezek az aeroszok azok, amelyek nehezebben ülepednek ki, a legnagyobb mértékben befolyásolják a klímát, valamint az egészségromboló hatásuk is fokozottabb. Ez annak köszönhető, hogy a finom részecskék tartalmazzák túlnyomó többségben a potenciálisan veszélyes/káros elemek (átmeneti fémeket, pl. Zn, V, Ni, Cr, Pb, Cd, As) nagy részét. Mindezek mellett az antropogén eredetű részecskék relatív kisebb területeken koncentrálnak, míg a természetes eredetűek nagyobb térségeken egyenletesen oszlanak el.

Az aeroszol széntartalma és forrásai

A légköri aeroszolnak két fő széntartalmú összetevője a grafit jellegű szén illetve a több ezer vegyületet magába foglaló szerves anyag, szerves szén (organic carbon, OC). A grafit jellegű szenet termikus mérési módszerekkel mérve elemi szénnek (elemental carbon, EC), míg optikai tulajdonságok alapján történő meghatározás esetén koromnak vagy fekete szénnek (black carbon, BC) hívjuk [11]. Az EC és az OC összege adja meg az összes széntartalmat (TC).

2. Táblázat: EC járuléka a PM_{2.5} aeroszol tömegéhez különböző környezetek esetén [12, 13, 14]

Környezet	EC járuléka (%)
K-pusztá	2
Városi háttérhely	2
Belváros (Budapest)	14
Biomassza égetéssel érintett trópusi terület	11

A korom a fosszilis tüzelőanyagok és a biomassza tökéletlen égésének eredményeképp kerül a légkörbe. Amint azt az 2. táblázat is mutatja, különböző mintavételi környezetben az EC átlagos járuléka a PM_{2.5} tömegében az antropogén forrás intenzitásának függvényében változik. A koromrészecskék a forrásuktól távolodva a levegőben oxidálódhatnak vagy akár felületükön szerves vegyületek adszorbeálódhatnak [11].

A finom méretfrakciójú légköri aeroszol jelentős hányadát – mérsékelt égővi, szárazföldi környezetben ~10-50%-át, de trópusi környezetben, biomassza égetéséből származó aeroszolban akár ~90%-át is – szerves anyag (OC) alkotja [5,15, 16, 17]. Eredetét tekintve a szerves aeroszol lehet elsődleges és másodlagos. Elsődleges szerves aeroszol (primarily organic aerosol, POA) közé sorolhatók például a durva méretű bioaeroszol részecskék. Elsődleges szerves aeroszol komponensnek tekinthetők még a más részecskékkel (pl. talajszemcsékkel és tengeri sószemcsékkel) közvetlenül levegőbe kerülő szerves vegyületek, valamint égéskor a füstfelhőben található szervesetlen részecskék vagy koromrészecskék felületére kondenzálódó szerves gőzök [18]. Másodlagos szerves aeroszol (secondary organic aerosol, SOA) a kibocsátott illékony szerves vegyületek (volatile organic compound, VOC) fotokémiai reakciói

során képződő alacsony gőznyomású vegyületek kondenzációja következtében jön létre. A növényzet által kibocsátott VOC-k közül a monoterpének ($C_{10}H_{16}$, pl. α - és β -pinén), a szekviterpének ($C_{15}H_{24}$) és ezek származékai, valamint az izoprének (C_5H_8) képeznek jelentős mennyiségű másodlagos aeroszolt [7, 8, 19]. Laboratóriumi kísérletek során bizonyították, hogy a VOC-k oxidációját követő oligomerizációs és polimerizációs reakciókkal szintén keletkezik másodlagos aeroszol, amelyet a légköri humuszszerű anyaggal azonosítottak [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Az idézett szerzők kutatásaikban feltételezték, hogy az aeroszol eredetű humuszszerű anyagok (humic-like substances, HULIS) többgyűrűs molekulák, alifás oldalláncokkal, valamint hidroxil-, karboxil- és karbonil-csoportokkal.

3. Táblázat: A WSOC/humuszszerű vegyületek aránya a környezet függvényében [16,27, 28, 29, 30]

Környezet	WSOC/Humuszszerű vegyületek (%)
Hegyvidék	55-60
Szárazföldi háttér	38-72
Városi	55
Szennyezett vidék	20-41
Biomassza	15-32
égéstermék	

A finom méretfrakciójú vízzoldható szerves szénnek (water-soluble organic carbon, WSOC) gyakran igen jelentős hányadát humuszszerű vegyületek alkotják (3. táblázat). Jelentőségüket annak köszönhetik, hogy felületaktív jellegükből adódóan a köd- és felhőcseppekben a víz felületi feszültségét csökkentik [28, 31, 32, 33], valamint oldódva a cseppekben az oldott anyag molalitását növelik, ezáltal befolyásolják az aeroszol felhőképző folyamatait.

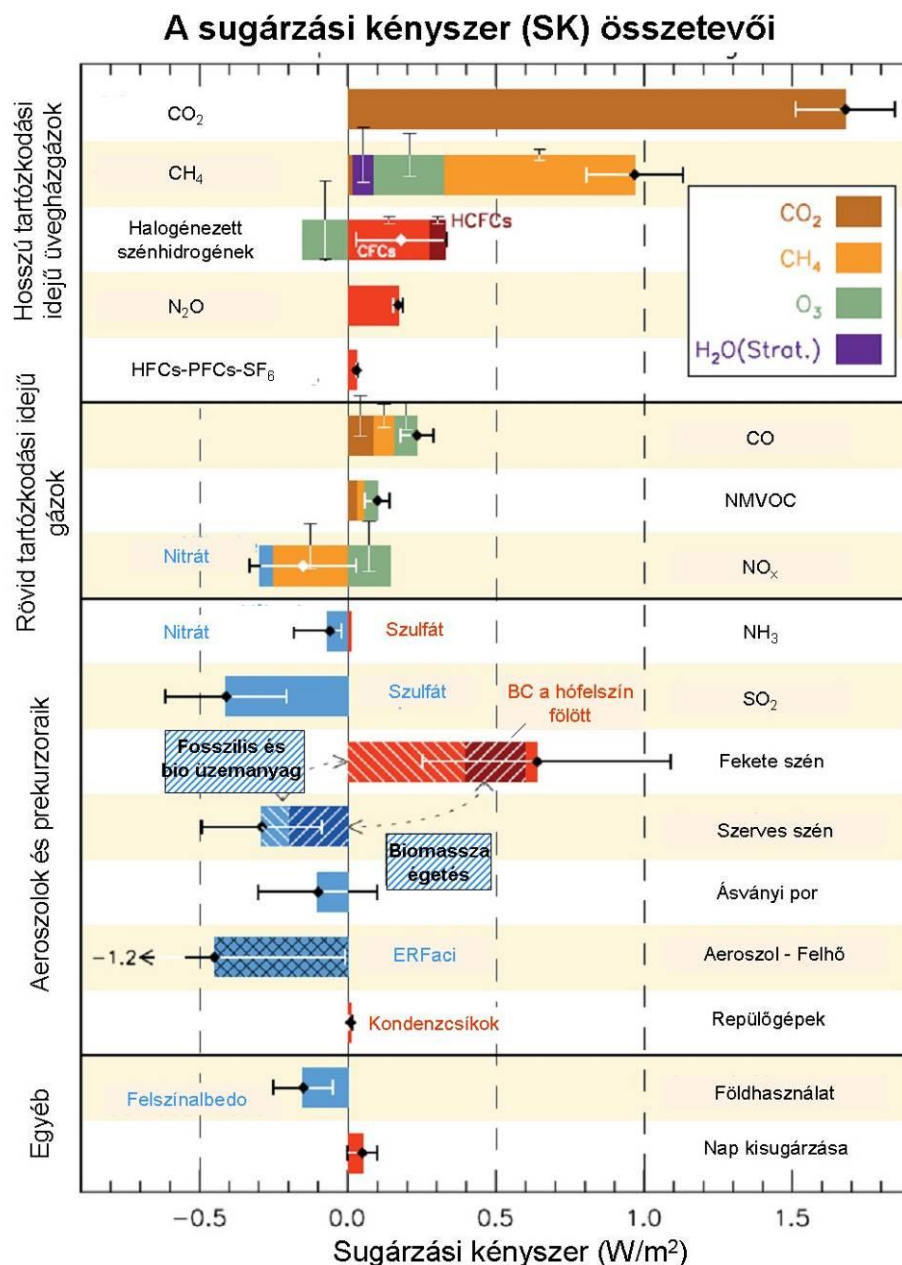
A fosszilis tüzelőanyagok égetése során a légkörbe kerülő szerves aeroszol jellemzően hidrofób vegyületeket tartalmaz, amelyek polaritása, higroszkopicitása idővel nő a fotokémia, oxidációs reakciók következtében. A szerves anyag vízzoldható frakciója a légköri folyamatokban betöltött szerepe miatt különösen fontos. A finom méretfrakcióban a WSOC hányada a mintavételi hely jellegétől függően változó: városi környezetben ~20–60% [13, 34], szárazföldi háttérkörnyezetben ~50% [30], illetve biomassa égetésből származó aeroszolban ~40–75% [16].

2.3. A légköri aeroszol hatásai

2.3.1. Klimatikus hatások

A Föld éghajlatát számos légköri összetevő és a közöttük fellépő összetett fizikai és kémiai folyamatok alakítják. A globális éghajlatváltozás napjainkban az egyik legtöbbet kutatott és legnagyobb vitákat kiváltó kérdéskör. Annak érdekében, hogy a Föld éghajlatát érő perturbációk kvantitatívan is összehasonlíthatóvá váljanak, a kutatók bevezették a sugárzási kényszer fogalmát [35]. A sugárzási kényszer mértékegysége W/m^2 , előjele pedig meghatározza, hogy az adott tényező melegítő vagy hűtő hatással bír a globális éghajlatra. Az IPCC (Éghajlat-változási Kormányközi Testület, Intergovernmental Panel on Climate Change) többek közt a légköri komponenseknek a Föld energiamérlegére gyakorolt hatását hasonlította össze (lásd 2. ábra) [36].

Társadalmunk fenntartható fejlődése érdekében rendkívül fontos, hogy a légköri aeroszol globális éghajlatváltozásban betöltött szerepéről pontos és megbízható ismeretekkel rendelkezünk. Ennek ellenére az aeroszol okozta sugárzási kényszer a többi alkotóelemhez képest igen nagy bizonytalansággal becsülhető. Ez az a tényező, amely a klímaváltozással foglalkozó modellek fő bizonytalanságát okozza [37]. Az aeroszol részecskék a Föld sugárzási egyensúlyának a megváltoztatásán keresztül befolyásolják a légkör hőmérsékletét, amely történhet közvetlen vagy közvetett módon. Közvetlen (direkt) módon történő globális éghajlatra való hatás a szórás, ahol az aeroszokra eső elektromágneses hullámok (napfény) megtörnek az aeroszol felületén, s szóródnak a tér minden irányába. Másik folyamat az elnyelés (abszorpció), amikor is az aeroszol a rá eső elektromágneses hullámokat (napfény) elnyeli, majd más hullámhosszon sugározza ki. Ez a két folyamat együttesen adja meg a sugárgyengülést, amelyet még extinkciónak is nevezünk. Általánosságban elmondható hogy a finom részecskék okozta szórás jelentősebb a fellépő abszorpciónál [38]. Közvetett (indirekt) módon történő globális éghajlatra való hatás az, hogy befolyásolja a felhőképződést, ahol a részecskék jelentős szerepet játszanak a felhők kialakulásában. Az aeroszol, mint kondenzációs mag, hatással van a felhők mennyiségére, élettartamára, mikrofizikai és optikai tulajdonságaira [36].



2. Ábra: Természetes és antropogén folyamatokból származó gázok és aeroszol részecskék okozta sugárzási kényszer. A pozitív sugárzási kényszer az átlagos felszíni hőmérséklet növekedését eredményezi, míg a negatív értékek a hőmérséklet csökkenését okozzák (forrás: [36]).

A fentiek alapján (2. ábra) megfigyelhető, hogy az aeroszolok globális szinten milyen fontos szerepet játszanak az éghajlatváltozásban. Az aeroszol hőmérsékletre gyakorolt hatása összetételétől függ. Az ábra nagyon jól szemlélteti a „black carbon” fűtő hatását úgy a légkörben, mint a havon. Ezzel ellentétben a többi, más kémiai elemekből álló aeroszolok nagy része hűtő hatással van a légkörre.

Összességében a légköri aeroszol közvetlen és közvetett módon kifejtett melegítő hatásai összeadódnak a légkör tetejére vonatkoztatva, de globálisan a hűtő hatása lesz az, amely dominánsabb mértékben érvényesül. Ezt a folyamatot „elhomályosodás”-nak nevezzük és ellentétes az üvegházhatású gázok által előidézett globális felmelegedéssel, valamint tiszta égbolt esetén is fellép [39].

2.3.2. Környezeti hatások

Az emberi tevékenység a természetes szinthez képest jelentősen megnövelte az aeroszol globális légköri koncentrációját [37]. A szennyezett iparvidékek közelében és forgalmas nagyvárosokban az aeroszol közvetlen hatása például a levegőminőség romlása, a látótávolság csökkenése.

Az aeroszol okozta hőmérsékletváltozás összetett folyamatokon keresztül hatással van egyéb légköri folyamatokra is, például a szélviszonyokra. Az sztratoszférikus aeroszol nagy távolságokra is képes eljutni. Az ökoszisztémára kifejtett hatása a forrástól akár több száz vagy több ezer kilométerre is előfordulhat. Az előidézett hatás főképp a részecskék kiülepedésének köszönhető, amely nemcsak negatív, hanem pozitív is lehet egy adott ökológiai rendszerre vonatkozóan.

Az aeroszol környezeti hatásai között meg kell említeni az épített környezetet, a kulturális örökséget érintő károkat is. A szennyezett levegőjű nagyvárosokban jellemző leginkább, hogy az aeroszol fokozza úgy az épületek, mint szobrok, műemlékek állapotának romlását. Ez a jelenség nem csak esztétikailag rontja a városképet, hanem költséges felújítási munkálatokat is von maga után. Megemlítendő még a közlekedés vagy más ipari tevékenység következtében a levegőbe kerülő koromrészecskéknek épületekre való kiülepedése, hiszen feketedéséhez vezet.

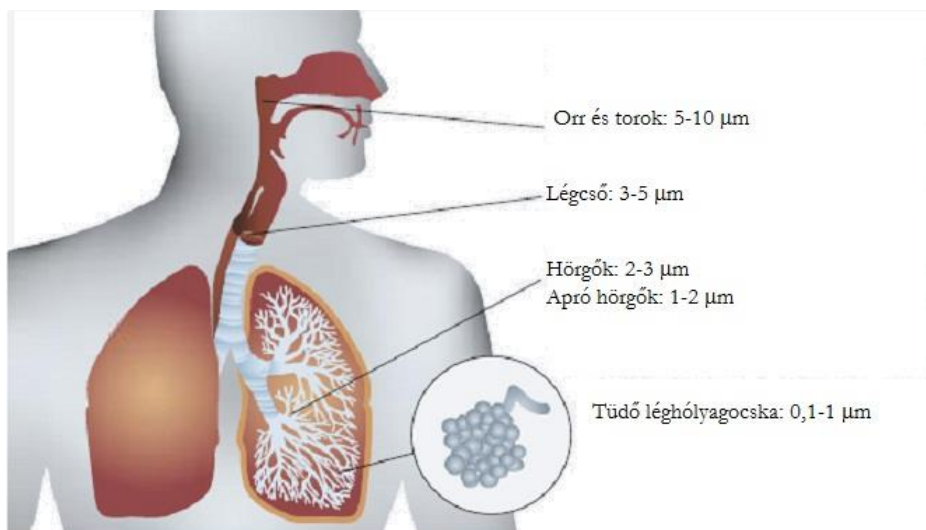
A felszínre kifejtett hűtő hatás valamint az abszorpció okán a légkörben érvényesülő fűtő hatás megváltoztathatja a hőmérséklet függőleges eloszlását a légkörben, ami befolyásolja annak stabilitását, a víz globális körforgását [40], valamint egyes nyomanyagok vertikális keveredését. Mivel az aeroszol és más nyomanyagok légkörből való távozásában lényeges szerepe van a nedves ülepedésnek, a csapadékképződés csökkenése számos elem és vegyület biogeokémiai körforgását is befolyásolja.

A leírtak alapján elmondható, hogy a probléma komplex, ezért megoldására több tudományág tudósainak (fizikusok, kémikusok, geológusok, klímakutatók, aeroszolkutatók) együttes munkájára van szükség [41].

2.3.3. Egészségügyi hatások

Az egyre iparosodottabb világban a részecskék élőlényekre, s azon belül az emberekre gyakorolt egészségkárosító hatása aktuális problémává nőtte ki magát. Kutatások kimutatták, hogy összefüggés van a megnövekedett aeroszol koncentráció és a főleg légző és érrendszeri megbetegedések, halálesetek megnövekedett kockázata között [42]. Ezt az összefüggést leginkább a forgalmas nagyvárosok és iparvidékek környékén lehet megfigyelni, mivel a kibocsátott szennyezés nagy mértékben és közvetlenül szennyezi a környező lakosok által beszívott levegőt [43].

Az aeroszol légzőszervrendszerben történő lerakódásának helyét, mértékét, súlyosságát több tényező is befolyásolhatja: például a részecskék fizikai (koncentrációja, mérete), kémiai (összetétele, szövetekre gyakorolt hatása) tulajdonságai, a belélegzés módja, a légúti geometria. Az aeroszol megkötődését az emberi szervezetben leginkább annak mérete befolyásolja. Az 3. ábrán látható, hogy az aeroszol méretének függvényében a légútnak meghatározott szakaszán ülepedik le. A lélegzés során az orr illetve a torok régiójában a 10 μm -nél nagyobb részecskék közel 100%-a, valamint az 5-10 μm -es részecskék 60-80%-a megtapad. A 3-5 μm méretűek a légcsőben, míg az 1-3 μm méretűek a hörgőkben illetve az apró hörgőkben rakódnak le [44]. Tehát a szennyező bekerül a tüdőbe, ahonnan jóval nehezebben távozik, így megnehezítve a tüdő természetes tisztulását.



3. Ábra: A különböző méretű részecskék lerakódási helye a légzőszervrendszerben (forrás: [44])

A finom frakciójú aeroszol ettől még nagyobb károkat okozhat, hiszen az 1 µm-nél kisebb méretével akár a tüdő léghólyagocskáiba is behatol, oda ahol a gázcsere történik, illetve a véráramba bekerülve más szervekhez is eljuthatnak [45, 46].

A PM_{2.5-10} arról az aeroszol mennyiségről ad információt, amely a légzőszervrendszerbe bekerül, de nagy részét ki is lélegezzük. A PM_{2.5} méretfrakció azt az aeroszol mennyiséget határozza meg, amely a betegségek kialakulását elősegítheti. Ennek megfelelően a levegőtisztasági szabályozásokban meghatároztak külön határértékeket a PM₁₀ illetve a PM_{2.5} méretfrakciójú aeroszolokra vonatkoztatva. Az Európai Unióban a PM₁₀-re vonatkozó napi határérték 50 µg/m³, ez az érték nem léphető túl harmincötönél többször egy éven belül, a PM_{2.5}-re vonatkozó határérték pedig éves átlagként 25 µg/m³.

A leírtak tükrében született a döntés, hogy a kutatás tárgya a PM_{2.5} aeroszol lesz, hiszen ennek a méretfrakciónak a legmérvadóbb az egészségkárosító tulajdonsága.

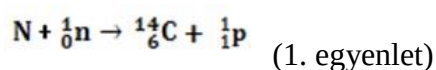
2.4. A radiokarbon az aeroszolok kutatásában

2.4.1. A radiokarbon keletkezése és körforgása

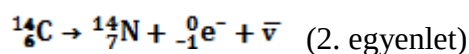
A szén bolygónk egyik legjelentősebb elemének számít, hiszen az élő szervezeteket alkotó szerves vegyületek egyik alkotó eleme. Nélküle nem létezne élet a Földön.

A szénnek a környezetkutatásban több izotópja (az atommagjuk 6 darab protonból, de eltérő számú neutronból épül fel, azaz eltér a tömegszámuk) használatos. A neutronok száma 6, 7, 8, amely rendre a C-12, C-13, C-14 izotópokat alkotja. A C-12 illetve a C-13 stabil izotópok, míg a C-14 instabil, ezért radiokarbonnak is nevezik.

A radiokarbon természetes úton termelődik, mégpedig a kozmikus sugárzás hatására. Az atmoszféra felső rétegeiben a primer kozmikus sugárzás hatására többek között termikus neutronok is képződnek. A légkör fő tömegét adó stabil N-14 izotóp atommagja egy termikus neutron elnyelve egy protont bocsát ki. A folyamatot az 1. egyenlet szemlélteti.

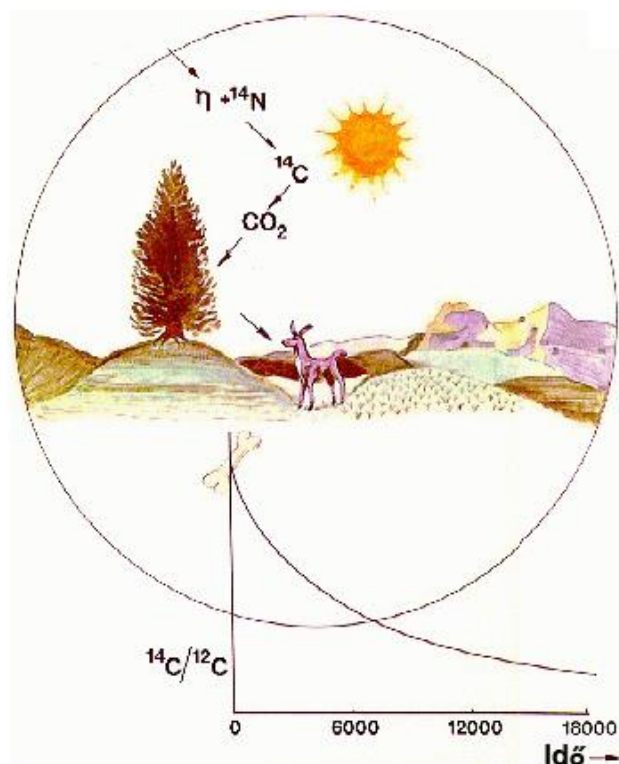


A keletkezett instabil izotóp β^- bomlással, adott felezési idő mellett, fokozatosan N-14-é alakul vissza (2. egyenlet).



A felezési idő ($T_{1/2}$) megadja, hogy mennyi idő alatt bomlik el az adott mennyiségű radioaktív atommagok fele. A radiokarbon esetében ez az idő 5730 ± 40 év [47].

Az eddigi vizsgálatok azt mutatták, hogy 2-2,5 C-14 atom jön létre másodpercenként a Föld felületének egy négyzetcentiméterére vonatkoztatva. Mivel a kozmikus sugárzás intenzitása hosszú idő óta közel állandó, és a Föld korához képest a radiokarbon felezési ideje geológiai léptékkel mérve csekély, így a kozmikus sugárzás hatására keletkező C-14 (azaz kozmogén izotóp) radioaktív egyensúlyi állapotban van a Földön. A stabil, 12-es tömegszámú szénre vonatkoztatva az egyensúlyi izotóparány értéke rendkívül kicsi, számszerűleg: $\text{C-14/C-12} = 1.14 \cdot 10^{-12}$. Az akkumulálódott radiokarbon mennyisége a Földön 51 tonna, ami kicserélődési folyamatok révén a hidro-, bio-, illetve az atmoszférában rendre 94.3%, 3.8%, illetve 1.9% arányban oszlik el [47].



4. Ábra: A kozmikus radiokarbon beépülése és C-12 arányának időbeli változása

(forrás: <http://c14.arch.ox.ac.uk/embed.php?File=dating.html>)

A radiokarbon a légkörben gyorsan oxidálódik szén-dioxiddá, ami következtében folyamatosan „nyomjelzi” a légköri szén-dioxidot, amelynek fajlagos aktivitása 14,1 bomlás/(perc·gramm) szén. Elmondható, hogy a C-14 körforgásának kiinduló folyamata tulajdonképpen a légköri radiokarbon szén-dioxiddá való alakulása ($^{14}\text{CO}_2$). A $^{14}\text{CO}_2$ a nem radioaktív szén-dioxid molekulához hasonlóan fotoszintézissel épül be a növényekbe (4. ábra). E folyamat következtében az egész élővilág biológiai szénében jelen van.

Az anyagcsere-folyamatok során a radiokarbon is folyamatosan beépül és távozik az élőlényekből. Az élőlények szénére jellemző biológiai felezési idő – amely alatt az élőlényt alkotó szerves vegyületek fele kicserélődik – néhány év, amely csekély időnek számít a radiokarbon felezési idejéhez képest. Így, a szárazföldi élőlények biológiai szénének fajlagos aktivitása folyamatosan követi az atomszférikus szén fajlagos radioaktivitását. Értéke közel állandó, megközelítőleg 13,6 bomlás percenként 1 gramm, az élő szervezetben található, biológiai szénre vonatkoztatva. [48]

Dolgozatomban nem a kormeghatározás területével foglalkozom, de pár szót fontos megemlíteni róla. Az elhalt élőlény maradványaiban, biológiai formában kötött szén a légköri szénből radiokarbont a továbbiakban már nem vesz fel, így ettől a pillanattól a C-14-re nézve zártnak tekinthető. Mivel anyagcsere folyamat megszűnte után további C-14 beépítésére nincs lehetőség, ezért a biológiai szén C-14 koncentrációja a felezési idő függvényében exponenciálisan csökken [47]. A kezdeti C-14 aktivitás, amely az anyagcsere megszűntekor jelen van az adott szervezetben, ilyen módon ismertnek tekinthető. Tehát, ismerve az anyagcsere folyamat alatt az élő anyag széntartalmának fajlagos radioaktivitását (A_0 = kezdeti aktivitás), majd az anyagcsere folyamat megszűnte után jelenleg megmérve a fajlagos aktivitást (A = jelenlegi aktivitás), a bomlási állandó (λ) ismeretében kiszámítható az életfolyamatok megszűnésének ideje, azaz a minta kora (t) (3. egyenlet).

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_{\text{kezdő}}}{A} \quad (3. \text{ egyenlet})$$

A radiokarbon felezési idejére alapozott abszolút keltezési módszert Willard Frank Libby (1908-1980) amerikai kémikus írta le először a második világháború idején. 1960-ban kémiai Nobel-díjjal tüntették ki a radiokarbonnal megvalósuló kormeghatározó módszere kidolgozásáért. A radioaktivitás csökkenésének mérésén alapuló időmérés alapjául szolgál a radioaktív bomlás törvénye, amely azt írja le, hogy zárt rendszerben a minta adott izotópjának radioaktivitása (A) idővel folyamatosan csökken úgy, hogy a csökkenés arányának természetes logaritmus a egyenesen arányos az eltelt idővel (Δt) az adott izotópra jellemző bomlásállandó (λ) mellett (3 egyenlet) [48].

2.4.2. Fosszilis/recens arány mérése

Az aeroszolt alkotó elemek sokasága közül egyik legjelentősebb komponens a szén. Az összes széntartalom (TC) jelöli az aeroszolban lévő szerves (OC) illetve szervetlen (EC) szénmennyiség összegét. A széntartalmú összetevők forrásait több csoportra lehet bontani: a biomassza égetéséből (tarlóégetés, hulladék égetés, lakossági fűtés, főzés), fosszilis tüzelőanyagok égetéséből (közlekedési kibocsátások, elsősorban a diesel motorok által, szénvel való fűtés) valamint a biogén kibocsátásból származó részecskékre [49]. A széntartalmú részecskének fontos légköri szerepe van, de eddig

relatíve keveset tudunk a körfolyamatokról. Az aeroszol radiokarbon tartalmának mérése egy fontos és hatékony eszköz lehet ahhoz, hogy információhoz juthassunk az aeroszol mintáink forrásairól. A C-14 a klímaváltozás kutatása céljából is segítségünkre lehet.

Az ipari forradalom óta a technikai fejlődés megkövetelte a folyamatosan növekvő energiaigényt, amelyet jórészt fosszilis tüzelőanyagok elégetésével fedezünk. Mivel a fosszilis tüzelőanyagok alapjául szolgáló szerves anyagok a föld alatt több millió éve kikerültek a biológiai szenciklusból, így bennük a kozmogén radiokarbon nem pótlódott a légkörből, vagyis mára már csak stabil, azaz radiokarbon-mentes szenet tartalmaznak. Ez az inaktív szén a tüzelőanyagok égetése során a légköri szénhez keveredik, így hígítva annak C-14 tartalmát. Ezáltal a radiokarbon mérésén keresztül jól elkülöníthető egymástól a fosszilis és a friss, biogén szenet tartalmazó aeroszol, hiszen minden olyan részecskét, amely C-14-et tartalmaz, azt recens szénnek, míg a C-14-et nem tartalmazót fosszilis szénnek tekintjük.[50].

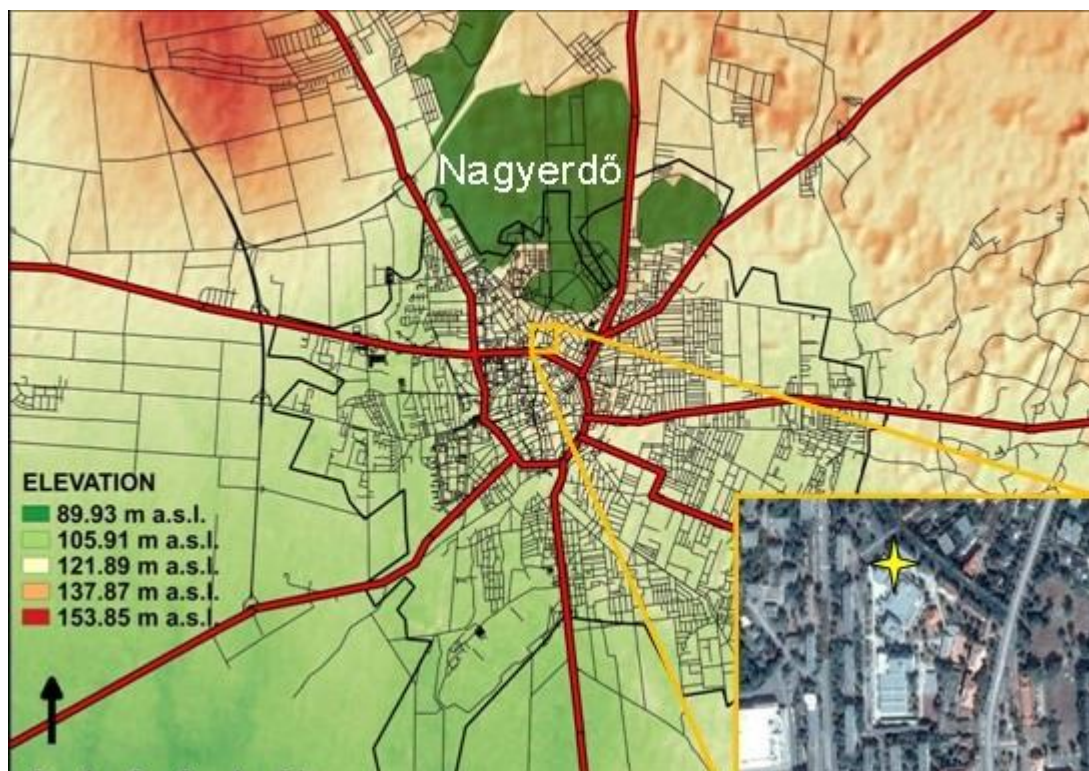
Az emberi hatásnak egy másik jellege globális skálán jelentkezik. Az ipari forradalom által kiváltott energiaszükségletet inaktív szenet tartalmazó tüzelőanyagok elégetésével elégítjük ki. Az égéstermékük a légköri szénhez keveredik, s így hígítja annak C-14 tartalmát. Ezzel a hatással ellentétes folyamat, hogy a nukleáris technika fejlődése során a C-14 izotóp mesterséges előállítása valósult meg. A légköri nukleáris fegyverkísérletekkel a 20. század közepén néhány évre a légkör természetesen C-14 koncentrációját az emberiség globális szinten a duplájára növelte. Ez a szignifikáns csúcs (C-14 atombomba csúcs) minden abban az időben keletkezett légköri szenet tartalmazó anyagban markánsan jelen van. [48]

3. Anyag és módszer

3.1. A mintavételi módszer bemutatása

3.1.1. A debreceni mintavételi helyszín bemutatása

Debrecen, több mint 200000 fős lakosságával Magyarország második legnagyobb városa, az ország keleti részén az Észak-Alföldi régió és a Debreceni kistérség regionális központja (lásd 5. ábra). A város egy kiterjedt mezőgazdasági térség centrumában, megművelt területekkel körülölelve helyezkedik el. Nehézipar nem található a közvetlen környezetében.



5. Ábra: A széntartalmú aeroszol mintavételi helyszín az ATOMKI területén Debrecenben (forrás: ATOMKI)

Éghajlatáról elmondható, hogy a szomszédos tájak különböző éghajlata itt találkozódik, így a mérsékeltén hűvös és mérsékeltén meleg éghajlati övek határán elterülő mérsékeltén száraz, vízhiányos területről beszélhetünk. Az évi napsütéses órák száma 2000 óra körüli, az évi középhőmérséklet 9,6-9,8 °C. Az évi csapadékmennyiség 550-

600 mm közötti, eloszlása változatos. Az uralkodó szélirány észak-keleti illetve egyenlő arányokban még északi és déli. Talajtanilag a lösz és homokos területek találkozásánál fekszik, és foltokban elég sok erdő található a városban és környékén.

A legfontosabb levegőtisztasággal kapcsolatos megállapítások Hajdú-Bihar megye Környezetvédelmi Programja szerint, hogy ugyan Debrecen összességében mérsékelt szennyezett térségnek tekinthető, a város belterületein és a forgalmas főútvonalak mentén azonban jelenleg is magas szennyezőanyag-koncentrációk mérhetőek, helyenként egyre növekvő gyakorisággal. Az 1990-es években, Debrecenben jelentős mértékben csökkent a légszennyező anyagok kibocsátása, az utóbbi években azonban ismét növekszik a légszennyezés. Folyamatosan nő a várost érintő (a városhatárt átlépő, illetve belső) közúti forgalom nagysága. A városkörnyéki és a külső városrészek közúthálózatának hiányzó elemei miatt a városi főúthálózat szolgálja ki a tranzitforgalmat, az ingaforgalmat, valamint a helyi forgalmat is.

A városban a gazdálkodási (energetikai, ipari, mezőgazdasági termelés, kereskedelem, turizmus stb.), közlekedési és lakossági tüzelési tevékenységek határozzák meg a környezeti levegőterhelést (az erőművet figyelmen kívül hagyva). A lakossági tüzeléstechnikát tekintve meghatározó a földgázzal történő egyedi fűtés (~80% körüli 2005-ben). A lakossági fűtés szerkezete azonban az utóbbi időben jelentősen megváltozott a megnövekedett földgáz ára miatt. Egyre többen tértek/térnek át a fával illetve más anyagokkal (például csomagolási hulladékokkal) való fűtésre, amely környezetvédelmi szempontból kedvezőtlen jelenség.

A visszaszoruló ipari tevékenység légszennyezése az utóbbi években folyamatosan csökkent és mára elveszítette domináns szerepét. Míg az ipari légszennyezés tovább csökken, a közlekedés és a fával való lakossági fűtés hatása arányaiban is növekszik, így Debrecen légszennyezettségét döntő módon meghatározza.

A szilárd aeroszol (PM) koncentráció viszonylag magas értéke növekvő probléma. A város levegőminőségét a szálló por kedvezőtlenül befolyásolja. A homokos laza talajt a szél könnyen felkavarja, porfelhő keletkezik. Mivel Debrecen körül legfőképp mezőgazdasági tevékenység folyik, így a földművelés során keletkező aeroszol nagy része bejuthat a városba, ahol a szálló por koncentrációja gyakran megközelíti, vagy meghaladja az egészségügyi határértéket ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A város természetföldrajzi elhelyezkedése bizonyos meteorológiai helyzetekben segíti a tartós légszennyezettség kialakulását. [51]

A mintagyűjtés helyszíne a debreceni Atommagkutató Intézet területén, közvetlen ipari és mezőgazdasági szennyező forrásoktól távol, forgalmas társasházi lakóövezetben található. A folyamatos mintavétel során a mintavevő az ATOMKI egyik épületének tetején a földfelszíntől kb. 6 m-es magasságban gyűjtötte a mintákat (lásd 6. ábra). Ezzel kívántuk elkerülni, hogy az esetlegesen talajról közvetlenül felverődő talajszemcsék befolyásolják a gyűjtött légköri aeroszol minőségét és mennyiségét. Mivel csak a szűrő egység található a szabadban, a gázáramlás mérő és a szivattyú az épületen belül foglal helyet, ezért a mintavétel egész évben, évszaktól függetlenül kivitelezhető volt.

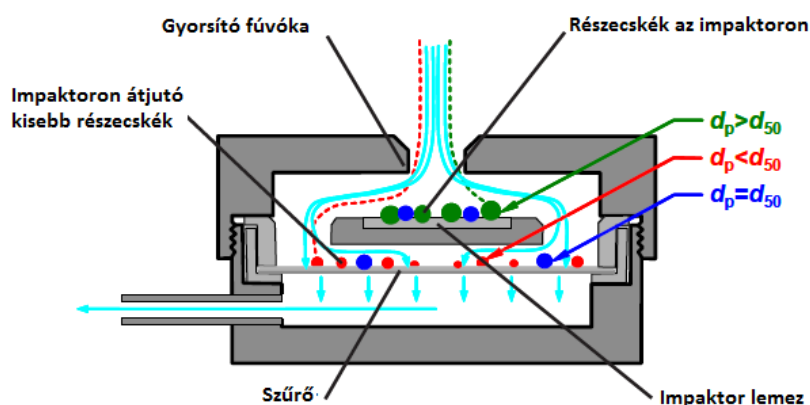


6. Ábra: Aeroszol mintavevőfej az ATOMKI épületének tetején

(forrás: ATOMKI)

3.1.2. Az aeroszol mintavételi módszer bemutatása

Az intézetben a PM_{2.5} és PM₁₀ mérettartományba tartozó aeroszol frakciók folyamatos gyűjtése egyéb analitikai vizsgálatok céljából (pl.: makro- és mikroPIXE) már 1988-ban elkezdődött. Ezekhez 2010 novembere óta folyamatos szénizotóp vizsgálatok társultak, amelyet havonta gyűjtött integrált átlagmintákon hajtunk végre. Kutatásomban a 2012-2013-as években vett mintákat vizsgáltam.



7. **Ábra:** Az SKC IMPACT coarse típusú kétfokozatú mintavevő sematikus működési elve (forrás [52])

Környezetvédelmi és egészségügyi szempontból a finom (PM_{2.5}) és a durva (PM_{10-2.5}) frakciójú aeroszol részecskéknak van rendkívüli jelentősége, ezért ezek mintázására alkalmas mintavevő használatára került sor. A kétfokozatú SKC® IMPACT Coarse típusú soros szűrőegységgel (lásd 7. ábra) lehetőség van az aeroszol részecskék két méretfrakciójának egyidejű gyűjtésére. Felépítését tekintve a mintavevő bemenetelénél egy tapadós felületű előimpaktor található, ami a 10 µm-nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű aeroszol részecskéket 50 %-os hatásfokkal köti meg és tartja vissza. Ezt követően a levegő kisebb részecskéinek gyűjtése a mintavevő fejben található két, egymás után elhelyezett – durva illetve finom frakció – szűrőn történik. A mintázás során 8 db 5 mm átmérőjű furaton keresztül szivattyúzzuk át a levegőt a mintavevőfejen, ahol a PM_{10-2.5} frakciót egy 10 µm-es pórusméretű, 37 mm átmérőjű kvarcszűrőre (TISSUQUARTZ® FILTER, 0,4mm vastag), impakciós elven gyűjtjük. Ezt követően a PM_{2.5} frakciójú aeroszolt már szűrő elven egy 2,5 µm-es pórusméretű, 47 mm átmérőjű kvarcszűrőre fogtuk fel. A kvarcszűrők a felhasználás előtti napon a lehetséges szennyeződések eltávolítása érdekében legalább 12 órán keresztül 850 °C-os kemencében voltak kiizzítva, amit tömegmérés követett. A levegő nominális térfogatáramlás-sebessége átlagosan 10 dm³/min; az átszívott levegő mennyiségét hitelesített gázórával mérjük, a levegő szívására egy Eurovacuum® gyártmányú EVDR-V404. típusú olajmentes membránszivattyút használunk. Ennél az áramlási sebességnél az impakciós fokozat, a durva és a finom szűrő 50%-os hatásfoknak megfelelő vágási értéke (d_{50}) rendre $10 <$, 10-2,5 illetve 2,5 µm (a PM után a részecskék adott számnál

kisebb, vagy a két szám közötti átmérőtartományát jelölik μm egységben). A finom szűrőt végső, abszolút szűrőként használom. A mintagyűjtést követően a kvarc szűrőket 450 °C kifűtött alumínium fóliába, majd műanyag simítózáras zacskóba csomagolva, - 20 °C hőmérsékleten fagyasztószekrényben tároljuk a minta előkészítés megkezdésének napjáig.

Minden mintavételi hónapot 1 és 2 hetes, szűrőcserével záruló periódusokra lettek felosztva, mert az egy hónapos mintavétel alatt a szűrők nagy eséllyel eltömődhetnek volna.

3.1.3. A begyűjtött aeroszol minták tömegnövekedésének mérése

A kutatás során a tömegméréshez egy 0,01 mg pontosságú Mattler Toledo® gyártmányú analitikai mérleget használtam. A mérleg rezgésmentes asztalon, zárt mérlegszobában van elhelyezve. A szobában uralkodó hőmérséklet ($\sim 24^{\circ}\text{C}$) és a relatív páratartalom ($\sim 50\text{-}60\%$) értéke közel állandó volt. A mintavételt megelőző napon a kvarcszűrők tömegét kifűtés előtt és után is meghatároztam és jegyzőkönyvbe vettem. A $\text{PM}_{2,5}$ mintákat tartalmazó szűrők tömegének visszamérése a minta előkészítés előtt történt, amit etanollal eltisztított eszközökkel, gumikesztyűt viselve végeztem. A több hónapos fagyasztás után a mintákat 24 óráig kondicionáltuk a mérlegszobában a feldolgozás megkezdése előtt. A mintát tartalmazó kvarcszűrő tömegét lemértem, majd kettévágtam. Az egyik felét ismét megmértem, amelyet archiválás céljából alufóliába csomagoltam, majd visszahelyeztem a fagyasztószekrénybe. A mérés adatait jegyzőkönyvbe jegyeztem fel.

A szűrő másik felét újra félbe vágtam, az egyik negyedét széntartalom mérésre, a másik részét pedig radiokarbon mérésre használtam fel.

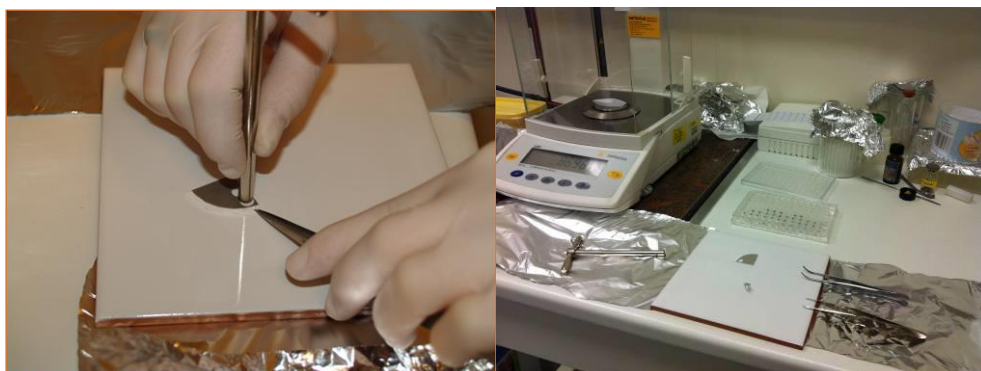
3.2. Széntartalom mérés

3.2.1. Elemanalizátoros égetéshez on-line minta-előkészítés

Az EA-IRMS (Elemental Analysis - Isotope Ratio Mass Spectrometry) egy olyan mérési technika, amellyel olyan változatos összetételű és komplex anyagok elem és izotóp összetétele vizsgálható, mint a növényi szövetek, talajok, műtrágyák, papír termékek stb. A technikát többek között környezeti, hidrológia, geológiai,

paleoklimatológia, élelmiszeripari, valamint mezőgazdasági vizsgálatok során, illetve drogvizsgálatokhoz alkalmazzák rutinszerűen [53]. Az elmúlt huszonöt évben egyre fontosabb eszköze lett a könnyű (bio) elemek (H, O, C, N, S) vizsgálatának. A minták összes széntartalmának meghatározása mellett, akár izotóparányok, akár egyetlen izotóp koncentrációjának mérése a cél, a tömegspektrometriás módszer számtalan előnnyel szolgál a vizsgálatok során. Segítségével a kémiai elemek, izotópok kiemelkedően precíz, pontos és érzékeny analízise valósítható meg.

A minta előkészítési eljárás során a mintában lévő vizsgálni kívánt elemet gáz halmazállapotúvá kell alakítani. A fent említett könnyű elemek esetében a vizsgálat CO_2 , H_2 , N_2 vagy SO_2 gázokból történik, izotóparány-mérő tömegspektrométer segítségével.



8. Ábra: Aeroszol minták mérlegelése és a bemérése elemanalizátoros vizsgálatra (fotó: Gyökös Brigitta)

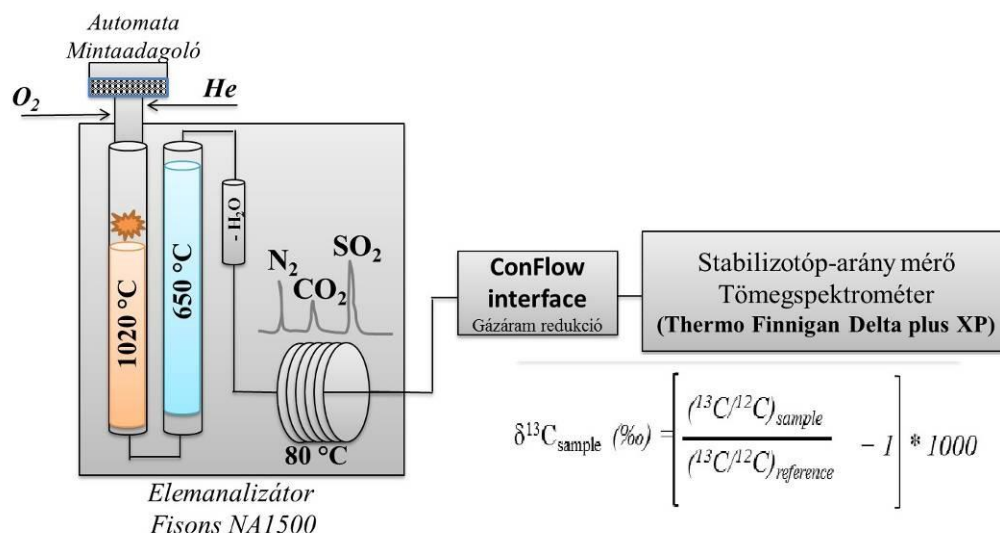
Az elemanalizátoros széntartalom meghatározáshoz a szűrők $\frac{1}{4}$ darabjából párhuzamosan 2-2 db 5,5 mm átmérőjű ($T=0,24\text{cm}^2$) korongot szúrtam ki (8. ábra), amiket háromszoros mennyiségű vanádium-pentoxid reagens mellett ultra tiszta alumínium kapszulákba mértem be. Az összecsomagolt kapszulákat számozott furatú mintagyűjtő táblába helyeztem, amiben átszállítható volt a mérés helyszínére.

A vizsgálatokhoz bemért szűrőkorongokat gondosan lemértem, az eredményeket jegyzőkönyvben rögzítettem.

3.2.2. Széntartalom-mérő tömegspektrométer

Dolgozatomban a hagyományos EA-IRMS technikát használtam az aeroszol minták összes széntartalmának meghatározására. Az előkészített mintákat és a

referencia vegyületeket on-line mérés technikával, a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium Fissons NA 1500 elemanalizátora segítségével égettem el és a hozzá kapcsolt Thermo Finnigan Delta ⁺XP stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométerrel analizáltam széntartalomra (9., 10. ábra).



9. Ábra: Az on-line elemanalizátoros égetés sematikus működési rajza

(forrás: ATOMKI)

Maga az elemzés 4 fő lépésre osztható:

- A minta elégetése: a mintákat egy automata mintaadagoló segítségével, hélium vivőgáz áramban plusz oxigén hozzáadásával égeti el egy volfrám-oxiddal töltött 1020 °C-os oxidációs oszlopon. Az elemanalizátorban egy kétreaktoros rendszer található, amely egy oxidációs égetőoszlopból és egy redukciós oszlopból áll. A reaktorokat egy magnézium-perkloráttal töltött víztelenítő csapda és egy töltött gázkromatográfiás oszlop követi, amely a keletkező gázok időben történő elválasztását végzi. A kemencén belül általában kvarc béléscsővet alkalmaznak, ami 50-150 db minta égetését követően a visszamaradt hamuval könnyen eltávolítható.
- Ezután a mintagázt vivőgáz áram segítségével egy gázáram-redukáló „open split” egységen keresztül (ConFlow) a tömegspektrométer ionforrásába jut.
- A tömegspektrométerben a minta elektronütközéses ionizációját követően a pozitív töltésű ionok tömeg/töltés szerint a mágnes analízátorban szeparálódnak, majd tömegszámuként külön-külön egyedi Faraday-kalitkáknak detektálódnak.
- Végül a kapott adatok számítógépes kiértékelése történt.

A mérést minden ötödik ismeretlen minta után kalibráltuk szénmennyiségre egy szulfanilamid nemzetközi standard anyag kontroll mérése segítségével (Carlo Erba, $\delta^{13}\text{C}$ (vsPDB)= -26,69 ‰, C tartalom: 41,87%). Minden egyes ismeretlen mintából két-három párhuzamos mérést végeztünk, így a párhuzamos eredmények szórása adta meg a mérés bizonytalanságát.

A begyűjtött aeroszol széntartalmának meghatározásához szükség van a minták teljes tömegére, amelyet a kvarcszűrőknek a mintavétel során bekövetkezett tömegnövekedéséből határoztam meg. A teljes aeroszol tömeg illetve a mért széntartalom ismeretében meg lehetett határozni az aeroszol széntartalmát százalékban kifejezve.



10. Ábra: A Delta ⁺XP stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométerhez kapcsolt Fisons elemanalizátor és a kiértékelő számítógép fényképe (fotó: Gyökös Brigitta)

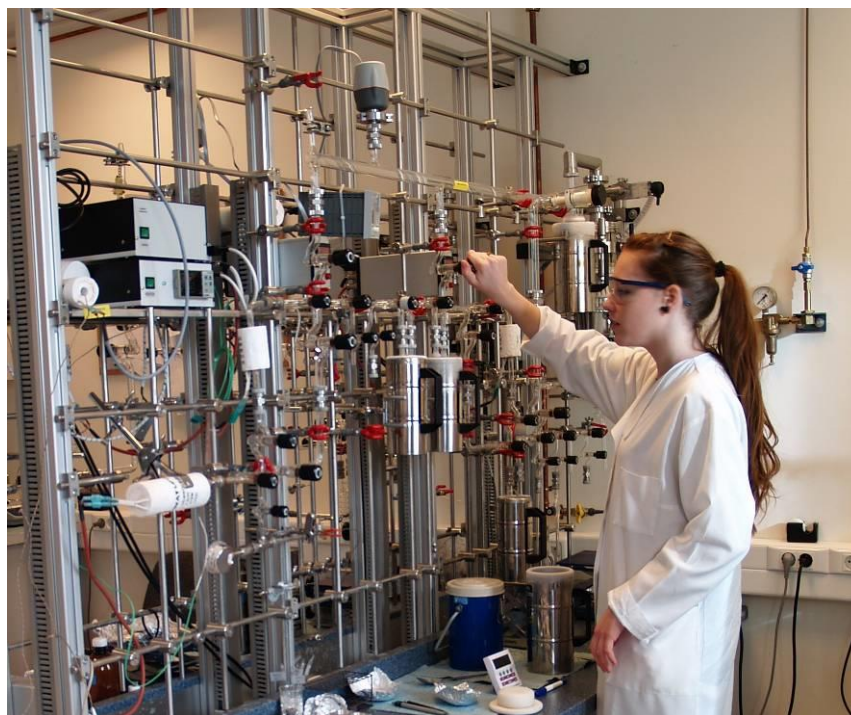
3.3. Aeroszol radiokarbon mérés

3.3.1. A minták égetése és grafit céltárgy előállítása AMS C-14 méréshez

A radiokarbon mérésekhez elsősorban havi átlagminták készítése volt a feladat, mivel eredetileg csak 1-2 hetes mintákat tudtunk venni. Az adott hónapban keletkezett

2-3 db szűrőnek az $\frac{1}{4}$ darabjait mértem be egy közös kvarc égetőcsőbe. A vizsgálatokhoz bemért $\frac{1}{4}$ darabokat gondosan lemértem, az eredményeket jegyzőkönyvben rögzítettem. A bemért minták az égetőcsőben kerültek át a laborba, ahol az égetőrendszer található.

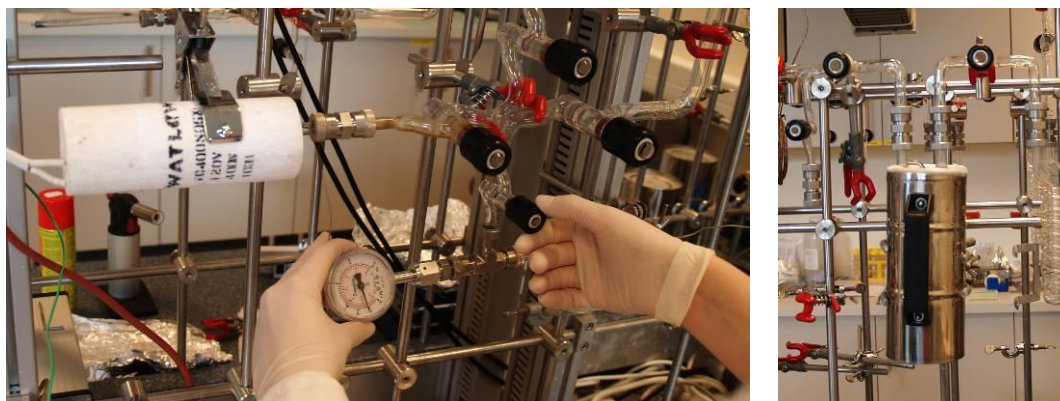
Az aeroszol szűrők égetése kis mennyiségű minták (1–0,1 mg C) feltárására alkalmas AMS feltáró rendszeren történt (lásd 11. ábra). A feltárás elve, hogy az elégetett mintából keletkező égési gázokat kriotechnikai úton szétválasztjuk, majd kinyerjük a tiszta CO₂-ot. Ezt a megoldást a nagy tapasztalattal rendelkező NSF AMS laborban (Tucson, AZ, USA) használják, és a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium az ő rendszerüket vette alapul a sajátjuk felépítésénél. A feltárás megfelelő hatásfokának eléréséhez 10⁻⁵ mbar vákuum szükséges, amelyet egy Varian SH-110 Scroll szivattyúval kapcsolt szintén Varian gyártmányú Navigator TV-301 típusú turbomolekuláris szivattyú biztosít. A nyomás méréséhez Edwards WRG kombinált vákuummérő-fejet és Edwards analóg kijelzőt alkalmaznak. A rendszerre úgy van kialakítva, hogy egyszerűen rá lehet csatlakoztatni a kvarccsőbe bemért mintát.



11. Ábra: A HEKAL-ban fejlesztett on-line AMS C-14 mintaégető és gáztisztító rendszer (fotó: Gyökös Brigitta)

A feltárás az aeroszol minta elégetésével indul, amit egy speciális csőkemencével végeztem (lásd 12. ábra). A minták égetése 950°C-on 10 percig zajlik 0,3 bar O₂ jelenlétében. Az égés során keletkező égéstermék először egy vízcsapdán halad át (12.

ábra). Ez a csapda a vizet, mint számunkra zavaró, felesleges anyagot -78°C hőmérsékletű szárazjég és izopropil-alkohol elegybe merülve fagyasztja ki. Ezt követően a CO_2 egy másik, -196°C -os folyékony nitrogén csapdában fagy ki. Ezután elszívom azokat a gázokat, amelyek nem fagynak ki a folyékony nitrogén hőmérsékletén (N_2 , O_2). A nitrogénes csapdában kifagyott gázok (CO_2 , NO_x , SO_2 ,...) ezt követően áthaladnak egy elemi ezüst és réz töltetű katalizátor kemencén, ahol a nitrogén és kén oxidoktól kötődnek meg.



12. Ábra: Az égetéshez használt kemence és az O_2 adagoló csap (balra), a feltárás közben használt vízcsapda (jobbra) (fotó: Gyökös Brigitta)

A feltáró rendszer utolsó szakasza két ismert térfogatú részre osztható ($V_{A+B} = 76,44 \text{ cm}^3$), amelyhez pontos nyomásmérő tartozik. A megtisztított CO_2 gázt ebbe a térbe terjesztettem ki, majd egy csap segítségével kettéosztottam.

A kiterjesztett CO_2 mennyisége adott térfogat mellett az abszolút nyomás ismeretében az általános gáztörvény alapján kiszámolható. A tiszta CO_2 gázt először egy ampullába fagyasztottam ki (13. ábra) a megfelezés után, majd vákuum alatt zártam le az ampullát, ezt követően egy rezerváló csőbe kifagyasztottam a CO_2 másik részét, majd szintén vákuum alatt forrasztópisztoly segítségével leforrasztottam. Az ampulla tartalmából grafit készült az AMS méréshez, a rezerváló cső pedig archiválásra került.



13. Ábra: Az ampullába zárt tiszta CO₂ gáz (fotó: Gyökös Brigitta)

A szén-dioxiddá alakítás, és kriogenikus tisztítás után a gázfázisú mintát általában grafitizálni szokás, ugyanis az AMS berendezés legkönnyebben és megbízhatóbban grafitból képes a C-14 mérését végrehajtani. A grafit nagy előnye, hogy szilárd, könnyen bejutatható az AMS vákuumrendszerébe, és kémiaiailag rendkívül stabil, nem lép reakcióba a környező levegővel sem.

Az AMS berendezések optimális teljesítményének eléréséhez ugyanakkor fontos követelmény a reprodukálható, jó minőségű és homogén grafit céltárgy (target) előállítása. Ahhoz, hogy a mintafeltárás során keletkezett szén-dioxid szenét kinyerjük, és grafitná alakítsuk át, első lépésként a szén-dioxidot redukálnunk kell szén-monoxiddá (CO). A zártcsöves grafitizálás lényege, hogy a CO₂ redukív közegben cink és vaskatalizátor jelenlétében elemi szénré redukálódik, amely a vas felületén „grafit” formájában válik ki [54]. Ezt a redukációs módszert alkalmazza az ATOMKI Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriuma is.

Ahhoz hogy a zártcsöves grafitizálás megvalósuljon, egy erre alkalmas rendszer kidolgozásához volt szükség. A zártcsöves rendszer rozsdamentes acélcsőből készült, amelyre párhuzamosan 8 ampulla illeszthető fel (14. ábra). A rendszer Swagelok szűrőkkel, csapokkal és csatlakozókkal (Ultra-Torr®) van ellátva. A rendszer elővákuumát egy Varian SH-110 Scroll szivattyú, a nagy-vákuumát (<10⁻⁵ mbar) pedig egy Navigator TV-301 típusú turbomolekuláris szivattyú szolgáltatja. A nyomásméréshez Edwards WRG kombinált vákuummérő-fejet és Edwards analóg kijelzőt használnak. A rendszerre csatlakoztatható a rezervált minta feltörő is, amelyre abban az esetben van szükség, ha a feltárás, grafitizálás vagy préselés során a minta megsemmisül.



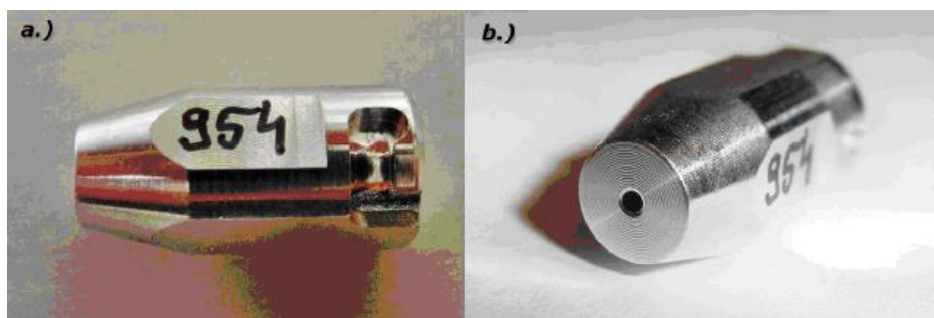
14. Ábra: Zártcsöves grafitizáló rendszer (forrás: ATOMKI)

A grafitizálást követően az üvegcsöveket feltörjük, és a kis kémcső tartalmát (grafit minta) egy mágnes segítségével megtisztítjuk az esetlegesen belehullott üvegszilánkoktól.



15. Ábra: Target előállítására alkalmas prés (forrás: ATOMKI)

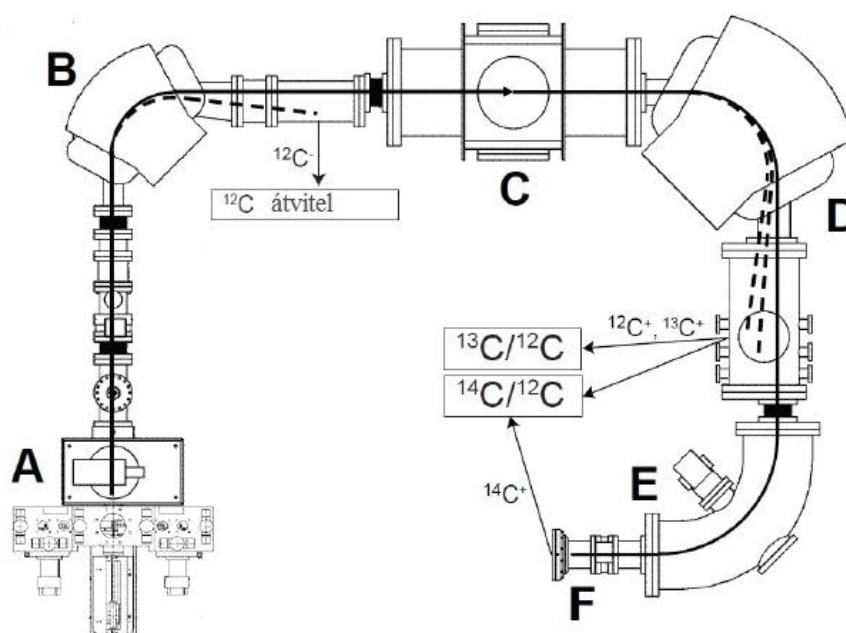
A 16. ábrán látható target megtöltése egy erre a célra alkalmas tartóban történik (15. ábra), amelyben az elkészült grafitot átöntjük az előzőleg feltört kémcsőből a target belsejébe, majd beprésszük a target hordozójába. A mintát tartalmazó targetet Eppendorf tartóba tesszük, lezárjuk, és így tároljuk a mérésig. [55]



16. Ábra: Alumínium target-tartó (a.) az 1mm-es homlokfuratába bepréselt grafit mintával (b.) (forrás: ATOMKI)

3.3.2. Radiokarbon mérése AMS mérőkészülékkel

A Mini radioCARbon DAting System (MICADAS) gyorsító tömegspektrométer koncepcióját a svájci Paul Scherrer Institute és ETH Zürich kutatóintézet dolgozta ki. A berendezés 1+ töltésű ionnyalábot hoz létre a gyorsító szakaszban a negatív szénionokból, valamint a többszörös molekula-ütköztetési módszert kihasználva csökkenti az interferáló molekulaionok mennyiségét a C-14 analízisre használt nyaláiban. A MICADAS AMS a C-14 mérés mellett a radiokarbon kor korrekciójához elengedhetetlen C-13/C-12 arányt is, amelyet egyidejűleg képes mérni a mintából. A rendszer elvi felépítése a 17. ábrán látható.



17. Ábra: A MICADAS C-14 AMS rendszer elrendezése és részei. A: ionforrás; B: kisenergiás tömegspektrométer; C: gyorsító; D: nagyenergiás tömegspektrométer; E: elektrosztatikus-tér analizátor; F: gázionizációs C-14 detektor (forrás: [56])

A berendezésben egy vákuum izolált gyorsító üzemel 200 kV terminálfeszültségen. Az ionforrás kialakításánál fő szempont volt, hogy a forrást befogadó kamra földpotenciálon legyen, azaz működő AMS esetén is könnyen kezelhető maradjon. Ennek érdekében az ionforrás minden nagyfeszültségű bevezetése egy földpotenciálon lévő vákuumkamrába alulról lett megoldva, izoláltan. A nagyfeszültségű tápegységek az ionforrás tartóvázának alsó részében lettek elhelyezve, egy Faraday-kalitkával védett térrészben. Ez a kialakítás 40 keV-os kivonási energia elérését teszi lehetővé a C- ionok számára. A Cs-tartály az ionforrás kamrában kapott helyet. A tipikus C- ionáram 30-50 μA közötti érték.

Az ionforrás egy többkatódos mintaváltó-rendszerrel van ellátva, amely egy lineáris elrendezésű tárban (lásd 18. ábra) összesen egyszerre 23 minta kezelésére képes, a vákuumkamrán belül.



18. Ábra: 22 db grafit targettel feltöltött mérési tár a MICADAS AMS ^{14}C méréshez (forrás: ATOMKI)

A laboratóriumok vagy közvetlenül az NBS oxálsav standardra vonatkoztatva adják meg az eredményeiket, vagy egy olyan másodlagos standardra vonatkoztatva, amelyet az NBS standarddal hitelesítettek. A nemzetközileg elfogadott referencia érték a radiokarbon koradatokhoz az NBS oxálsav. Az oxálsav C-14 aktivitása időben változik, a fenti definícióval megadott nemzetközi standard aktivitás időben állandó.

A mérések alkalmával 3 oxálsav C-14 standard mérendő (NBS SRM 4990C) kalibrációs céllal. Az oxálsav mellett 3 blank (háttér), vagyis fosszilis eredetű öreg (C-14-et nem tartalmazó) minta is mérésre kerül, a megfelelő háttérlevonás érdekében. Az AMS berendezés mérési pontossága nemzetközi referenciaanyagokon keresztül tesztelhető. Ilyen referenciaanyagok az IAEA (Nemzetközi Atomenergia Ügynökség) C1-C9 sorozatba tartó C-14 anyagok. Ezek C-14 aktivitása jól ismert értékek, amelyek

rögzítve vannak, így ellenőrizhető a mérés pontossága. Az alábbi 19. ábrán az MICADAS típusú AMS készülék látható. [50,55]



19.Ábra: MICADAS típusú gyorsítós tömegspektrométer (AMS)

(forrás: ATOMKI)

3.3.3. A mért ^{14}C eredmények megadásának módja

A légkör ^{14}C koncentrációja az 1950-60-as években a nukleáris fegyverkísérletek hatására a korábbi érték kétszeresére növekedett. A természetes háttérszint definiálása érdekében ezért bevezettek egy úgynevezett természetes radiokarbon szint („Modern Carbon”) referencia értéket. A konvenció szerint egy 1890-ben az atombomba kísérleteket megelőző időszakban a légkörrel egyensúlyban keletkezett fa évgyűrűinek ^{14}C tartalma 100 pMC (modern szén százalék). Amely elemi szénre vonatkoztatva fajlagosan $A_{\text{abs}} = 0,226 \text{ Bq/g C}$ aktivitásnak felel meg.

A svájci ETHZ intézet által kifejlesztett gyorsítós tömegspektrométer (Environ MICADAS) 2011 nyarán került installálásra a debreceni Atommagkutató Intézetben.

A tömegspektrométeres mérés során a minta ^{14}C tartalmát Fraction Modern (f_M) kaptuk meg, amely kifejezi, hogy a minta aktivitása hányad része a modernként definiált referencia értéknek [57]. Ugyanez százalékosan kifejezve a percent Modern Carbon (pMC) érték. Az égetésre bemért aeroszol minta széntartalmát a feltárás során kapott CO_2 mennyisége alapján is ellenőrizhetjük. Ugyanolyan mérési körülmények között a valódi minták mellet, velük együtt előkészített IAEA C9 (fosszilis-fa) és

fosszilis CO₂ gáz (Linde, Répcelak, Magyarország) háttérminták C-14 tartalmát is preparáltuk és mértük, hogy a preparálás jóságát ellenőrizzük. A C-14 mérés normalizálását NIST SRM 4990C Oxálsav II standard minták mérésével végeztük. A C-14 mérés során elért jellemző pontosság +/- 0,5% volt a modern mintákra vonatkoztatva.

Az AMS C-14 mérések során meghatározható volta minták referenciához viszonyított C-14/C-12 aránya, ami a nemzetközileg is használt, f_M (pMC/100) értékben adható meg. Az f_M a minta aktivitását az északi féltekén 1890-ben keletkezett faévgűrű aktivitásához, mintegy biológiai referencia szinthez viszonyítva adja meg. Mivel a fosszilis tüzelőanyagok összes C-14 tartalma mára már elbomlott, ezért az ilyen források f_M értéke nulla. Ezzel szemben a jelenkori biológiai eredetű aeroszol források folytonos kapcsolatban vannak a légkörrel, aminek következtében f_M értékeik a légkörével, illetve a mai biológiai anyagokkal megegyezők ($f_M \sim 1$). Mivel a napjainkban tüzelésre használt tűzifa egy része még a nukleáris fegyverkísérletekhez köthető C-14 bombacsúcs időszaka alatt (1960-1990 között) nevelkedett, ezért a fatüzelésből származó légköri széntartalmú aeroszol részecskék a mai légkörinél kissé magasabb radiokarbon hányadot örökölték. Az irodalmi adatok alapján a bomba-effektusos fák tüzelésből származó anyagok C-14 szintje ma átlagosan 1.08-szorosa a természetes szintűekhez képest, amit a számításoknál korrekcióba vettünk [58, 59, 60]. A légköri aeroszol mintákban a recens biológiai szén arányát (f_C , fraction of Contemporary) a bomba-effektusra korrigált C-14 Fraction Modern értékekből az alábbi formulával számolható ki [61].

$$f_C = f_M / 1.08$$

Mivel a minták összes széntartalmának fő forrásai a mai biológiai és a fosszilis források lehetnek, így a fosszilis aránya (f_f) az összes szénmennyiség fennmaradó hányada:

$$f_f = 1 - f_C$$

Definíciója szerint az f_C mennyiség 0 és 1 közötti értéket vehet fel, amikor is a 0 a teljesen fosszilis kibocsátást, míg az 1 a tisztán recens növényi forrást jelenti. Az f_C érték tehát a közvetlen növényi hozzájárulás mértéke [62].

4. Eredmények és következtetések

Ebben a fejezetben a 2012-es és 2013-as években a debreceni városi levegőből vett aeroszol mintáinkon végzett szénttartalom és radiokarbon mérések eredményeit mutatom be.

4.1. A debreceni levegő aeroszol tömegkoncentrációja

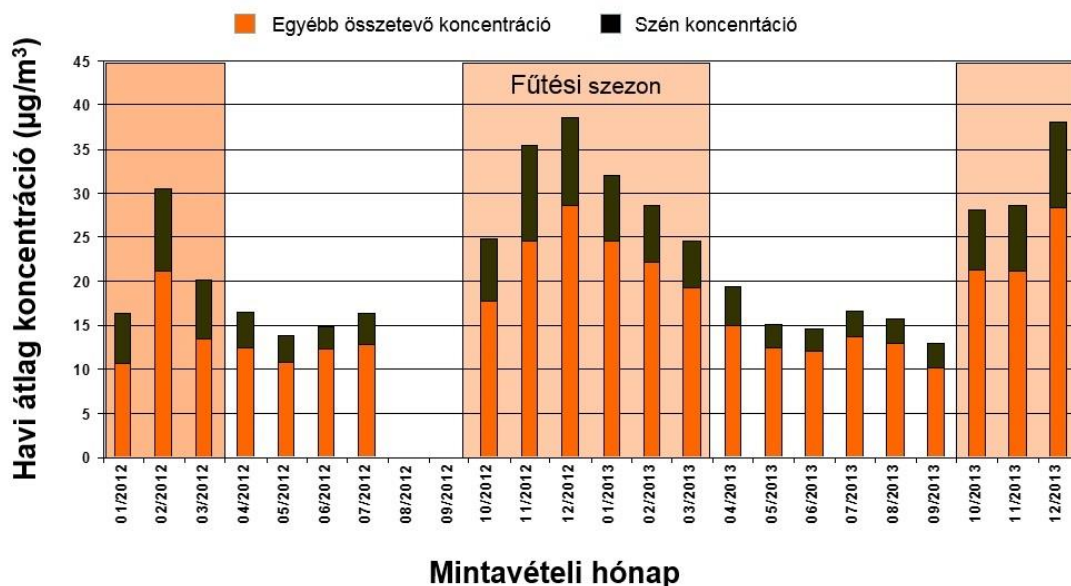
A mintavétel során felírásra került minden egyes minta esetén, hogy mennyi levegő áramlott át az adott kvarcszűrőn. Megmérve a mintavétel előtt és után a kvarcszűrő tömegét kiszámítható ezek különbségeként az adott mintavételi időszak alatt lerakodott aeroszol tömege. A szűrő tömegnövekedéséből és az átszívott levegő mennyiségéből ki tudtam számolni, hogy a mintavételi időszak alatt milyen volt az aeroszol átlagos koncentrációja ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) Debrecen város levegőjében.

A kapott eredményekből látható, hogy a késő őszi-tél eleji időszakban az aeroszol koncentrációja emelkedésnek indult, ami a fűtési időszak kezdetével és a kedvezőtlen meteorológiai körülményekkel magyarázható (4. táblázat).

4. Táblázat: A vizsgált időszak során mintázott levegő térfogata, a szűrőn felfogott finom frakciójú aeroszol tömege és számított koncentrációja

Mintavételi hónap/év	Havi átszívott légmennyiség (m ³)	Havi aeroszol minta tömege (mg)	havi átlagos aeroszol koncentráció (mg/m ³)
01/2012	527,12	17,55	16,34
02/2012	406,05	12,39	30,50
03/2012	405,57	8,19	20,04
04/2012	520,51	8,60	16,50
05/2012	373,73	5,15	13,75
06/2012	340,85	5,03	14,83
07/2012	479,54	7,97	16,28
08/2012	n.a.	n.a.	n.a.
09/2012	n.a.	n.a.	n.a.
10/2012	549,25	13,63	24,85
11/2012	408,35	14,38	35,28
12/2012	515,80	19,90	38,59
01/2013	526,99	16,81	31,88
02/2013	423,99	12,10	28,54
03/2013	433,11	10,62	24,55
04/2013	428,18	8,40	19,53
05/2013	424,54	6,44	15,13
06/2013	351,71	5,14	14,67
07/2013	503,59	8,36	16,61
08/2013	404,02	6,37	15,76
09/2013	402,76	5,19	12,89
10/2013	504,39	14,16	28,08
11/2013	402,30	11,49	28,56
12/2013	310,56	11,57	38,11

A PM2.5 aeroszol tömegkoncentrációja 13-39 µg/m³ között változott Debrecenben. Mindkét évben a téli hónapokban (november-február) mértem magasabb havi átlagos légköri aeroszol koncentráció értékeket, amelyekhez magasabb összes széntartalom értékek is társultak (lásd 20. ábra). Mindkét évben a maximum koncentráció decemberre volt jellemző, 2012-ben 38,59 µg/m³-rel, míg 2013-ban 38,11 µg/m³-rel.



20. Ábra: Debrecen levegőjének havi átlag aeroszol koncentrációk és abban a fekete színnel jelölve a szén mennyisége

Mindkét hónapban alacsony volt az átlaghőmérséklet, illetve a hideg mellett az is szerepet játszhat a magas koncentrációk kialakulásában, hogy decemberben, az ünnepek alatt, a lakosok nagy része otthon tartózkodott, így valószínűleg többet fűtöttek, ami nyilvánvalóan több aeroszol kibocsátással járt. Ugyanakkor mindkét évben a tavasz előrehaladtával a légköri aeroszol mennyisége folyamatos csökkenést mutat (fűtési időszak vége) és egy májusi minimumban végződik. A 2012. évi májusi minimum: $13,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a 2013-as évi pedig $15,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ volt. A májusi minimumot egy lokális nyári maximum követi, amely jól megfigyelhető a 2013-as évben ($16,61 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A 2013-as évben az abszolút minimum szeptemberben volt, mégpedig $12,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -es koncentrációval. 2012 augusztusában és szeptemberében a mintavétel technikai okokból megghiúsult, így akkor ezt a jelenséget nem volt lehetőség megfigyelni.

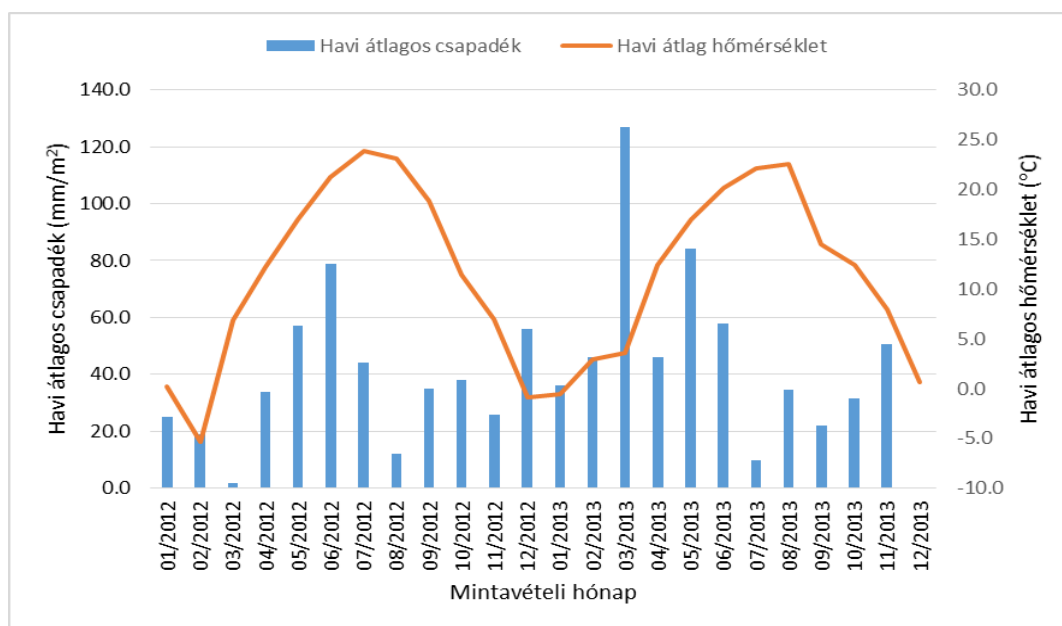
Az adatok alapján a 2012-es illetve a 2013-as évre is elmondható, hogy a téli maximum koncentráció megközelítőleg háromszorosa volt a nyári minimumnak.

Amint azt a 20. ábra is jól szemlélteti, a két éves eredmények alapján megállapítható az aeroszol koncentrációváltozásra jellemző szezonális: a fűtés kezdetekor (október) a PM_{2.5} aeroszol koncentráció növekedésnek indul, decemberben maximumot ér el, majd fokozatosan csökkenni kezd egészen a fűtési időszak végéig (május). A nyár ideje alatt enyhe lokális maximumot észlelünk, amit esetleg a fokozódó biológiai aktivitással és a nyárra jellemző meteorológiai körülményekkel magyarázható.

Hiszen nem mindegy, hogy az egyes hónapok mennyire csapadékosak, ugyanis az eső által nagy mennyiségű aeroszol mosódik ki a levegőből, így csökkentve az aeroszol aktuális koncentrációját a légkörben. Erre jó példa, 2013 májusa és júniusa, amik zivataros hónapok voltak, oly mértékben, hogy súlyos árvízi helyzet alakult ki az országban (21. ábra). Ehhez képest a július és az augusztus szárazabb volt (kisebb mértékű kimosódás, magasabb koncentráció) [63].

Természetesen kiugró adatokat is kaptam, ezek a változatos időjárási körülményeknek köszönhetők. Ilyen a 2012-es év februárja, amikor $30,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -es koncentráció volt jellemző (januárban és márciusban mindössze rendre $16,34$ illetve $20,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ezt a magas értéket valószínűleg főként a meteorológiai viszonyok szerencsétlen alakulása okozta. A meteorológiai adatok alapján 2012 januárjára enyhébb idő volt jellemző, tehát ebben a hónapban kevesebbet fűthettek a lakosok (lecsökkent az aeroszol koncentráció), majd februárban szibériai eredetű hideg levegő árasztotta el az országot (21. ábra).

A zord téli idő hatására intenzív fűtés indult, ami magyarázza a kiugró februári aeroszol koncentráció értéket [64]. Ebből az a következtetés vonható le, hogy az aeroszol koncentráció a téli időszakban, a lakossági fűtés intenzitásától s végső soron a havi átlaghőmérséklettől függ. Ha hidegebb az idő, akkor jóval többet fűtenek s így megemelkedik a kibocsátott égéstermék a levegőben, tehát maga az aeroszol koncentráció is.

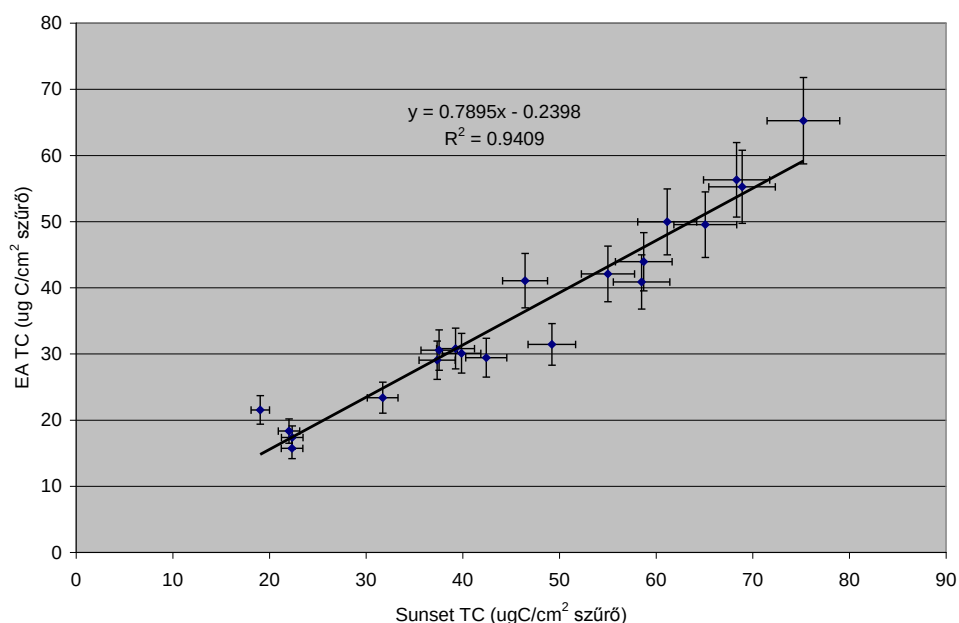


21. Ábra: A mintázott időszakban mért havi átlagos hőmérséklet és csapadék adatok (forrás: http://www.ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat_evkozi/e_met002.html)

4.2. Az aeroszol minták széntartalma

4.2.1. A kifejlesztett elemanalizátoros aeroszol széntartalom mérés validálása

A kifejlesztett elemanalizátoros aeroszol széntartalom mérés validálásához olyan valós aeroszol mintákat használtunk, melyek széntartalmát a nemzetközileg elismert SUNSET típusú aeroszol EC/OC/TC infravörös (NDIR) szénelemzővel előzetesen meghatározták [65]. Az összeméréshez használt aeroszol minták fajlagos széntartalma 20-80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ között változott szűrőnként.



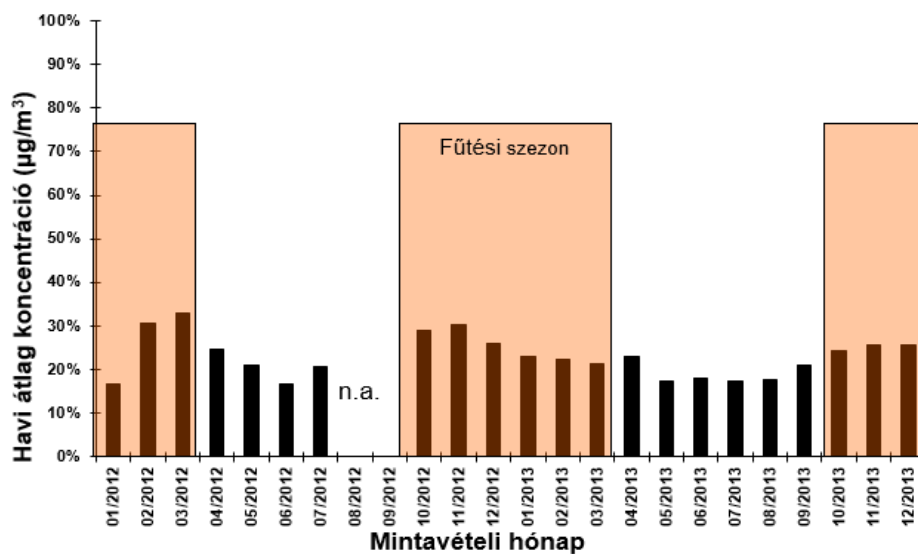
22. Ábra: A valós aeroszol mintákra a SUNSET készülékkel mért összes széntartalom (TC) függvényében a fejlesztett elemanalizátoros (EA) módszerrel mért értékek.

Az összemérés eredményeit bemutató 22. ábrából is látható, hogy a két független mérési módszer által szolgáltatott eredményeket között nagyon jó korreláció adódott ($R^2 > 0,94$), így az új EA módszerrel mért értékekből s a valós széntartalom értékek nagy biztonsággal kiszámíthatók.

4.2.2. A debreceni belvárosában gyűjtött minták széntartalma

A debreceni aeroszol mintákon mért eredmények alapján az aeroszol tömegszázalékában kifejezett széntartalmára is kimutatható egyfajta szezonális, ugyanúgy, mint az aeroszol légköri összes tömegkoncentrációjára (5. táblázat). A hidegebb időszakban az intenzívebb fűtés következtében több tüzelőanyagot égetnek el a lakosok, ezáltal több biogén vagy fosszilis szén bocsátanak a légkörbe. A 22. ábrán jól látható, hogy a nagyobb aeroszol koncentráció mellé rendre nagyobb széntartalom társul, vagyis az aeroszokok nagyobb százalékát adja a szén. Kiugró érték ebben az adatsorban is láthatóak, hiszen a 2012 év márciusában nem volt kimagaslóan nagy az aeroszol koncentráció ($20,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$) mégis a 2012 évre viszonyítva ebben a hónapban volt a legmagasabb átlagos széntartalom (33%). Ezt a jelenséget valószínűleg a hónapra jellemző kiugróan nagy szárazságnak (amely indokoltta az általános tűzgyújtási tilalom elrendelését) illetve a viharos szél által előidézett porviharoknak lehet tulajdonítani. Ugyanekkor az átlaghőmérséklet is alacsony volt ($9,5^\circ\text{C}$), és az előtte lévő hónapban gyakorlatilag folyamatosan fagypont alatt volt a napi átlag hőmérséklet (-3°C -os havi átlag hőmérsékletet).

2012-ben az aeroszol tömegének átlagosan a 25%-át tette ki a szén frakció, ami a nyári minimum (17%) és a kora tavaszi maximum (33%) között változott. 2013-ban az aeroszol tömegének átlagosan már csak 21%-a volt a szén, amely csökkenés lényegében az előző évihez képest sokkal enyhébb télnek volt köszönhető. A két évre jellemző nyári minimum értéke gyakorlatilag azonos volt (17%), viszont a 2012-es zord tél során egy extrém magas kora tavaszi széntartalom maximumot (33%) mértem, ami minden bizonnyal az intenzív tüzelésnek volt köszönhető.



23. Ábra: Százalékos széntartalom a debreceni aeroszolban

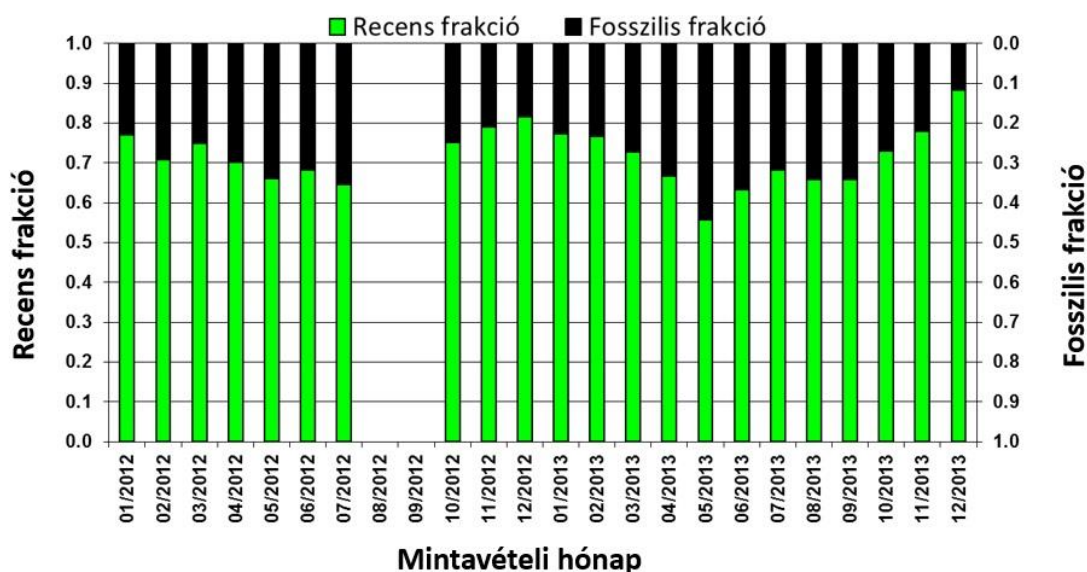
5. Táblázat: A vizsgált időszak során mintázott levegő széntartalma, szénkoncentrációja

Mintavételi Hónap	Havi összes szén (TC) tömeg (mg)	Szén koncentráció ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Egyéb összetevő koncentráció ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Szén % teljes szűrőn
01/2012	2,93	5,58	10,76	17%
02/2012	3,80	9,34	21,16	31%
03/2012	2,69	6,63	13,41	33%
04/2012	2,11	4,06	12,44	25%
05/2012	1,09	2,91	10,85	21%
06/2012	0,83	2,47	12,36	17%
07/2012	1,66	3,42	12,86	21%
08/2012	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
09/2012	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10/2012	3,94	7,11	17,74	29%
11/2012	4,36	10,69	24,59	30%
12/2012	5,16	10,00	28,58	26%
01/2013	3,89	7,37	24,51	23%
02/2013	2,71	6,40	22,14	22%
03/2013	2,26	5,25	19,30	21%
04/2013	1,92	4,47	15,06	23%
05/2013	1,13	2,63	12,50	17%
06/2013	0,92	2,63	12,03	18%
07/2013	1,46	2,90	13,71	17%
08/2013	1,12	2,78	12,98	18%
09/2013	1,09	2,70	10,19	21%
10/2013	3,44	6,82	21,26	24%
11/2013	2,95	7,33	21,23	26%
12/2013	2,95	9,86	28,25	26%

4.3. Az aeroszol minták széntartalmának radiokarbon eredményei, fosszilis/recens arány

A légköri aeroszol széntartalma recens (mai biológiai) illetve fosszilis szénből tevődik össze. A két komponens aránya évszakonként eltérő lehet, hiszen a természet biológiai aktivitása változik, másrészt az antropogén források (például fűtés) is erős szezonalitást mutatnak. Az antropogén forrásból származó aeroszol szene lehet fosszilis, de lehet recens is, ami a fűtésnél felhasznált tüzelőanyag fajtájától függ. Míg a fosszilis szénnek nincs mérhető radiokarbon tartalma, addig a mai biológiai szén fajlagos radioaktivitása közel 100pMC (100 pMC=226 Bq/kgC).

Az aeroszol széntartalmának a radiokarbon tartalmát a további eredményeket a 6. táblázat foglalja össze.



24. Ábra: A debreceni légköri PM2.5 aeroszolra meghatározott f_c és f_f értékek időbeli alakulása a megfigyelt 2012 és 2013 években

A 23. ábra mutatja az aeroszol széntartalmában a fosszilis illetve recens frakció százalékos megoszlását. 2012-ben és 2013-ban is a recens szén aránya decemberben volt a legmagasabb (81,5% 2012-ben és 88,2% 2013-ban), így a fosszilis szénarány szintén ekkor volt a legkevesebb (18,5% 2012-ben és 11,8% 2013-ban). A recens szén minimumok is az év ugyanazon hónapjára, májusra estek mindkét évben (66,1% 2012-

ben és 55,8% 2013-ban), amihez az éves maximális fosszilis arány társult szintén mindkét év májusában (33,9% 2012-ben és 44,2 % 2013-ban).

A 2013-as év decemberében a mérések szerint a recens szén aránya több mint hétszerese a fosszilis szénnek. Ami megdöbbentően nagy eltérésnek számít, hiszen a nyári hónapokban majdnem megegyező 55,8% (recens) illetve 45,2% (fosszilis) volt az arányuk.

Eredményekből az látható, hogy a fűtési időszakban, amikor egyébként a növényzet nyugalmi állapotban van, mégis megnő az aeroszol recens (biológiai) szén tartalma. Meglepőnek tűnhet, hogy egy biogén szénforrás legerősebben a tél közepén jelentkezik. A jelenség legvalószínűbb magyarázata az lehet, hogy bár ez valóban biológiai eredetű szén, de nem természetes forrásból, hanem antropogén forrásból származik, például a lakossági fatüzelésből.

A fával való fűtés egyre elterjedtebb Magyarországon, mivel a földgáz ára jelentősen megnövekedett. A nagymértékű fával való fűtésnek tulajdonítható az aeroszol széntartalmában recens frakció nagymértékű növekedése a fosszilissal szemben. A fával való lakossági tüzelés jellemzője az, hogy az égető berendezések leggyakrabban korszerűtlenek és nem megfelelő hatásfokon működnek, valamint nincsenek égéstermék-tisztító szűrőkkel ellátva.

A nyári időszakban a természetes eredetű recens szén keveredik az antropogén (közlekedés, ipar) eredetű fosszilissal. A téli időszakban a természetes eredetű szén forrásának intenzitása lecsökken, míg az antropogén forrásból származó szén mértéke fokozatosan nő (decemberig). A növekedés kiváltó ok a fűtés. A szén illetve gáztüzelés esetén fosszilis frakciójú, míg ezzel ellentétben fatüzelés esetén recens frakciójú szén tartalmazó aeroszol keletkezik.

6. Táblázat: Az aeroszol széntartalmának recens illetve fosszilis része

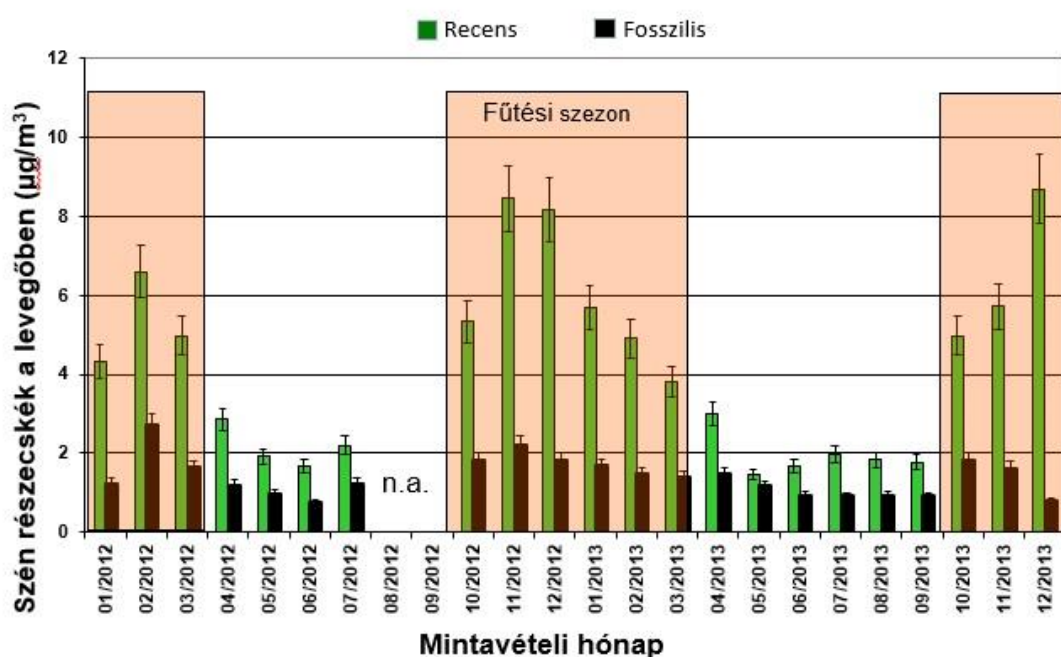
Mintavételi hónap	Szén koncentráció ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ($\pm 10\%$)	Recens C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ($\pm 10\%$)	Fosszilis C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ($\pm 10\%$)	C-14 pMC (%) ($\pm 0,5\%$)
01/2012	5,58	4,31	1,24	83,4
02/2012	9,34	6,61	2,74	76,4
03/2012	6,63	4,97	1,66	81,0
04/2012	4,06	2,85	1,20	75,9
05/2012	2,91	1,92	0,98	71,4
06/2012	2,47	1,69	0,76	73,7
07/2012	3,42	2,21	1,25	69,8
08/2012	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
09/2012	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
10/2012	7,11	5,35	1,82	81,2
11/2012	10,69	8,45	2,22	85,4
12/2012	10,00	8,16	1,85	88,1
01/2013	7,37	5,69	1,68	83,4
02/2013	6,40	4,91	1,49	82,9
03/2013	5,25	3,82	1,41	78,6
04/2013	4,47	2,98	1,50	72,1
05/2013	2,63	1,47	1,19	60,3
06/2013	2,63	1,67	0,94	68,4
07/2013	2,90	1,98	0,92	73,6
08/2013	2,78	1,83	0,95	71,2
09/2013	2,70	1,78	0,92	71,1
10/2013	6,82	4,97	1,85	78,8
11/2013	7,33	5,72	1,62	84,2
12/2013	9,86	8,70	0,81	95,3

Általánosságban megállapíthatjuk tehát, hogy a nyári időszakokban, amikor a természet aktivitása maximális nagyobb mennyiségben kerül természetes úton szén a légköri aeroszolba. Ezzel szemben ősszel és télen, ahogy a bioszféra aktivitása lecsökken akkor a természetes eredetű szén komponens aránya is csökken. Viszont az antropogén forrású szén a fűtés következtében nagyobb mennyiségben kerül a légkörbe a téli időszakban.

4.4. A levegőben az aeroszol formában lévő recens és fosszilis szén mennyisége Debrecen belvárosában

A levegőben aeroszol formában jelenlévő összes széntartalomról illetve a radiokarbon mérésekből nyert fosszilis/recens arányból kvantitatív módon kiszámítható a légköri fosszilis és recens aeroszol szénkoncentráció.

Amint azt a 24. ábra szemlélteti a fűtési időszakban megemelkedik mind a fosszilis, mind a recens aeroszol szén koncentrációja.



25. Ábra: A recens és fosszilis értékek alapján meghatározott recens és fosszilis széntartalmú aeroszol hozzájárulás abszolút tömegkoncentrációban

A fosszilis frakcióra jellemző, hogy téli maximummal, illetve nyári minimummal rendelkezik. 2012-ben a legmagasabb fosszilis szén koncentráció februárban volt ($2,74 \mu\text{gC}/\text{m}^3$), a legalacsonyabb pedig júniusban ($0,76 \mu\text{gC}/\text{m}^3$). 2013-ban a maximális fosszilis frakció koncentrációja októberben volt ($1,85 \mu\text{gC}/\text{m}^3$), míg a minimális decemberben ($0,81 \mu\text{gC}/\text{m}^3$). Arányaiban a téli maximum, 2012-ben valamivel több, mint három és félszerese volt nyári értéknek, míg a sokkal enyhébb telű 2013-as évben ez az arány csak 2,3 volt. Miközben a nyári minimum értékek nagyon hasonlóak, addig

a jóval hidegebb 2012-es téli maximum idején a levegő fosszilis szén aeroszol tartalma közel másfélszerese volt a 2013-as évben mért maximum értéknek.

2012-ben a legmagasabb recens szén koncentráció novemberben volt ($8,45 \mu\text{gC}/\text{m}^3$), a legalacsonyabb pedig júniusban ($1,69 \mu\text{gC}/\text{m}^3$). 2013-ban a maximális recens frakció koncentrációja decemberben volt ($8,7 \mu\text{gC}/\text{m}^3$), míg a minimális májusban ($1,47 \mu\text{gC}/\text{m}^3$). Arányaiban a téli maximum, 2012-ben közel ötszöröse volt nyári értéknek, míg a 2013-as évben ez az arány 5,9 volt.

Azon túl, hogy meglepő módon, télen a levegőben jóval magasabb recens szén tartalom volt jellemző, mint nyáron, itt is megfigyelhető a tavasz és ősz közötti kis mértékű lokális nyári maximum. Ennek a bonyolultabb szezonalitásnak az oka valószínűleg az, hogy a recens szénnek természetes és antropogén forrásai is vannak, ellentétben a fosszilissal, ami lényegében tisztán antropogén eredetű. A nyári lokális recens szén maximumot nagy valószínűséggel a nyáron felfokozódó természetes biológiai aktivitásnak a számlájára írhatjuk.

A két éves periódus alatt minden hónap esetében aeroszol formában a recens szén több volt a levegőben, mint a fosszilis szén. Ez a különbség a téli hónapokban mutatkozik meg legszélsőségesebben. A téli maximumok idején a recens aeroszol szén koncentrációja akár ötszöröse-hatszorosa is lehet a nyárra jellemző minimum értékeknek. Ezzel szemben a fosszilis szén aeroszol növekmény télen a nyárra jellemző értéknek csak kétszerese-háromszorosa volt. Tehát a recens szén mennyisége szezonálisan sokkal nagyobb ingadozásokat mutat abszolút koncentrációban a levegőben, a fosszilishez képest. Ennek alapvető oka az lehet, hogy az antropogén recens szénforrás, lényegében a lakossági fatüzelés, nagyon jelentős hozzájárulást ad a légkör recens szén aeroszol terheléséhez Debrecenben.

Méréseim alapján a fosszilis frakció 2012-ben átlagosan az összes aeroszolnak a 7,05%-át tette ki, míg 2013-ban 5,94%-át. A recens frakció pedig ennél nagyobb mennyiségben van jelen az összes aeroszolban, mégpedig 2012-ben 19,57%, míg 2013-ban 15,4% volt. Mindkét év mérési eredményei azt mutatják, hogy éves szinten a levegő recens szén aeroszol tartalma átlagosan közel háromszorosa a fosszilis szén mennyiségének.

5. Összefoglalás

Jelen tanulmányban arra törekedtem, hogy a Kárpát-medence egy nagy városában, Debrecenben meghatározzam a légköri széntartalmú aeroszol recens és fosszilis eredetű járulékát havi átlagmintákra vonatkoztatva. Mivel a levegőben lévő aeroszol szerves és elemi szénalkotói ($OC+EC=TC$) mellett sok szervesetlen eredetű összetevő is jelen van, ezért fontos volt ezen alkotók elkülönítése. A minták széntartalmát egy újszerű módszerrel, EA-IRMS csatolt rendszer segítségével határoztam meg. A C-14 minta előkészítés során a mintákat egy speciális feltáró rendszeren égettem el és a keletkezett CO_2 gázt kriotechnikai úton tisztítottam meg. Az AMS mérést követően meghatározható volt minden minta jelenkori szén arány (f_C) értéke, amelyek összehasonlításával mennyiségi megkülönböztetést tettem az egyes hónapokban tapasztalt recens és fosszilis aeroszol hozzájárulásokról a vizsgált időszakban.

A $PM_{2.5}$ aeroszol tömegkoncentrációja $13-39 \mu g/m^3$ között változott az általam vizsgált 2012-2013-as évek alatt. A két éves eredmények alapján megállapítható az aeroszol koncentráció változásra jellemző szezonális: a fűtési időszak közeledtével az aeroszol koncentrációja emelkedésnek indul és decemberben időszakos maximumot ér el, ami megközelítőleg háromszorosa a nyári minimumoknak.

A két éves időszak alatt az aeroszol széntartalma hasonló trendet követett, mint a teljes aeroszol tömegkoncentrációja. A vizsgált időszak leghidegebb hónapjában kiugróan magas széntartalom volt mérhető, ami minden bizonnyal az intenzív tüzelésnek volt köszönhető.

A légköri aeroszol fosszilis illetve recens széntartalmának az aránya egy nem várt információval szolgált, mégpedig, hogy a recens szén mennyisége akár hétszerese is lehet a fosszilis szén mennyiségének. Meglepő, de a fűtési időszakban, amikor a növényzet nyugalmi állapotban van, nő az aeroszol recens szén tartalma. Feltételezésem szerint ennek valószínűsíthető oka a lakossági fatüzelés, amely a gázárak növekedése miatt egyre elterjedtebb az országban.

A fosszilis szénkoncentrációk nyári minimum értékei mindkét évben nagyon hasonlóak. Viszont a jóval hidegebb 2012-es téli maximum idején a levegő fosszilis szén aeroszol tartalma közel másfélszerese volt a 2013-as évben mért maximum értéknek.

Meglepő módon, télen jóval magasabb recens szén tartalmakat mértem a levegőben, mint nyáron, ugyanakkor itt is megfigyelhető, mint az összes aeroszol koncentráció esetében is, a tavasz és őszi közötti kis mértékű lokális nyári maximum. Ennek a bonyolultabb szezonálisnak az oka valószínűleg az, hogy a recens szénnek természetes és antropogén forrásai is vannak, ellentétben a fosszilis szénnek, ami lényegében tisztán antropogén eredetű.

A két éves periódus minden hónapjában több volt a levegőben a recens szén, mint a fosszilis. Ez a különbség a téli hónapokban mutatkozik meg leginkább. A fosszilis frakció esetén a nyári minimum közel négyszerese is lehet a téli maximumnak, ami jelentős koncentráció emelkedés. De ehhez képest a recens frakció koncentráció növekedése sokkal nagyobb mértékű, hiszen a nyári minimumnak akár közel a hatszorosa is lehet a téli maximum. Ez extrém nagy koncentrációnövekedést jelent. Tehát a recens szén mennyisége szezonálisan sokkal nagyobb ingadozásokat mutat, mint a fosszilis. Ennek alapvető oka az lehet, hogy az antropogén recens szénforrás, lényegében a lakossági fatüzelés, nagyon jelentős hozzájárulást ad a légkör recens szén aeroszol terheléséhez Debrecenben.

Mindkét év mérési eredményei azt mutatják, hogy éves szinten a levegő recens szén aeroszol tartalma átlagosan közel háromszorosa a fosszilis szén mennyiségének, s a recens szén maximum télen, a szmogriadók időszakában volt. Mindez arra utal, hogy valószínűleg nem elegendő csak a fosszilis források korlátozására koncentrálni ilyen időszakokban, illetve azokról nem várható átütő eredmény, hiszen nem fosszilis, hanem recens szén az, amiből arányában is sokkal több van ekkor a levegőben. Ennek csökkentéséhez a lakossági fatüzelés korlátozására lenne szükség, vagy annak radikális modernizálására, ami már komoly társadalompolitikai és szociális problémákat vet fel. Azonban szem előtt kell tartanunk, hogy az általam vizsgált PM_{2.5} méretfrakciójú aeroszol jelentős szerepet játszik a különféle betegségek kialakulásában, magas koncentrációja a levegőben súlyos egészségügyi kockázatot jelent.

Az úttörő jellegű aeroszol C-14 vizsgálatok meglepő eredményt szolgáltatottak a városi aeroszol recens/fosszilis széntartalmának alakulását illetően, alapvetően átfogóan vizsgálja az aeroszol problémák megítélését s annak célszerű kezelési módját. A jövőben tervezzük az aeroszolban a különböző széntartalmú kémiai komponensek egyedi elválasztását (például vízoldható, elemi és szerves szén), s azon belül a fosszilis

és recens arányok behatóbb vizsgálatát, amellyel a különböző források hozzájárulását és szezonálisát még jobban meg lehet majd ismerni.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretnem kifejezni témavezetőmnek, Dr. Molnár Mihálynak, aki felkeltette érdeklődésemet a téma iránt, hogy lehetőséget biztosított a munkám elvégzéséhez. Köszönöm az értékes tanácsokat mind szakmailag, mind emberileg és, hogy mindvégig támogatott és bízott bennem.

Szeretnék köszönetet mondani Major Istvánnak, aki sokat segített a széntartalom illetve az AMS méréshez szükséges minta-előkészítés elsajátításában, az irodalomkutatásban, illetve a dolgozat szerkesztésében.

Köszönet illeti Gönczi Renátát, amiért a feltáró-rendszer működésével kapcsolatos tapasztalatait megosztotta velem.

Köszönettel tartozom Horváth Anikónak, Túri Mariannak és Dr. Futó Istvánnak a széntartalom-mérésekért.

Köszönettel tartozom Dr. Kertész Zsófiának és Furu Enikőnek a légköri aeroszol minta gyűjtésében.

Köszönöm Fórián Sándornak, hogy a dolgozathoz biztosította a debreceni hőmérsékleti illetve csapadék adatokat és ezzel színesítette az eredmények bemutatását.

Köszönetet mondok a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium kutatócsoportjának, hogy hallgatói státuszom ellenére kollégaként kezeltek és egyes esetekben még a véleményemet is kikérték. Örömmel tölt el, hogy betekintést engedtek több kutatásba is, amely egyértelműen a szakmai fejlődésemet szolgálta.

Végül, de nem utolsó sorban szívből köszönöm páromnak, családomnak és barátaimnak szerető támogatásukat, hogy mindvégig bátorítottak s buzdítottak céljaim elérésére.

A kutatás a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg

7. Felhasznált irodalom

- [1]. Baron P. A. - Willeke K: Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications. Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [2]. Hinds W. C.: Aerosol Technology, Properties, behaviour, and measurement of airborne particles. John Wiley & Son, New York, 1982.
- [3]. Gieré R. - Querol X.: Solid Particulate Matter in the Atmosphere. In: Elements. 2010. 6./4.. p. 215-222.
- [4]. Balogh K. – Csige I. – Dezső Z. – Kiss Á. Z. – Koltay E. – Kovách Á. – Rajta I. – Svingor É.: Fejezetek a környezetfizikából. Debreceni Egyetem Kossuth Egyetem Kiadó, Debrecen, 2003
- [5]. Andreae M.O. - Krutzen P.J: Biochemical sources and role in atmospheric chemistry. In: Science 1997. 276./5315. p. 1052-1058.
- [6]. [Sei98] Seinfeld J. H. - Pandis S.N.: Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [7]. Claeys M. [et al.]: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. In: Atmospheric Environment 2004. 38./25. p. 4093–4098.
- [8]. Claeys M. [et al.]: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. In: Science 2004. 303./5661. p.1173–1176.
- [9]. Kerényi A.: Általános környezetvédelem, Mozaik Kiadó, Szeged, 2001
- [10]. Kiehl J.T. – Rodhe H.: Modeling, Geographical and Seasonal Forcing due to Aerosols.. John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [11]. Andreae M.O. - Gelencsér A.: Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosol. In: Atmospheric Chemistry and Physics 2006. 6./10. p: 3131–3148.
- [12]. Molnár, A [et al.]: The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol. In: Atmospheric Environment 1999. 32./16. p. 2745–2750.

- [13]. Salma, I. [et al.]: Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest: physicochemical properties of inorganic species. In: *Atmospheric Environment* 2001. 35./25. p. 4367–4378.
- [14]. Decesari, S. [et al.]: Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 2006. 6./2. p. 375–402.
- [15]. Putaud, J.-P. [et al.]: A European aerosol phenomenology–2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. In: *Atmospheric Environment* 2004. 38./16. p. 2579–2595.
- [16]. Mayol-Bracero, O.L. [et al.]: Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia, 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. In: *Journal of Geophysical Research* 2002. 20./107.
- [17]. Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, New York, 1998
- [18]. Gelencsér, A.: *Carbonaceous aerosols*. Springer, Dordrecht, 2004.
- [19]. Guenther, A. [et al.]: A global-model of natural volatile organic compound emission. *Journal of Geophysical Research* 1995. 12./100. p. 8873–8892.
- [20]. Baltensperger, U. [et al.]: Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors. *Faraday Discussions* 2005. 130. p. 265–278.
- [21]. Tolocka, M.P. [et al.]: Formation of oligomers in secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*. 2004. 38. p. 1428–1434.
- [22]. Kalberer, M. [et al.]: Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science* 2004. 303. p. 1659–1662.
- [23]. Gao, S. [et al.]: Acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol. In: *Environmental Science and Technology* 2004. 38. p. 6582–6589.

- [24]. Limbeck A. - Kulmala M. - Puxbaum H.: Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. In: *Geophysical Research Letters* 2003. 30./19.
- [25]. Gelencsér, A. [et al.]: In-situ formation of light absorbing organic matter in cloud water. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 2003 45./1. p. 25–33.
- [26]. Jang, M.S. [et al.]: Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. In: *Science* 2002. 298. p.814–817.
- [27]. Krivácsy, Z. [et al]: Study on the chemical character of water-soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 2001. 39. p. 235–259.
- [28]. Kiss, G. [et al]: Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol. In: *Journal of Geophysical Research* 2002.107./D21. p. 8339.
- [29]. Duarte R.M.B.O. - Pio C.A. - Duarte A.C.: Spectroscopic study of the watersoluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions. In: *Analytica Chimica Acta* 2005. 530. p. 7–14.
- [30]. Zappoli, S. [et al]: Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. In: *Atmospheric Environment* 1999. 33. p. 2733–2743.
- [31]. Facchini, M.C. [et al.]: Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. In: *Nature* 1999. 401. p. 257–259.
- [32]. Decesari, S. [et al]: Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. In: *Atmospheric Environment* 2001. 35. p. 3691-3699.
- [33]. Varga, Z. - Kiss, G. - Hansson, H.-C.: Modelling the cloud condensation nucleus activity of organic acids on the basis of surface tension and osmolality measurements. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 2007. 7. p.4601–4611.

- [34]. Sullivan A.P. - Weber R.J.: Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with XAD-8 resin. In: Journal of Geophysical Research 2006. 111./D05.
- [35]. Ackerman S. A. - Knox J. A.: Meteorology. Jones & Bartlett Publishers, 2012
- [36]. Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Szerk.: Solomon, S., D. Qin et al., Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 675
- [37]. Durant A.J. – Harrison S.P. – Watson I.M.: Sensivity of direct radiative forcing by mineral dust to particle characteristics In: Progress in Physical Geography 2009. 33./1. p. 80-102.
- [38]. Eidels-Dubovoi S.: Aerosol impacts on visible light extinction in the atmosphere of Mexico City. In: The Science of the Environment 2002. 287. P. 213-220.
- [39]. Andreae M.O. – Jones C.D. - Cox P.M.: Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. In: Nature 2005. 435./7046. p. 1187-1190.
- [40]. Ramanathan V. [et al.]: Aerosols, climate, and the hydrological cycle. In: Science 2001. 294. p.2119–2124.
- [41]. Grassó S. - Grassian V.H. – Miller R.L.: Indicatons between mineral dust, climate, and ocean ecosystems. In: Elements 2010. 6./4. p. 247-252.
- [42]. Andrade F. - Orsini C. - Maenhaut W.: Relation Between Aerosol Sources and Meteorological Parameters for Inhalable Atmospheric Particles in Sao Paulo City, Brazil, In: Atmospheric Environment 1994. 28. p. 2307-2315.
- [43]. Curtis L. [et al]: Adverse health effects of outhair air pollutants. In: International Environment 2006. 32./6. p. 815–830.
- [44]. Jordi B.: Feinstaub macht krank, Bundesamt für Umwelt BAFU, 2005
- [45]. Magyar P.: A tüdő és a légzőrendszer anatómiája. Medicina, Győr, 1998.

- [46]. Oberdörster G. - Oberdörster E. - Oberdörster J.: Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. In: Environmental Health Perspectives. 2005. 113./7. p.823–839.
- [47]. Hertelendi Ede: Radiokarbon kormeghatározás. MTA Atommagkutató Intézet, Debrecen 1997.
- [48]. Venkataraman [et al]: Residential Biofuels in South Asia: Carbonaceous Aerosol Emissions and Climate Impact. In: Science 2005. 307./5714. p.1454-1456.
- [49]. Molnár M.- Hertelendi E. - Veres M.- Radiokarbon: Alkalmazások és perspektívák a környezetvédelemben és az iparban. Magyar Tudomány, Magyar Tudományos Akadémia folyóirata. 2012. 173./ 2. p. 152-161.
- [50]. Molnár Mihály: A szén és a idő: Radiokarbon kormeghatározás. In: Fizikai Szemle Magyar Fizikai Folyóirat 2006. 6. p- 181-184.
- [51]. Debrecen Megyei Jogú Város Környezetvédelmi Programja. 2009-2014. VII. fejezet Levegővédelem. Plán 97 Kft. Debrecen. 2009. p.61-81.
- [52]. Saulius Trakumas and Donald L. Smith, SKC Inc. Modular Impactors: Accurate, Simple-to-operate, and Cost-effective Environmental PM Samplers.
- [53]. Rossmann A.: Determination of stable isotope ratios in food analysis. In: Food Reviews International. 2001. 17.3. p. 347 - 381.
- [54]. Rinyu L. [et al.]: Optimization of sealed tube graphitization method for environmental C-14 studies using MICADAS. In: ^{SCI}Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2013. 294. p. 270-275.
- [55]. Molnár M. [et al.] ⁺XP: Az új debreceni C-14 AMS laboratórium bemutatása. In: Archeometriai Műhely 2012/3. p 147-160
- [56]. Schulze-König, T – Wacker, L. – Synal, H-A. Direct Radiocarbon Analyses of Exhaled Air. In: Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2011. 26. p. 287–292.

- [57]. Molnár M. [et al.]: EnvironMICADAS: A mini ^{14}C AMS with enhanced gas ion source interface in the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies.(HEKAL), Hungary. In: Radiocarbon 2013. 55. p.338-344.
- [58]. Levin I. - Kromer B: Twenty years of high-precision atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ observation at Schauinsland station. In: Radiocarbon 1997. 39./2. p.205–18.
- [59]. Levin I. [et al.]: A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO_2 over Europe by $^{14}\text{CO}_2$ observations. In: Geophys. Research Letter 2003. 30./23. p.:2194
- [60]. Szidat s. [et al.]: Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden. In: Atmospheric Chemistry a Physics 2009. 9. p.1521-1535.
- [61]. Levin I.- Hesshaimer V.:Radiocarbon- A unique tracer of global carbon cycle dynamics. In: Radiocarbon 2000 42./1. p.69-80.
- [62]. Air Quality Expert Group, 2005
- [63]. <http://www.idokep.hu/hirek/ez-tortent-2013-ban>
- [64]. <http://www.idokep.hu/hirek/ez-tortent-2012-ben>
- [65]. Birch M. E. – Cary R. A.: Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposure to Particulate Diesel Exhaust. In: Aerosol Science and Technology, 1996. 25 p. 221-241