

Debreceni Egyetem



Természettudományi Kar

**VÁROSI ÉS BARLANGI AEROSZOLOK  
VIZSGÁLATA PIXE ÉS MIKRO-PIXE  
MÓDSZERREL**

doktori (PhD) értekezés

Kertész Zsófia

Debreceni Egyetem TTK  
Debrecen, 2000

Készült  
a Magyar Tudományos Akadémia  
Atommagkutató Intézetének Elektrosztatikus  
Gyorsítók Osztályán  
Debrecenben



Témavezető: Dr. Kiss Árpád Zoltán

# 1. BEVEZETÉS

A légköri aeroszol, és különösképpen az antropogén eredetű részecskék, számos globális környezeti problémával - kedvezőtlen klímaváltozás, ózonlyuk, levegőszennyezés és egészségügyi hatások - állnak kapcsolatban [Kul99].

Ahhoz, hogy megérthessük hatásaikat valamint légkörfizikai és légkörkémiaili folyamatokban játszott szerepüket, ismerni kell a légköri aeroszol mennyiségét, méreteloszlását és összetételét, valamint ezek időbeli és térbeli változásait.

Az alacsony kimutathatósági határokkal jellemzett multieleemes analitikai módszer, a PIXE (részecske indukált röntgenemisszió, elnevezése az angol megfelelő **P**article **I**nduced **X**-ray **E**mission kifejezésből képzett betűszóként terjedt el) különösen jól alkalmazható a légköri aeroszol kutatásokban, amikor is nagyszámú, kis anyagmennyiségű minta gyors, komplex vizsgálatát kell elvégezni.

Az aeroszol elemi összetételének vizsgálata mellett egyre inkább az érdeklődés előterébe került az egyedi szemcsék elemzése, azok fizikai, kémiai és morfológiai jellemzőinek meghatározása. A fény- és elektronmikroszkópiaili vizsgálatokat hasznosan egészíti ki a PIXE módszert pásztázó mikronyaláb technikával kombináló ún. mikro-PIXE módszer. Ennek segítségével széles rendszám tartományban, az elektron mikroszondánál akár két nagyságrenddel jobb detektálási érzékenységgel, közel 1  $\mu\text{m}$ -es térbeli feloldással lehet információt nyerni az aeroszol minta, és azon belül az egyedi szemcsék tulajdonságairól.

Bekapcsolódva a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének (ATOMKI) Elektrosztatikus Gyorsítók Osztályán folyó légköri aeroszol kutatásokba PhD munkám célja városi és barlangi aeroszol minták vizsgálata volt PIXE és mikro-PIXE módszerek alkalmazásával. Célként szerepelt még az elemi összetétel mellett az aeroszol jellemzőinek összetettebb vizsgálata is, amihez új, méret szerinti

szeparációt valamint megadott időfeloldású, folytonos mintavételt lehetővé tevő technikák (kaszád impaktor, "streaker") bevezetése és alkalmazása vált szükségessé.

Dolgozatom első részében áttekintést adok a légköri aeroszolra (2. fejezet) valamint a PIXE módszerre (3. fejezet) vonatkozó irodalmi ismeretekről, bemutatok néhány, a munka során alkalmazott mintavételi technikát, ismertetem a kísérleti eljárást, (4. fejezet), valamint tárgyalom az elemkoncentrációk és elemarányok mintavételi paramétereiktől (pl. szívósebességtől) való függésének meghatározására irányuló kísérletek eredményeit (5. fejezet).

A dolgozat második részében (6. fejezet) foglalkozom a debreceni régióra jellemző aeroszol méret szerinti eloszlásának, elemösszetételének, szezonális változásának, valamint szennyező forrásainak meghatározásával Debrecenben és egy háttérterületen (Hortobágyi Nemzeti Park) gyűjtött aeroszol mintákon végzett PIXE és mikro-PIXE vizsgálatok alapján.

Befejezésül, a 7. fejezetben, bemutatom a PIXE módszernek egy új, jelen munkában bevezetett alkalmazási területén, a barlangi aeroszol kutatásában elért eredményeimet. A mintavétel a Szemlő-hegyi-barlangban történt, amely a sűrűn lakott budai Rózsadomb területe alatt fekszik, és ahol a budapesti Szent János Kórház évek óta barlangterápiás részleget működtet. Mind a környezetvédelem, mind a barlangterápia szempontjából fontos, hogy ismerjük és nyomonkövessük a barlangi klímaparamétereket, és ezen belül a barlangi aeroszol jellemzőit és azok változásait. A barlangi kutatás célja az volt, hogy kiterjesszük a légkörkutatáshoz kifejlesztett standard mintavételezési technikák alkalmazását a közel 100 %-os relatív páratartalmú barlangi környezetre, meghatározzuk a barlangi aeroszolok - s benne a külső, antropogén eredetű szennyezők - összetételét, méreteloszlását, a barlangjáratok mentén való eloszlását és terjedését, szezonális változásait, és forrásait. A barlangi aeroszolok vizsgálata közelebb vezethet a karsztbarlangok tisztító hatásának, a barlangterápia hatásmechanizmusának, valamint a budai termálkarszt barlangok keletkezésében és formakincsük kialakulásában közrejátszó folyamatoknak a megismeréséhez is.

## 2. LÉGKÖRI AEROSZOL

*Aeroszolnak* nevezzük valamely gáznemű közegben finoman eloszlott szilárd vagy folyadék részecskék együttes rendszerét [Mész97], [Hin82].

Az aeroszol viselkedésének leírásánál a *részecskeméret* a legfontosabb paraméter. Egy aeroszol részecske összes tulajdonsága kisebb-nagyobb mértékben függ a méretétől, sőt, a tulajdonságokat meghatározó törvényszerűségek is változnak a részecske méretével. A folyadék részecskék általában gömb alakúak, a szilárd részecskéknek azonban lehet összetett alakja is. Az aeroszokok viselkedését leíró elméletek csak gömb alakú részecskéket tudnak kezelni, ezért bevezettek egy idealizált méretet, amelyet *ekvivalens aerodinamikai átmérő*-nek (EAD) nevezzük. A részecske átmérőjén a továbbiakban az ekvivalens aerodinamikai átmérőt értjük, amit egy olyan egységnyi - a vízzel azonos - sűrűségű gömb alakú részecske átmérőjeként definiálunk, amelynek az aerodinamikai viselkedése a levegőben megegyezik a kérdéses részecske viselkedésével; értékét az átmérő és a relatív sűrűség négyzetgyökének hányadosa adja meg [Hin82]. A 2,5  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb átmérőjű részecskéket durva részecskéknek (durva módus vagy durva frakció), az ennél kisebbeket finom részecskéknek (finom módus vagy finom frakció) nevezzük.

Az aeroszol leggyakrabban mért tulajdonsága, amely egészségügyi és környezetellenőrzési szempontból is a legfontosabb, a *tömegkoncentráció*. Ez a gáznemű közeg egységnyi térfogatában mért részecskeanyag tömege, szokásos mértékegysége  $\text{g/m}^3$ ,  $\text{mg/m}^3$  vagy  $\mu\text{g/m}^3$ .

A *légekőri aeroszol* a troposzférában található természetes és mesterséges eredetű szilárd és folyadék halmazállapotú részecskék

összetett és dinamikus rendszere. Méretük a néhány molekulából álló aggregátumok nm-es méretétől 100 µm-ig terjed, ezt a határt az ülepedési sebesség szabja meg.

A légköri aeroszolk sokféle természetes és antropogén folyamat következtében keletkeznek (2.1. táblázat).

**2.1. táblázat.** Légköri aeroszol részecskék forrásai [IPCC96]

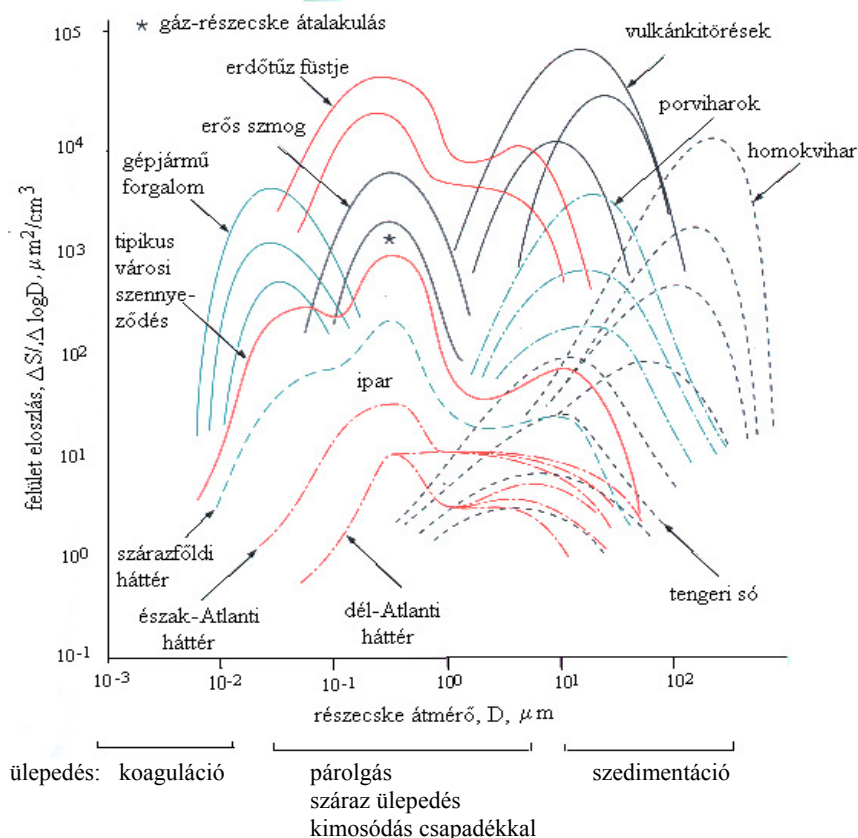
Forrás	kibocsátás, Mt/év
<b>Természetes</b>	
Elsődleges	
talaj eredetű por (ásványi aeroszol)	1500
tengeri só	1300
vulkáni por	33
biológia hulladék	50
Másodlagos	
természetes prekursorokból származó szulfátok, pl. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	102
biogén VOC <sup>1</sup> -kből származó szerves vegyületek	55
NO <sub>x</sub> -ből származó nitrátok	22
<b>Összesen</b>	<b>3060</b>
<b>Antropogén</b>	
Elsődleges	
ipari por, stb.	100
ásványi fűtőanyagokból származó korom (elemi szén)	8
biomassza égetésből származó korom	5
Másodlagos	
SO <sub>2</sub> -ből származó szulfátok, pl. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140
biomassza égetés	80
NO <sub>x</sub> -ből származó nitrátok	36
<b>Összesen</b>	<b>370</b>
<b>Összesen</b>	<b>3430</b>

A keltési mechanizmus szerint elsődleges és másodlagos részecskéket különböztetünk meg. Az elsődleges aeroszolk közvetlenül jutnak a légkörbe főleg diszperziós folyamatokon keresztül, a folyadék vagy szilárd halmazállapotú másodlagos aeroszolkat nukleációs és kondenzációs folyamatok hozzák létre gáz halmazállapotú prekursorokból.

Légköri aeroszolk méret szerinti eloszlása látható a 2.1. ábrán. A szemcsék többsége a 0,1 és 10 µm közötti mérettartományba esik. A talaj eredetű por, a vulkáni por és az elsődleges antropogén forrásokból

<sup>1</sup> VOC: illékony szerves vegyület

származó aeroszol nagy részét durva részecskék teszik ki, amelyek a forrásuk közelében hullanak ki egy-két órán belül. A légtörben hosszabb ideig tartózkodó részecskék zöme a gázok kibocsátásából képződő másodlagos aeroszol. A másodlagos részecskék mérete a koaguláció révén gyorsan növekszik az akkumulációs mérettartományig (0,1 - 2  $\mu\text{m}$ ).



Átlagos életidejük a légtörben két hét [Har96], és a légtörri áramlások, a szél akár több ezer kilométer távolságra is elszállíthatják őket.

### 2.1. ábra. Légtörri aeroszolok mérettartományai [Smi98]

Habár az aeroszol kibocsátására vonatkozó becslések nagyon bizonytalanok, az a táblázatból is nyilvánvaló, hogy globális méretekben a természetes források járuléka jóval meghaladja a mesterségesekét. Az antropogén források járuléka 10 % körül van. A természetes források – kontinentálisak és óceániak – csoportonként nagy területeken

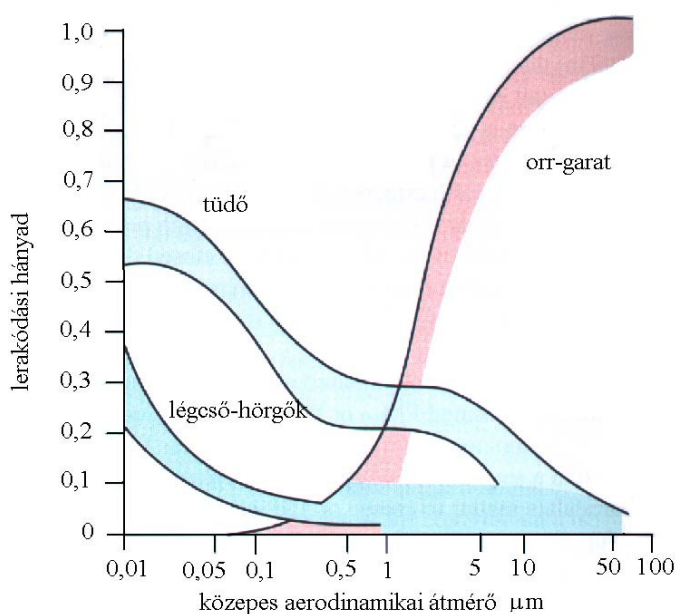
egyenletesen oszlanak el a Föld felszínén, és a kibocsátott aeroszol nagy kiterjedésű forrásterületekről származik. Ezzel szemben az antropogén források ugyan kisebb magnitúdójúak, de földrajzilag kisebb területekre koncentrálnak. Ezeken a területeken előfordulhat, hogy az antropogén járulék meghaladja a természetes eredetű összetevő mértékét.

Keletkezési módjuk sokfélesége és rövid életidejük miatt az aeroszolk koncentrációja, méreteloszlása és kémiai összetétele széles határok között változik térben és időben, környezeti hatásaik ezektől a paraméterektől függve változnak. Habár az aeroszolk az atmoszféra teljes tömegének csak egy töredékét (kb.  $10^{-8}$ ) teszik ki, fontos szerepet játszanak az atmoszféra kémiájában, hatással vannak az emberek és állatok egészségére és jólétére, valamint befolyásolják a klímát is.

## **2.1. Aeroszolk egészségügyi hatásai**

A légköri aeroszol emberi egészségre gyakorolt negatív hatása már évek óta ismert, és amióta korrelációt találtak az Egyesült Államok nagyvárosainak közelében lévő aeroszolkoncentráció és a megnövekedett halálozási arány között [Rei95], az aeroszol miatti egészségi kockázat újra az érdeklődés középpontjába került. További, az Egyesült Államokban, az Európai Unióban, Brazíliában és még néhány országban végzett vizsgálatok [And94] összefüggést mutattak ki a megnövekedett aeroszol koncentráció és a légzőrendszeri, érrendszeri és rákos halálozások, valamint a tüdőgyulladás, asztma és más légzőszervi megbetegedések megnövekedett kockázata között. A legtöbb amerikai vizsgálat során a halálozás és a PM<sub>10</sub> (10 µm EAD-nél kisebb részecskék) közötti összefüggést vizsgálták, mivel az USA-ban 1997-ig csak erre vonatkozóan voltak hatósági határértékek [EPA97]. További vizsgálatokból azonban kiderült, hogy a korreláció még jobb, ha csak a PM<sub>2,5</sub> (2,5 µm EAD-nél kisebb átmérőjű) részecskéket, vagy a finom frakció szulfát tartalmát vették figyelembe. A következetes monitorozás elégtelensége miatt a kérdés, hogy vajon maga a finom részecske tömeg, vagy pedig annak valamelyik alkotója okozza a megnövekedett egészségi kockázatot, még nem tisztázott.

A kis aeroszol részecskéktől (PM10) eredő terhelés főleg a légzőrendszeren keresztül éri az emberi szervezetet. A belélegzett részecskék okozta kockázat függ a kémiai összetételüktől és attól, hogy a részecskék a légzőrendszer mely részében rakódtak le. A lerakódás szempontjából a légzőrendszert három részre oszthatjuk: a feji rész, amely az orrot, a szájat, a garatot és a géget tartalmazza, a légső-hörgő tájék, amely magába foglalja a levegő útját a gégtől a hörgőkig bezárólag, és végül a tüdő vagy alveoláris rész, ahol maga a gázcsere folyamata történik. A 2.2. ábra a különböző méretű részecskék lerakódásának valószínűségét mutatja az emberi légzőrendszer különböző részeiben [Wil96]. A lerakódás helye függ a részecske méretétől. A 10  $\mu\text{m}$ -nél



nagyobb részecskék közel 100 %-a, valamint az 5-10  $\mu\text{m}$  aerodinamikai átmérőjű részecskék 60-80 %-a befogódik az orr-garat régióban. A kisebb részecskék azonban mélyen behatolhatnak a tüdőbe.

**2.2. ábra.** Valószínű lerakódási hányadok a légzőrendszer egyes részeiben az ICRP tüdődinamikával foglalkozó csoportjának modellszámításai alapján

Ha egy részecske egyszer lerakódott a légút mentén, akkor ott is marad egy bizonyos ideig, attól függően, hogy milyenek a részecske kémiai tulajdonságai, a traktus melyik részébe került, és hogy ott milyen tisztító folyamatnak van kitéve.

Az első két régiót nyálka borítja, amely folyamatos mozgásban van a légzés és a nyelés következtében, így néhány részecske elérheti a gyomrot is. Ilyen módon az itt lerakódott részecskék néhány órán belül kikerülnek a légzőrendszerből. A gázkicserélő szerepe miatt az alveoláris régióknak nincs ilyen védő nyálkarétege, és az itt lerakódott vízben nem oldódó részecskéktől csak nagyon lassan, hónapok, évek alatt tud megszabadulni a tüdő. A vízben oldódó részecskék átjutnak a léghólyagok vékony membránján és bekerülnek a véráramba. A szilárd részecskék lassan feloldódhatnak, vagy találkozhatnak a tüdő makrofágjaival (egyfajta fehérvérsejt), amelyek semlegesíthetik ezeket a részecskéket, és évekre elraktározhatják a tüdőben. Más részecskéket a makrofágok a tüdő nyirokcsomóiba szállíthatnak. A rostos szerkezetű por, mint például a szilícium, ellenáll ennek a tisztulási folyamatnak, és fokozatos hegesedést vagy fibrózist okoz az alveoláris régióban.

## **2.2. Az aeroszolk hatása az éghajlatra**

Egy másik, az utóbbi években nagy érdeklődésre számot tartó terület az aeroszolk globális klímára gyakorolt hatása. Az aeroszolk sugárzási viszonyokra gyakorolt hatása lehet direkt és indirekt. A direkt hatást a napsugárzás szóródása és abszorpciója okozza az aeroszolk részecskéken. A sugárzási hatás nagyságát az optikai mélység és az aeroszolk réteg vastagsága határozza meg. Minél nagyobb az optikai mélység, annál nagyobb a sugárzáskicserélődés. Ha ez az atmoszféra magasabb régióiban (pl. a sztratoszférában) megy végbe, ezen a magasságon növekedni fog a hőmérséklet, míg lejjebb csökken. Az aeroszolk sugárzást módosító tulajdonságai függnék a részecskék méreteloszlásától: ha az effektív sugár nagyobb, mint 2  $\mu\text{m}$ , úgy viselkednek, mint az üvegház gázok (pl.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), és az összesített hatásuk a melegedés irányába mutat a hosszuhullámú földi sugárzás abszorpciója miatt. Ha az effektív sugár kisebb, mint 2  $\mu\text{m}$  (a legtöbb

légtörri aeroszol ilyen), akkor a rövidhullámú napsugárzás visszaverése válik az elsődleges folyamattá, és ez összességében hűtő hatást eredményez [Col98].

Az indirekt hatás az aeroszol részecskéknél a felhőképződésben játszott szerepéből, és heterogén kémiai folyamatokban való részvételéből adódik. Kondenzációs magokként növelhetik a felhők előfordulását és megváltoztathatják tulajdonságait (például megváltoztathatják a felhőt alkotó cseppek méretét és koncentrációját - nagyobb számú kisebb csepp növeli a felhő sugárzást visszaverő képességét). Heterogén kémiai folyamatokban való részvételük befolyásolhatja a légkörben nyomokban lévő egyes összetevők (üvegház gázok, és sztratoszférikus ózont kiüleptítő vegyületek) koncentrációját [Col98].

A legtöbb antropogén eredetű aeroszol részecske a troposzféra felső rétegében található. A fentebb leírtaknak megfelelően az antropogén aeroszolnak hűtő hatás tulajdonítható, de azt, hogy milyen mértékben fog a klíma változni az aeroszolok hatására, nem lehet előre tudni. Habár a különböző globális klíma modellek figyelembe veszik az aeroszolok és a felhők hűtő hatását, hatásuknak becslésében nagy a bizonytalanság az aeroszolok forrásainak, eloszlásának és tulajdonságainak hiányos ismerete miatt. Ahhoz, hogy pontosan értelmezni lehessen a napjainkban végbemenő globális klímaváltozást és megjósolni a jövőben végbemenő folyamatokat, további nagy számú, megbízható, egymással összevethető, a Föld különböző részeiről származó megfigyelési és analitikai adatra van szükség.

### **2.3. Aeroszol mintavétel**

Az aeroszol minták vétele teljes egészében fizikai folyamatok alapján történik. Pontosán mért térfogatú levegőt szivattyúzunk át olyan szűrőberendezéseken, amelyek egy vékony aeroszol réteget eredményeznek az aeroszol részecskék méret szerinti szeparációja nélkül, vagy részecskeméret szerint szétválasztva. Fontos, hogy a szivattyú működése ne eredményezzen újabb szennyeződést, továbbá lokális levegőáramlások keltésével ne zavarja a reprezentatív mintavételt. Ezeket a feltételeket a membránszivattyúk teljesítik.

Azt, hogy a mintagyűjtéshez milyen mintavevőt célszerű alkalmazni, több tényező határozza meg. Elsősorban az, hogy melyik aeroszol összetevőt akarjuk meghatározni, és milyen analitikai módszerrel.

A továbbiakban néhány, vizsgálataink során használt mintavevő típust ismertetek.

### **Szűrők**

Légköri aeroszol mintavételéhez leggyakrabban szűrőket használnak. Azt, hogy milyen típusú szűrőt alkalmaznak, a vizsgálati módszer határozza meg.

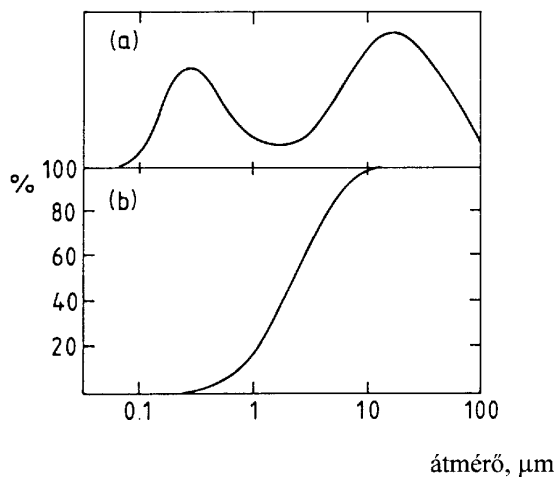
A leggyakrabban használt szűrő a szálás szerkezetű üveg, mivel erős, nem nedvesedik, és nagy a gyűjtési hatásfoka. Hátránya, hogy viszonylag sok nyomelemet tartalmaz, amelyek mennyisége szűrőről szűrőre változik, így többnyire csak az aeroszol tömegének meghatározására használják.

Mikroszkópos és elemanalitikai vizsgálatokhoz a membránszűrők a legalkalmasabbak, amelyeket vékony polimerfólián maratott nyomtechnikával létrehozott egyforma méretű lyukak sorozata jellemez. 0,003  $\mu\text{m}$ -tól 8  $\mu\text{m}$ -es pórusátmérőig állnak rendelkezésre különböző membránszűrők. Az aeroszol összetételének kémiai vizsgálatához cellulóz-nitrát vagy cellulóz-triacetát anyagú membránszűrőket alkalmaznak széles körben, mivel ezek az anyagok jól oldódnak szerves oldószerekben.

PIXE vizsgálatokhoz polikarbonát alapanyagú membránszűrőket használunk. A Nuclepore Costar polikarbonát szűrők különösen alkalmasak PIXE-vel végzett környezeti aeroszol mérésekre, mivel nincs zavaró háttérük, egyenletes lyukátmérőjük, nagy a porozitásuk (néhány százalék) és rendkívül vékonyak (a 8  $\mu\text{m}$  lyukátmérőjű szűrő esetében a lyukak száma  $10^5 \text{ cm}^{-2}$ , tömege  $1 \text{ mg/cm}^2$ , és vastagsága 7  $\mu\text{m}$ ).

Légköri aeroszol minta idealizált méreteloszlása látható a 2.3. ábrán [Joh88], [Cah81]: a részecskék méretük alapján két frakcióra oszlanak, durva és finom frakcióra. Természetesen adódik tehát, hogy a vizsgálatok céljából a durva és finom frakció közötti határt 2,5  $\mu\text{m}$ -nél húzzuk meg. A két méretfrakció jól elkülöníthető egy 8  $\mu\text{m}$ -es Nuclepore

szőrővel, amelynek a befogási hatásfok függvénye a 2.3.b. ábrán [Joh88] van feltüntetve. Az 50 %-os szőrési hatásfok épp a részecskeméret-eloszlási görbe minimumánál van, ennek eredményeképpen a finom frakciót csaknem teljesen átereszt, amely egy másik, 0,3-0,4  $\mu\text{m}$

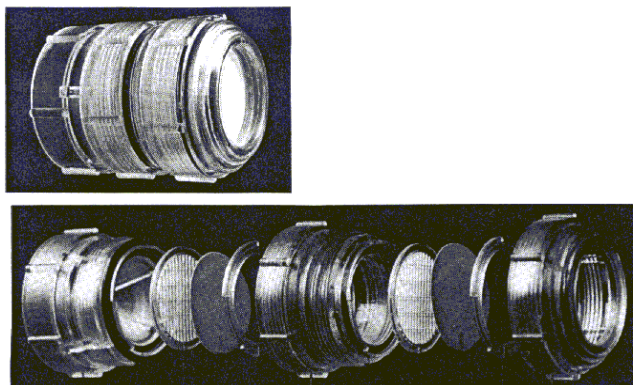


pórusátmérőjű Nuclepore szőrővel közel 100%-os hatásfokkal összegyűjthető. Így két különböző pórusátmérőjű szőrő egymás utáni soros alkalmazásával elvégezhető az egyszerű méret szerinti szeparálás.

**2.3. ábra.** (a) Tipikus légekőri aeroszol tömegeloszlása a részecskeméret függvényében

(b) A 8  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore szőrő befogási hatásfoka

Egy általunk is használt kétfokozatú mintavevő látható a 2.4. ábrán.

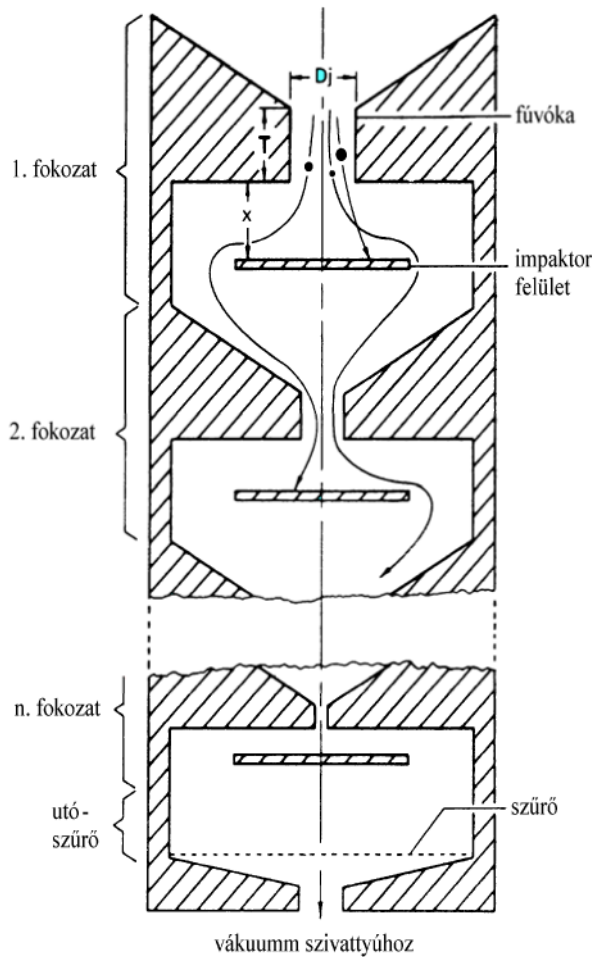


**2.4. ábra.** NILU kétfokozatú mintavevő [NILU]

A mintavevőben egy 8  $\mu\text{m}$  és egy 0,4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű, 47 mm átmérőjű Nuclepore Costar polikarbonát membránszűrő van egymás után elhelyezve. Az előzőeknek megfelelően a durva módusú (2,5  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű) aeroszol részecskéket a 8  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű, a finom módusú (2,5  $\mu\text{m}$ -nél kisebb EAD-jű) részecskéket pedig a 0,4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű szűrő gyűjti össze.

**Kaszád impaktor (CI)**

Méret szerint frakcionált mintasorozatokat inerciális szeparáció révén nyerhetünk. Ennek egyik eszköze a kaszád impaktor (2.5. ábra),



amely a levegőben lévő részecskéket aerodinamikai átmérőjük szerint osztályozza.

E berendezésben a levegő néhány osztályozó fokozaton halad keresztül, minden egymást követő fűvókánál egyre nagyobb sebességgel. Minden fokozat átlátszó a levegővel áramló azon részecskék számára, amelyek átmérője kisebb a fokozat aerodinamikai paramétereit által meghatározott kritikus értéknél. Azok a részecskék, amelyek nem tesznek eleget ennek a feltételnek, becsapódnak a fokozathoz tartozó ütközési felületbe, amely egyúttal mintatartó alapként szolgál. Az, hogy az egyes fokozatokon

**2.5. ábra** Kaszád impaktor sematikus rajza [Hin82]

befogott részecskék mely mérettartományba esnek, függ az adott fokozat előtti fúvóka átmérőjétől, a fúvóka és az impaktor felület távolságától, és az előző fokozat befogási tulajdonságaitól. Konstans szívósebesség és egyre kisebb átmérőjű fúvókák kombinációja eredményeként a levegőminta sebessége egyre nagyobb lesz, ahogy áthalad a mintavevőn, és egyre kisebb méretű részecskék rakódnak le az egymást követő fokozatokon.

Azokat a részecskéket, amelyek az utolsó fokozaton is átmennek, egy utószűrővel lehet összegyűjteni. Kaszkád impaktorokkal gyűjteni lehet nedves és szilárd részecskéket egyaránt. Az egyes méretfrakciók súlya mérhető, és a részecskéket könnyen el lehet távolítani a mintatartóról további vizsgálatok céljára.

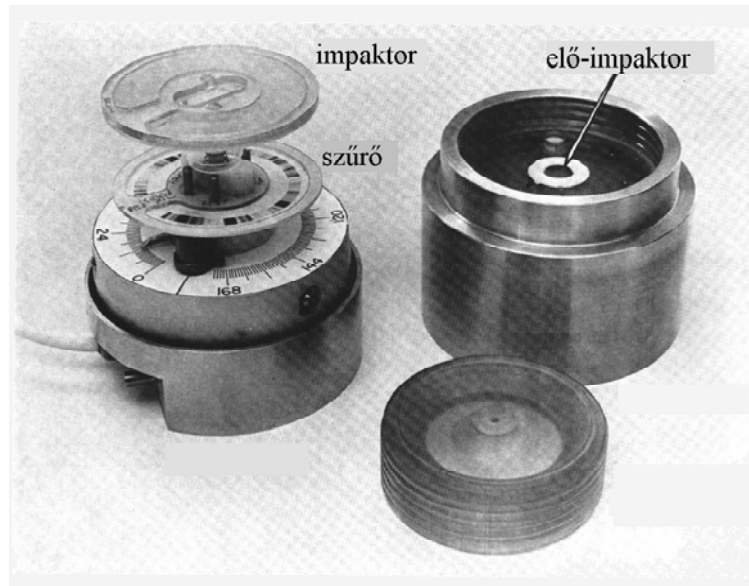
Mivel a kaszkád impaktorban a részecskék szétválasztása aerodinamikai méretük alapján történik, a kaszkád impaktorok különösen jól használhatók egészségügyi vizsgálatoknál. A részecskék viselkedését és a különböző impaktor fokozatokon történő leválasztódását reprezentatívnak tartják az emberi légzőrendszerbe kerülő részecskék viselkedésének leírására [Slo98], [GA].

### ***Streaker***

Az aeroszolak időbeli eloszlásának vizsgálatát teszi lehetővé az ún. „streaker” mintavevő.

A PIXE International által gyártott mintavevő [PI] (2.6. ábra) egy kör kerülete mentén folytonos aeroszol mintát szolgáltat egy hét vagy akár hosszabb időintervallum alatt.

Egy 0,3  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore szűrő van felragasztva egy 82 mm átmérőjű korongra. Ezt a szűrőt folyamatosan lépteti egy időzítő motor egy 1x8 mm<sup>2</sup> nagyságú szívó nyílás felett, amely egy folytonos, 8 mm széles sávban aeroszol nyomot eredményez a szűrőn. A szűrő fölé lehet helyezni egy szintén forgó impaktort és egy előimpaktort is. Összeszerelés és üzembe állítás után a levegő a középső fúvókán lép be a rendszerbe, és beleütközik az álló előimpaktor felületbe, így a streakerbe csak egy bizonyos méretnél kisebb részecskék léphetnek be (ez függ a szívósebességtől, általában 10  $\mu\text{m}$  EAD a felső határ).



**2.6. ábra.** PIXE International streaker mintavevő

A tovább áramló levegőből ezután a léptetőmotor által a szűrőt tartalmazó koronggal szinkronban mozgatott impaktorra rakódnak le a durva méretfrakciójú részecskék ( $2,5-10 \mu\text{m}$  EAD), a  $2,5 \mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű részecskék az impaktorral együtt léptetett szűrő fokozat megfelelő csíkjában gyűlnek össze. Az impaktor gyűjtő felületén és a szűrőn ily módon kapott folytonos mintából a bombázó nyaláb méretével arányos időfelbontással (1-3 óra) nyerhetünk adatokat.

### 3. A PIXE MÓDSZER

A PIXE (**P**article **I**nduced **X**-ray **E**mission, részecske indukált röntgen-emisszió) atomfizikai folyamaton alapuló analitikai módszer. A vizsgálandó mintát gyorsítóból nyert töltött részecske nyalábbal sugározzák be, és vizsgálják a mintában lévő targetatomok legerjesztődése során kibocsátott röntgensugárzást.

Már 1914-ben, Moseley úttörő munkája [Mos13] során ismertté vált a fékezési sugárzás folytonos spektrumában megjelenő karakterisztikus röntgen vonalak energiája és a sugárzást kibocsátó anyag (elem) atomszerkezete közötti szoros kapcsolat. Hamar nyilvánvalóvá vált, hogy a röntgenspektroszkópia segítségével lehetővé válik összetett minták sokelemes vizsgálata, de a megfelelő röntgen-spektrométerek hiánya miatt még több évtizednek kellett eltelnie a rutinszerű szisztematikus analitikai alkalmazásokig.

A töltött részecske gyorsítók megjelenése már a század első felében lehetővé tette a protonokkal vagy nehezebb ionokkal keltett röntgensugárzás vizsgálatát, azonban az energia diszperzív röntgenspektrometria ugrásszerű fejlődése a lítium-driftelt szilícium detektorok megjelenésének köszönhetően az 1960-as évek végétől kezdődött.

Először 1970-ben Johansson és munkatársai [Joh70] mutatták be, hogy a 2 MeV energiájú protonokkal történő gerjesztés és a Si(Li) detektorral való röntgendetektálás kombinációja egy nagyon hatékony többelemes nyomelem-analitikai módszert eredményez.

Az új analitikai módszer, amely PIXE néven vált ismertté, gyors fejlődésnek indult. Ennek több oka volt. A környezeti problémák iránti megnövekedett érdeklődés miatt szükség volt egy hatékony nyomelem-

analitikai módszerre. A PIXE alkalmas módszernek bizonyult például a levegő szennyezettségének valamint a környezetben és az emberi szervezetben lévő toxikus elemeknek a meghatározására. Ezen kívül sok magfizikai laboratóriumban szabaddá váltak a kis energiájú gyorsítóberendezések, mivel a magfizikai érdeklődés eltolódott a nagyobb energiájú tartományok irányába. Érdeemes volt a meglévő gyorsítókat és a rendelkezésre álló kiegészítő berendezéseket (elektronikát, detektorokat, számítógépeket) más, így pl. analitikai célokra felhasználni.

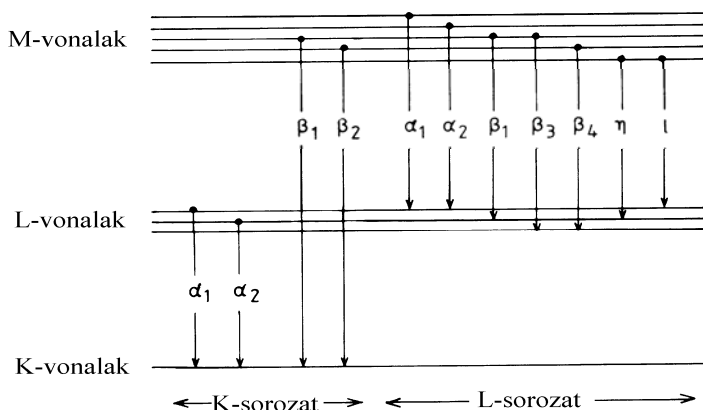
Tovább növelte a PIXE iránti érdeklődést a mikronyaláb technika fejlődése. Coockson és munkatársai [Coo72] 1972-ben 4  $\mu\text{m}$ -es nyalábméretet értek el kvadrupól mágnesekkel történő fókuszálással. Ma rutinszerűen állítanak elő 1  $\mu\text{m}$ -es vagy még kisebb, 100 pA intenzitású nyalábokat. Az ilyen nyaláboknak sok érdekes alkalmazási területe van, de nyomelem vizsgálatokhoz PIXE-vel kombinálva (mikro-PIXE-nek is nevezik) egy nyilvánvaló alternatívát kapunk, mivel a PIXE a legérzékenyebb analitikai módszer, amelyet a mikronyalábos technikával együtt lehet alkalmazni.

A világon számos PIXE laboratórium működik. Ezek egyike az ATOMKI Elektrosztatikus Gyorsítók Osztályának PIXE csoportja, amely jelenleg a PIXE módszer mellett a mikro-PIXE technikát is alkalmazza.

### 3.1. A PIXE módszer elméleti áttekintése

A PIXE röntgenspektroszkópián alapuló analitikai módszer. Ha töltött részecskével bombázzuk az atomot, a részecske és az atomot körülvevő elektronok kölcsönhatásában végbemenő folyamatok egyike a röntgenemisszió. A töltött részecske valamelyik belső héjről kiüt egy elektront, melynek helyén lyuk marad (ionizáció). Amikor az így kapott lyuk betöltődik egy külső héj elektronjával, a vizsgált atomra jellemző karakterisztikus röntgensugárzás emittálódik (Moseley-törvény), vagy az energia átadódik egy külső héj elektronjának, és ez az elektron távozik az atomból (Auger-elektron).

Attól függően, hogy az ionizáció melyik héjon ment végbe, és melyik magasabb héjről töltődött be a lyuk, beszélünk  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$ , ... karakterisztikus röntgensugárzásról (3.1. ábra).

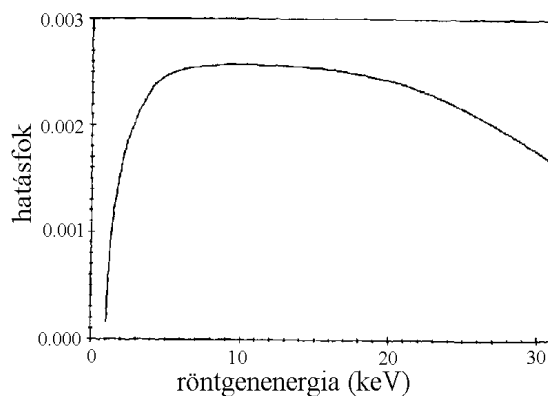


**3.1. ábra.** A fő K és L átmenetek [Joh88]

A PIXE olyan kis energiájú részecskegyorsítóra épül, amelyen protonokból, vagy néhány esetben héliumból és nehezebb ionokból álló nyalábot lehet előállítani. Analitikai célokra általában Van de Graaff típusú gyorsítók 2-3 MeV-es protonnyalábját használják.

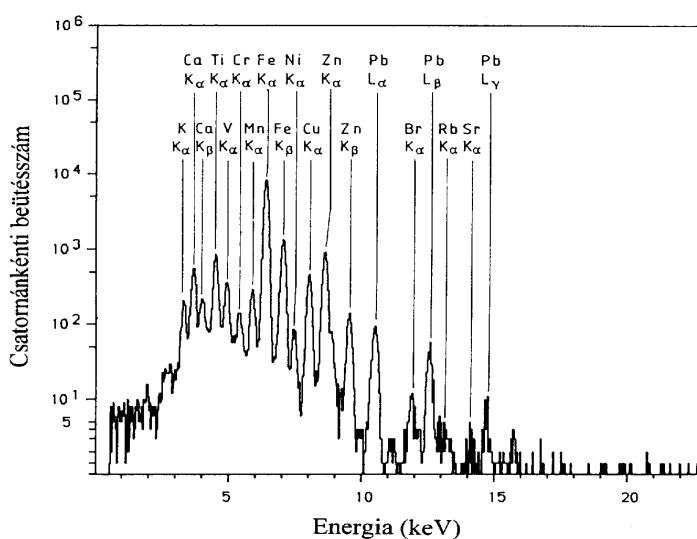
A gyorsítóból kilépő nyaláb szórófolián és kollimátorrendszeren való áthaladás után a kívánt méretben és intenzitáseloszlással lép be a mérőkamrába. A kamrában általában több minta analízisére van lehetőség anélkül, hogy a kamra vákuumát meg kellene bontani. A mérőrendszer legfontosabb részei a röntgensugarak mérésére szolgáló detektor és a mintára eső protonnyaláb árammérésére szolgáló Faraday-kalitka. A minta általában egy vékony tartófoliára felvitt biológiai anyag, aeroszol lerakódás, porrég vagy egy megszáradt folyadéksepp maradványa. Ezek mind vékony minták, amelyekben áthaladva a nyaláb energiája csak kis mértékben csökken, és ezáltal lehetséges a Faraday kalitkában való árammérés. Vastag minták esetében (fémek, ötvözetek, üvegek, ásványok, stb.), amikor a nyaláb teljesen elnyelődik a mintában, más elrendezés kell az áram mérésére.

Kevés kivételtől eltekintve a karakterisztikus röntgensugárzás spektroszkópiájához lítium-driftelt szilícium detektorokat használnak. Ezeknek a detektoroknak nagy a hatásfoka a kérdéses röntgenenergia tartományban (2-20 keV) (3.2. ábra [Joh88]).



**3.2. ábra.** Egy 30 mm<sup>2</sup> felületű, 5 mm vastag Si(Li) detektor elméleti hatásfokgörbéje, amely egy pontszerű röntgenforrástól 30 mm távolságban van elhelyezve (az abszorbeáló rétegek becsült vastagsága: berillium ablak - 0,025 mm; arany elektród - 0,02 μm; szilícium holtréteg - 0,1 μm)

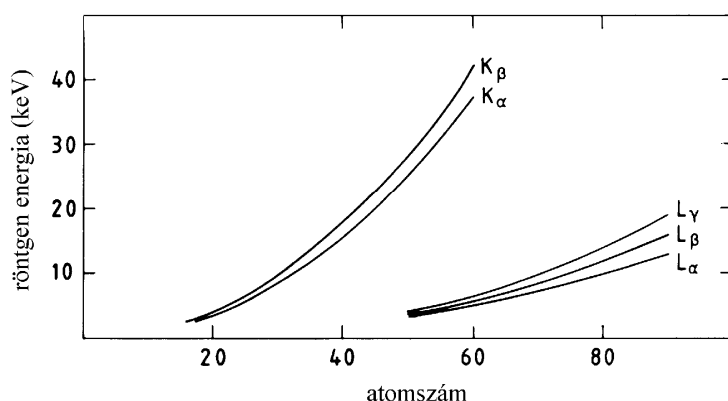
Az energiafeloldás, amely az 5,9 keV energiájú csúcs félértékszélességeként van definiálva, általában 160 eV, ami nagyon jó feloldásnak tekinthető, és ami azt jelenti, hogy a periódusos rendszer szomszédos elemeinek K<sub>α</sub> csúcsai tökéletesen elkülöníthetők a spektrumban. Egy tipikus PIXE spektrum látható a 3.3. ábrán.



**3.3. ábra.** Egy esővíz minta PIXE spektruma. [Joh88]

A mintából kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás csúcsai a mintában lejátszódó belső gerjesztési folyamatok eredményeként létrejövő folytonos háttéren ülnek. Valamely elemet a spektrumban jelenlévő csúcs alapján akkor mondhatunk detektálhatónak, ha teljesül az  $N_Z^i \geq 3\sqrt{N_h}$  összefüggés, ahol  $N_Z^i$  a csúcsban lévő impulzusok száma,  $N_h$  pedig a csúcs alatti háttérimpulzusok száma [Joh88]. Ennek a háttérnek a pontos ismerete rendkívül fontos. Lényeges háttérösszetevő kis röntgenenergiáknál a bombázórészecskék által a mintában keltett szekunder elektronoktól származó fékezési sugárzás, nagyobb röntgenenergiáknál pedig a mintarétegben lassuló bombázórészecskék fékezési sugárzása, valamint a nagyenergiájú röntgensugárzás és a nyaláb keltette magreakciókból származó gammasugárzás Compton-szóródása a detektoron.

A könnyű és közepesen nehéz elemek a K-röntgenvonalak, míg a nehéz elemek, mint az ólom, az L-vonalak segítségével figyelhetők meg (3.4. ábra [Joh88]).

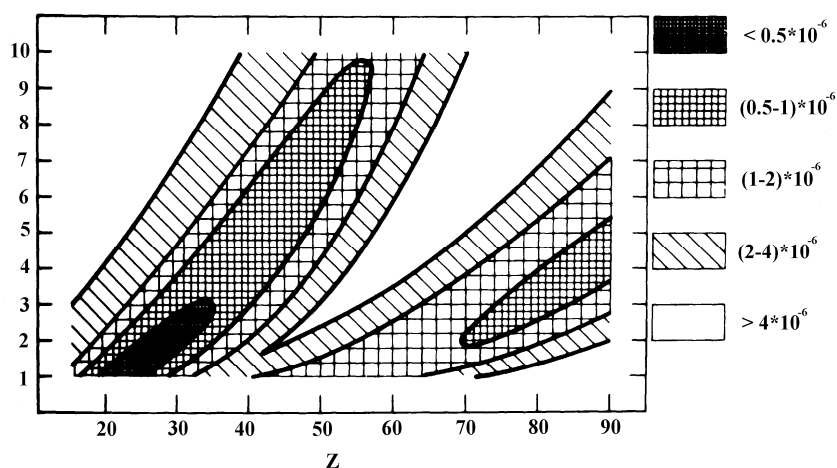


**3.4. ábra.** Karakterisztikus röntgenenergia a rendszám függvényében

A 12-nél kisebb rendszámú elemek karakterisztikus röntgensugarainak energiája olyan kicsi, hogy azok a detektor ablakán elnyelődnek, szokásos körülmények között így nem mutathatók ki. (Az utóbbi években sikerrel fejlesztettek ki olyan ultravékony ablakú detektorokat, amelyekkel a 12-nél kisebb rendszámú (B, C, N, O, stb.) elemek detektálása is lehetővé

válík, bár az áruk egyelőre határt szab széleskörű elterjedésüknek) A spektrumon megjelenő nagyszámú röntgensúcs a PIXE módszer nagy érzékenységét tükrözi. Az egyes csúcsok területe közvetlen összefüggésben van a megfelelő elem koncentrációjával. A spektrumok analízise és az abszolút elemkoncentrációk meghatározása elvégezhető, mivel az ionizációs hatáskeresztmetszet számolható, valamint ismertek a kísérleti elrendezés paraméterei és a nyalábáram is.

Egy analitikai módszer talán legfontosabb jellemzője a detektálhatósági határ. A detektálhatóság határát ki lehet fejezni abszolút módon, azaz tömegben, vagy relatív módon, azaz koncentrációban, amely általában  $\mu\text{g/g}$ -ban vagy ppm-ben ( $10^{-6}$  g/g) van megadva. A 3.5. ábrán egy vékony szerves minta (a PIXE analízisek leggyakoribb esete, amikor nyomelemek koncentrációját határozzák meg könnyű elemekből álló mátrixban) detektálási határérték koncentrációi vannak ábrázolva a protonenergia és rendszám függvényében [Joh88]. A többi paramétról, mint a nyalábáram, mérési idő, detektor hatásfoka, feltételezzük, hogy megegyeznek a rutinszerű vizsgálatok során használt értékekkel.



**3.5. ábra.** Minimálisan detektálható koncentrációk g/g-ban a rendszám ( $Z$ ) és a proton energia ( $E_p$ ) függvényében egy vékony szerves minta esetében.

Az a tény, hogy a legnagyobb érzékenység aránylag alacsony bombázóenergián jelenik meg, fontos abban az értelemben, hogy PIXE

vizsgálatokhoz a kis gyorsítók a legmegfelelőbbek, és ez előnyös mind megbízhatósági szempontokból, mind gazdasági megfontolásokból.

Jól látszik, hogy a PIXE módszer a  $20 < Z < 35$  és a  $75 < Z < 85$  két rendszám tartományban a legérzékenyebb, szerencsére ebbe a tartományokba esik a biológiai és geológiai kutatások szempontjából fontos nyomelemek zöme. A módszer relatív érzékenysége  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  g/g, a minimálisan detektálható anyagmennyiség  $10^{-9}$ - $10^{-12}$  g, a minta jellegétől, vastagságától és a nyalábmérettől függően. A meghatározás hibája 5-10 %.

Abszolút értelemben a PIXE rendkívül érzékeny módszer, pl. egy vékony szerves mintán 5 mm átmérőjű beeső nyalábbal a nyomelemek pikogramm ( $10^{-12}$  g) mennyiségben is detektálhatók.

Különösen jó érzékenységet lehet elérni, ha a nyalábméretet mikronos kiterjedésűre csökkentik, ez esetben a mikro-PIXE elnevezést szokás használni. Néhány mikrométeres térbeli feloldás esetén az abszolút detektálási határ eléri a  $10^{-15}$ - $10^{-16}$  g-ot.

Az utóbbi években a mikro-PIXE módszer nagy jelentőségre tett szert. A mikronyaláb technika és a PIXE módszer kombinációjából létrejött módszer tulajdonképpen az elektron mikroszkóp megfelelője. A különbség annyi, hogy az elektronagyút részecskegyorsítóval helyettesítik, és mivel a megaelektronvolt energiájú protonokat sokkal nehezebb fókuszálni, mint a néhány tíz keV-es elektronokat, fókuszálásukra többnyire erős fókuszálású lencserendszereket, mágneses kvadrupóllencsék kombinációit használják. Egy mikro-PIXE elrendezés sematikus ábrázolása látható a 3.6. ábrán.

A gyorsítóból kilépő nyaláb a tárgyréseken keresztül lép be a rendszerbe. A két, három vagy négy kvadrupólból álló mágneses lencserendszer leképezi a tárgyres kicsinyített képét a vizsgálandó minta felületére. A kibocsátott röntgensugárzást Si(Li) detektorokkal detektálják. A tárgyres nagyságát változtatni lehet, általában 10-100  $\mu\text{m}$  nagyságúra nyitják. Tízszeres kicsinyítéssel a nyaláb feloldása 1-10  $\mu\text{m}$ , ezáltal mikroszkopikus méretű minták vagy nagyobb minták kis részleteinek nyomelemtartalmát lehet meghatározni. Ilyen minták pl. a szerves szövetekben található sejtek, vagy ásványi mintákban lévő zárványok.



**3.6. ábra.** Mikro-PIXE elrendezés sematikus rajza [Joh95]

Ugyanúgy, mint az elektron mikroszondák esetében, a protonnyalábbal végig lehet pásztázni a minta felületén, és vizsgálni lehet az egyes elemek koncentráció eloszlását a hely függvényében. Ez a technika, amelyet általában elemtérképezésnek neveznek, természetesen több információt szolgáltat a mintáról, mint néhány kiválasztott pont vizsgálata, azonban az analízis ideje jóval hosszabb, mivel számos pontról kell elegendő, jó statisztikájú adatot gyűjteni. A mikro-PIXE módszer nagy előnye az elektron mikroszondával szemben, hogy vékony mintákat analizálva (1-10  $\mu\text{m}$ ) a detektálási határok kb. két nagyságrenddel alacsonyabbak, mint az elektron mikroszonda esetében, míg a térbeli feloldás körülbelül ugyanakkora mindkét esetben.

Összefoglalva, a PIXE olyan sokelemes analitikai technika, amelynek nagy az érzékenysége, azaz az elemek széles rendszám tartományában alacsony a kimutathatósági határa. Továbbá nagyon kis anyagmennyiség elegendő a PIXE módszerrel történő analízishez, és ráadásul a legtöbb minta nem igényel különösebb előkészítést a mérés előtt. Ehhez hozzájárul még az, hogy a PIXE módszer viszonylag gyors: egy minta analízise néhány percig tart, valamint az, hogy a szerves anyagok esetétől eltekintve roncsolásmentes, így mód nyílik a PIXE módszerrel vizsgált minták más módszerekkel való további

analízisére, valamint alkalmas értékes minták, mint pl. művészeti és régészeti leletek vizsgálatára.

Mikronyaláb technikával együtt alkalmazva a PIXE módszer alkalmas mikroszkopikus méretű minták, vagy nagyobb minták kis részének fő- és nyomelem összetételének vizsgálatára, amely nagy jelentőségű mikrostruktúrával rendelkező minták esetében.

Abban az esetben, ha a minta nem helyezhető el a vákuumkamrában, pl. mérete vagy az anyaga miatt, akkor vizsgálatára a kihozott nyalábos PIXE módszer ad lehetőséget. Ekkor a nyalábot a vákuumrendszer végét lezáró vékony, például kapton fólián át a levegőben vagy más gázközegben vezetjük a vizsgálandó mintára.

### 3.2. Koncentráció meghatározás

A PIXE módszer fő célja a vizsgált minta elemi összetevői relatív vagy abszolút koncentrációinak meghatározása. A mennyiségi analízis alapja a már említett jól meghatározott összefüggés a spektrumban látható K és L röntgensúcsok alatti tiszta terület és a mintában levő elemek mennyisége között.

Vékony, egyenletes, homogén minta esetében, amikor a bombázó protonok energiavesztése és a röntgensugárzás elnyelődése a mintában elhanyagolható, a j-edik elem k-adik röntgenvonalának hozama ( $Y_{jk}$ ) a következő formulával [Sza93] adható meg:

$$Y_{jk} = n\Omega C_j \frac{N_{Av}}{M_j} \varepsilon(E_{jk}) T(E_{jk}) \frac{\sigma_{jk}(E_b)}{\cos\alpha} Fdx = n\Omega C_j \frac{N_{Av}}{M_j} W_{jk} Fdx$$

ahol  $E_{jk}$  a j-edik elem k-adik vonalának energiája,  $n$  a protonok száma,  $\Omega$  a detektor térszöge,  $C_j$ ,  $M_j$  a j-edik elem koncentrációja és atomsúlya,  $Fdx$  a minta vastagsága  $\text{g/cm}^2$ -ben,  $N_{Av}$  az Avogadro-szám,  $T(E_{jk})$  a minta és az detektor közötti abszorbens transzmissziója,  $\sigma_{jk}(E_b)$  a röntgenkeltési hatáskeresztmetszet  $E_b$  protonenergiánál,  $\alpha$  a nyaláb iránya és a minta normálisa által bezárt szög.  $W_{jk}$  az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszet.

Vastag minták esetében a minta mélységi koordinátái mentén a bombázó ionok folyamatosan lassulnak. Ekkor a mátrixeffektusok már

nem hanyagolhatók el. Gyakorlati szempontból két esetet különböztethetünk meg: ha a minta végtelen vastag, azaz a bombázó részecske a mintában lefékeződik, vagy ha a minta véges vastagságú, azaz a bombázó részecske csak részben fékeződik le. Az utóbbi esetben ismernünk kell a minta vastagságát, illetve a kilépő (áthaladt) részecske energiáját. A vastag mintákra vonatkozó effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszetet a fenti kifejezés bombázóenergia szerinti integrálásával és a másodlagos gerjesztések (enhancement) figyelembe vételével kaphatjuk meg [Sza93]. Ez utóbbi járulékok abból származnak, hogy a bombázó részecskék által keltett röntgensugárzás is okozhat ionizációt, és ezért másodlagos röntgensugárzást is kelthet.

A fentiek figyelembevételével készített programok segítségével a röntgenspektrumok kiértékelhetők, és a vizsgált minta elemösszetevőinek abszolút, belső standardhoz viszonyított, vagy relatív koncentrációi számolhatók.

Az irodalomból számos PIXE kiértékelő program ismert: AXIL, GUPIX, PIXYKLM, stb. Az ATOMKI-ban folyó PIXE mérésekhez az intézetben Dr. Szabó Gyula által kifejlesztett PIXYKLM [Sza93] programcsomagot használjuk, amely elvégzi a spektrum illesztését és a koncentrációsámítást, számolja az ionizációs és effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszeteket a K, L és M vonalakra, a másodlagos gerjesztést is figyelembe véve. A program figyelembe veszi a pile-up<sup>1</sup> és escape<sup>2</sup> effektusokat, valamint a jelfeldolgozó rendszer holtidejét is.

### **3.3. A PIXE módszer szerepe a légköri aeroszol kutatásában**

A PIXE módszer első alkalmazása légköri aeroszol minta elemösszetételének vizsgálata volt [Joh70]. Jelenleg az aeroszol kutatás

---

<sup>1</sup> Ha két röntgenfoton elegendően rövid időintervallumon belül érkezik a detektorba, akkor a keletkező elektromos impulzusokat a rendszer úgy dolgozza fel, mintha az eredeti két foton energiájának összegével egyenlő energiájú foton érkezett volna.

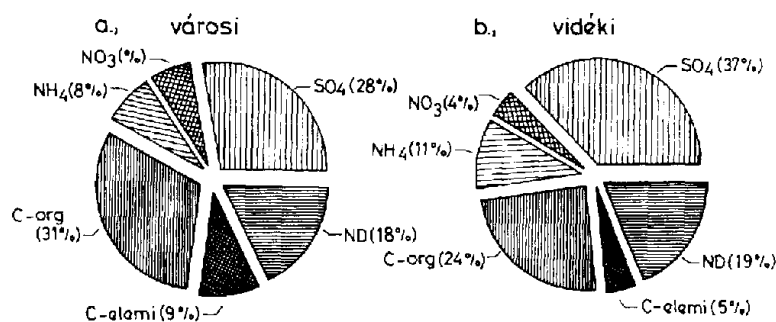
<sup>2</sup> A detektor felületének közelében végbemenő fotoelektromos kölcsönhatás következtében keletkezett K röntgensugárzás megszökése. Az escape csúcsok az eredeti fotonenergiánál a Si K energiájával kisebb energián jelennek meg a spektrumban.

vált a világ közel 100 PIXE laboratóriumának egynegyedében a fő alkalmazási területté.

Mivel a légköri aeroszol hatása szorosan összefügg a részecskék összetételével és azok méretével, a légköri aeroszolok kutatása során felmerült az igény a részecskeméret és az elemi összetétel egyidejű megfigyelésére. A standard kémiai módszerek nem tudtak eleget tenni ennek az igénynek, mivel nehéz a kémiai analízishez elegendő mennyiségű aeroszolt gyűjteni az egyes mérettartományokban. További nehézséget jelentett, hogy maga a mintagyűjtési folyamat nehezzé teszi a részecskék leválasztását a mintagyűjtő anyagáról, ami pedig szükséges lenne a legtöbb kémiai módszer esetében. A PIXE módszernél a hordozó anyag megfelelő megválasztásával ez a probléma nem merül fel, így a PIXE módszer maradt a legkedvezőbb lehetőség.

A PIXE módszer további előnye, hogy alkalmazása után a minták más módszerekkel is vizsgálhatóak (gravimetria, atomi és nukleáris analitikai módszerek, egyedi szemcse analízis), így az aeroszol összetételének meghatározása kiterjeszhető a legkönnyebb elemekig, vagy egyes kiválasztott elemek esetében, ha szükséges, nagyobb érzékenység is elérhető.

A PIXE módszer sokat felrótt hátránya, hogy a könnyű elemeket nem lehet vele meghatározni, pedig ez is nagyon fontos lenne a légköri aeroszol kutatásánál, mivel a könnyű elemek (H, C, N, O) az aeroszolok fő összetevői, és nagymértékben meghatározzák azok tulajdonságait. A 3.7. ábrán finom módusú aeroszol összetétele látható.



**3.7. ábra.** Finom módusú aeroszol részecskék kémiai összetétele (a)

városi, (b) vidéki környezetben (ND: nem analizált) [Mész97]

Látható, hogy a finom módusú aeroszol tömegének egy hányadát még nem sikerült azonosítani. A PIXE módszerrel meghatározható komponensek az aeroszol tömegének mindössze 10-30 %-t teszik ki. Napjainkban, amikor mind egészségügyi vonatkozásokban, mind a globális klímára gyakorolt hatás vizsgálatában, valamint környezetellenőrzés céljából is szükség van az aeroszolak tulajdonságainak komplex ismeretére, a PIXE módszer csak egy az aeroszol kutatásban felhasznált analitikai módszerek között.

Erre példa az Egyesült Államokban létrehozott megfigyelő hálózat, amelynek keretében főleg nemzeti parkok területére telepített több mint hetven mérőállomásról folyamatosan gyűjtött méret szerint szeparált aeroszol minták vizsgálata folyik a PIXE mellett olyan új analitikai módszerekkel is, amelyek lehetővé teszik az aeroszolt alkotó összes komponens meghatározását (IMPROVE) [Cah93].

A légköri vizsgálatok másik érdekes témája a légköri aeroszol forrásainak tanulmányozása. Természetesen fontos az ipari levegőszennyezés forrásainak az ismerete, de emellett a természetes aeroszol források is érdekesek. A PIXE ilyen célú felhasználásának egyik példája a vulkánok vizsgálata. Úgy találták, hogy egyes elemek koncentrációja összefügg a vulkáni aktivitással, tehát ha folyamatosan vizsgálják ezeket az elemeket, nyomon lehet követni a vulkáni aktivitás történéseit [Joh88].

A kibocsátó források vizsgálata mellett a PIXE módszerrel megvalósított elemanalízis alkalmas a légtömegek hosszú távú transzportjának nyomjelzésére is. Ismert, hogy az aeroszolban a nem kéregeredetű komponens nyomelem koncentrációi, elemarányai, dúsulási tényezői egy-egy régió kibocsátó forrásaira, pl. ipari tevékenységére, az energiatermelés típusára, a fűtéshez felhasznált tüzelőanyagra (esetleg vulkáni tevékenységre), jellemzőek, így a regionális jellemzőket az aeroszolak nyomelemanalízisével meg lehet határozni [Rah81]. A légköri áramlatokkal ezek az „ujjlenyomatok” igen nagy távolságokra eljutnak. A kibocsátó források megfelelő jellemzőinek ismerete alapján a receptor-területeken meghatározhatóak a szennyező aeroszol forrásterületei. Ilyen módon az aeroszol útja nagy távolságokban követhetővé válik.

A PIXE egy másik fontos felhasználási területe a munkahelyi aeroszokok vizsgálata. A munkahelyi aeroszokok vizsgálatának egészségügyi szempontból nagy jelentősége van. Nagy érzékenysége miatt a PIXE jó időfeloldást tesz lehetővé a mintavételben, ami különösen fontos a munkahelyi környezetben, ahol az aeroszol koncentráció gyakran és gyorsan változik. További előny, hogy éppen az egészségügyi szempontból fontos elemek (Fe, Cr, Ni, Zn, Hg, Pb, Bi) esetében a legnagyobb az érzékenysége.

A PIXE módszer felhasználható még az aeroszokok légutakban történő lerakódásának vizsgálatára is [Joh88].

## 4. AEROSZOKOK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA

Ebben a fejezetben foglalkozom a doktori munkám során végzett vizsgálatok kísérleti körülményeinek és a vizsgálatok menetének bemutatásával.

### 4.1. Mintavétel és mintaelőkészítés

A városi és barlangi aeroszokok gyűjtése a 2.3. fejezetben leírt mintavételi technikákkal történtek: használtunk integrális egyfokozatú, valamint kétfokozatú Nuclepore mintavevőket, Gent típusú kétfokozatú mintavevőket (GSFU) [Mae94], PIXE International kaszkád impaktort (PCI) és PIXE International streaker mintavevőt [PI].

Az integrális egyfokozatú mintavételhez  $0,4\ \mu\text{m}$  pórusátmérőjű  $25\ \text{mm}$  átmérőjű Nuclepore Costar polikarbonát szűrőket használtunk, míg kétfokozatú mintavételek esetében egy  $0,4\ \mu\text{m}$  és egy  $8\ \mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore Costar polikarbonát szűrő volt egymás után sorosan elhelyezve a mintavevőben. A Gent típusú mintavevőt, amely egy NILU kétfokozatú mintavevő fejből és az azt hordozó kazettából áll, úgy tervezték, hogy az előimpaktor a  $10\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb átmérőjű részecskéket a mintavételnél használt  $16\ \text{l/perces}$  szívósebességnél nem engedi a szűrőkre. Így a mintavevőben a  $8\ \mu\text{m}$  pórusátmérőjű,  $47\ \text{mm}$  átmérőjű Nuclepore Costar polikarbonát membránszűrő a  $2,5\text{-}10\ \mu\text{m}$  aerodinamikai átmérővel jellemzett részecskéket, míg a  $0,4\ \mu\text{m}$  pórusátmérőjű,  $47\ \text{mm}$  átmérőjű Nuclepore Costar polikarbonát membránszűrő a finom módusú ( $2,5\ \mu\text{m}$ -nél kisebb EAD-jű) részecskéket gyűjti össze.

A szűrők tömegét a mintavétel előtt és után megmértük egy  $1\ \mu\text{g}$  pontosságú Sartorius mikromérleggel, így meghatároztuk az aeroszol minta teljes tömegét.

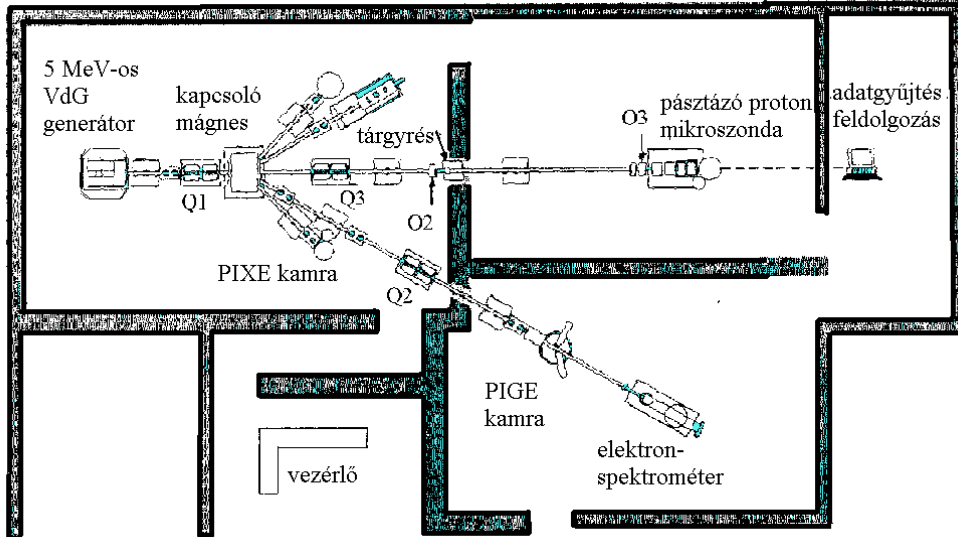
A PIXE International által gyártott, az aeroszol mintavételeink során használt 7 fokozatú kaszkád impaktor (PCI) az ajánlott 1 l/perc szívósebességnél az aeroszol részecskéket az alábbi mérettartományokba válogatja szét: 0,25  $\mu\text{m}$ -nél kisebb (utószűrő), 0,25-0,5  $\mu\text{m}$ , 0,5-1  $\mu\text{m}$ , 1-2  $\mu\text{m}$ , 2-4  $\mu\text{m}$ , 4-8  $\mu\text{m}$ , 8-16  $\mu\text{m}$  és 16  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű részecskék. Mintaalapként vazelinnel és parafinnal bevont kapton fóliák szolgáltak, utószűrőként pedig 0,4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore Costar polikarbonát szűrőt használtunk.

Az aeroszolkoncentrációban bekövetkező gyors időbeli változások nyomonkövetésére egy, a 2.3. fejezetben bemutatott PIXE International streaker mintavevőt alkalmaztunk.

Az aeroszol réteg vastagsága 20-100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  volt, amely elegendő a minta PIXE vizsgálatához, de még vékony mintának számít. Az egyedi szemcse analíziseknél fontos szempont, hogy csak kevésbé fedett mintákat gyűjtsünk, ily módon biztosítva, hogy a vizsgáló nyaláb kiterjedésébe csak egy-egy szemcse essen.

Az aeroszol minták PIXE mérésére különösebb mintaelőkészítés nélkül került sor.

## 4.2. PIXE mérés



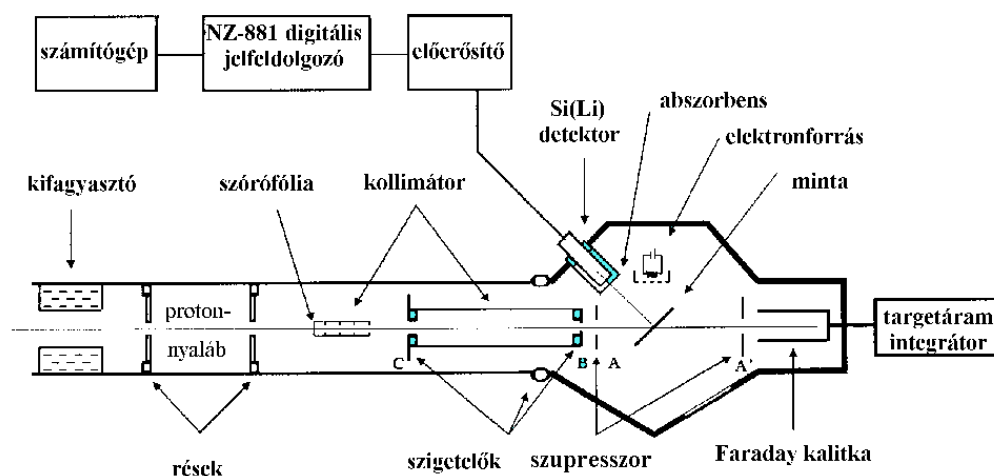
4.1. ábra. Az ATOMKI 5 MeV-os VdG gyorsítójának nyalábcatornái

A PIXE és a mikro-PIXE mérések az ATOMKI 5 MeV-os Van de Graaff gyorsítójának jobb oldali 45°-os, valamint 0°-os mérőcsatornáin folytak (4.1. ábra [VdG]).

#### A PIXE mérőrendszer

A jobb 45°-os nyalábcatornán elhelyezett mérőrendszer [Bor97] sematikus rajza látható a 4.2. ábrán. A mérésekhez általában 2 MeV energiájú protonnyalábot használtunk. Ez az energia a háttér és a kimutatható koncentráció szempontjából is optimálisnak tekinthető. A protonnyaláb egy réspáron, szórófólián és kollimátorrendszeren keresztül jut a mintára, így kapjuk a megfelelő nyalábméretet és intenzitáseloszlást.

A minta a nyalábiránnyal 45°-os szöget zár be. A mintából kilépő röntgensugarakat a nyalábirányhoz képest 135°-ban elhelyezett Si(Li) röntgendetektorral mérjük. A mérések során használt detektor 12 mm<sup>2</sup> felületű Canberra Si(Li) röntgendetektor, amelynek feloldása a <sup>55</sup>Fe 5,895 keV-es röntgenvonalára 180 eV. Azokban az esetekben, amikor a kis energiájú röntgensugarakat nem akarjuk detektálni, a detektor elé megfelelő abszorbenst helyezünk.



4.2. ábra. Az ATOMKI 5 MeV-os VdG gyorsítójának jobb 45°-os nyalábcatornáján elhelyezett PIXE mérőkamra sematikus rajza

A bombázó protonnyaláb intenzitásának pontos mérése érdekében a mérőkamra a nyalábcatornához elektromosan szigetelve van illesztve, így árammérés nemcsak a Faraday-kalitkában lehetséges, hanem magán az egész kamrán is. Ez lehetővé teszi a pontos árammérést vastag minták esetében is. A protonbombázás hatására a mintából kilépő szekunder elektronok árammérést befolyásoló hatását a kollimátorrendszer blendéire adott megfelelő pozitív illetve negatív feszültségek szüntetik meg.

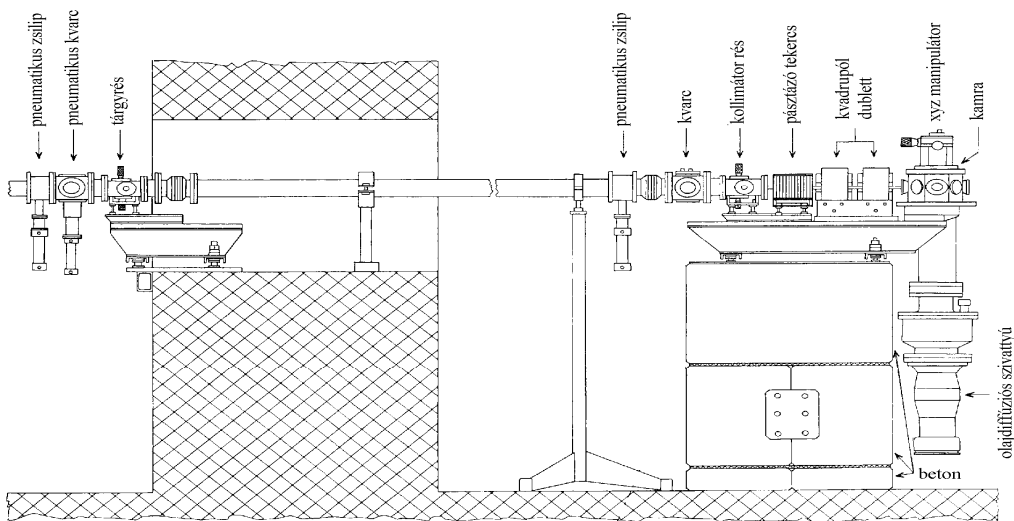
A szigetelő anyagú minták feltöltődésének következtében fellépő fékezési sugárzás erősen megnöveli a háttérrel. A minta feltöltődésének megakadályozására szolgál a vele szemben elhelyezett elektronforrás.

A detektor jelei az előerősítőtől az NZ-881 digitális jelfeldolgozóba [Lak90] és sokcsatornás analízátorba kerülnek. A jelfeldolgozó paramétereinek beállítása számítógépes vezérlésű.

Az aeroszol mintákat 20-40 nA intenzitású 2 MeV-es protonokból álló nyalábbal bombáztuk, és 30-40  $\mu\text{C}$  töltésmennyiségig mértünk. Ily módon egy minta PIXE mérése 20-30 percig tartott.

A spektrumok kiértékelése és a koncentrációk meghatározása a már említett PIXYKLM számítógépes programmal [Sza93] történt.

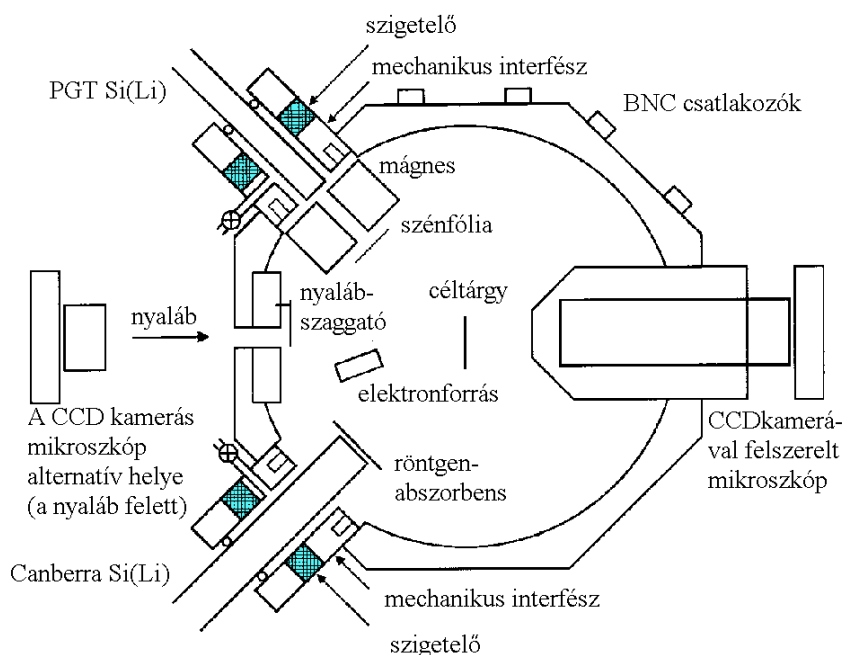
### A mikro-PIXE mérőrendszer



4.3. ábra. Az ATOMKI 5 MV-os VdG gyorsítójának  $0^\circ$ -os nyalábcatornájára helyezett pásztázó proton mikroszonda sematikus rajza

Az 5 MV-os VdG gyorsító 0°-os nyalábcatornáján 1995 óta üzemelő oxfordi típusú pásztázó proton mikroszonda [Raj96] sematikus rajza látható a 4.3. ábrán.

A tárgyrészből, kollimátorrészből és mágneses kvadrupól dublettből álló nyalábformáló rendszeren való áthaladás után a megfelelő méretűre fókuszált protonnyaláb belép a mérőkamrába [Uzo00], amelynek sematikus rajza a 4.4. ábrán látható.



4.4. ábra. A mikro-PIXE mérőkamra

A nyalábirányra merőlegesen álló mintát VG gyártmányú precíziós, háromtengelyű translációs manipulátor segítségével helyezük be a kamrába, illetve mozgatjuk ott három, egymásra merőleges irányban 5-10  $\mu\text{m}$  pontossággal. A mintából kilépő röntgensugarakat a nyalábirányhoz képest 135°-ban szimmetrikusan elhelyezett két röntgendetektor detektálja. Az egyik egy hagyományos, Be ablakos, 80  $\text{mm}^2$  felületű Canberra Si(Li) detektor, amelynek feloldása a Mn 5,9 KeV-es  $K_{\alpha}$  vonalára 190 eV, míg a másik detektor a Princeton Gamma Technology Inc. (PGT) által gyártott ultravékony ablakú detektor (UTW),

amely a kis energiájú röntgensugarak detektálására szolgál. A polimer ablakú (0,38  $\mu\text{m}$ ), 30  $\text{mm}^2$  felületű PGT detektor feloldása a Mn  $K_{\alpha}$  vonalára 148 eV. Ez utóbbi detektor alkalmazásával lehetővé válik az alumíniumtól könnyebb, és a bórnál nehezebb elemektől származó röntgensugárzás detektálása is. A kis energiájú (0,2-7 keV) röntgenvonalakat az UTW detektorral észleljük, míg a Be ablakos detektor a közepes és nagy energiájú ( $E > 5 \text{ keV}$ ) röntgensugárzás detektálására szolgál.

UTW detektorok PIXE mérésre történő felhasználása során számos probléma merül fel [Uzo00]. Többek között figyelembe kell venni, hogy a látható fény, vagy a szórt protonok könnyen áthatolhatnak a detektor vékony ablakán, aminek következtében csökkenhet a detektor feloldása, torzulhat a röntgensugárzás alakja, elveszhetnek az 1 keV alatti röntgenvonalak, és sérülhet maga a detektor kristály is. A detektor elé helyezett permanens mágnes feladata, hogy a szórt ionokat eltérítse a detektor tengelyétől, és ugyancsak a detektor elé helyezett vékony (40  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) szénfólia szolgál a fény elleni védelemre.

A nyalábáramot a kamra belépő nyílásába elhelyezett kis méretű kompakt nyalábszaggató [Bar00] segítségével mérjük.

Egy színes CCD kamerához csatlakoztatott optikai zoom mikroszkóp szolgál a minta optikai megfigyelésére, ez a nyalábirányhoz képest  $0^\circ$ -ban és  $180^\circ$ -ban is elhelyezhető (az első esetben a kamera a nyaláb felett van elhelyezve úgy, hogy a minta normálisával  $40^\circ$ -os szög zár be). Az előbbi helyzetben vastag minták vizsgálatához, a második esetben vékony, átlátszó minták vizsgálatához és nyalábfókuszáláshoz használjuk.

A szigetelő anyagú minták feltöltődésének megakadályozására, itt is, mint a PIXE kamránál, egy elektronforrás szolgál.

A Canberra Si(Li) detektor jelei az előerősítőtől NZ-870-es jelfeldolgozón [Lak91] keresztül, a PGT detektor jelei pedig Canberra 2020 spektroszkópiai erősítőn keresztül jutnak egy oxfordi gyártmányú ADC-be és sokcsatornás analizátorba. Az adatgyűjtő rendszer (DAQ) MS Windows 98 operációs rendszer alatt fut Pentium II PC számítógépen. A nyaláb pásztázását a számítógép vezérli. A PIXE spektrumok kiértékelése

a PIXYKLM proton mikroszondán végzett mérésekhez továbbfejlesztett, bővített változatával, a PIXEKLM programcsomaggal [Sza99] történik.

### 4.3. Az eredmények értelmezése

#### *Elemösszetétel*

A PIXE spektrumok kiértékelésének eredményeként általában a minta elemi összetevőinek (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Ba, Pb, stb.) abszolút koncentráció értékeit kapjuk  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  egységben.

Ahhoz, hogy a vékony minta analíziséből nyert  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ -ben megadott elemkoncentráció adatokat átszámolhassuk a légköri aeroszolt jellemző tömegkoncentrációra ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), pontosan ismerni kell a mintavétel során a mintavevő berendezésen átszívott levegő mennyiségét. Az ilyen módon nyert tömegkoncentráció adatok összevethetők más vizsgálatokból származó adatokkal, vagy esetleg az egyes elemekre vonatkozó levegőminőségi előírásokkal.

#### *Források szétválasztása*

Amint azt a 2. fejezetben részletesen megindokoltam, az aeroszol kutatás egyik alapvető feladata a természetes eredetű és az emberi tevékenységnek tulajdonítható légszennyező komponensek arányának megállapítása.

A természetes és mesterséges eredetű komponensek szétválasztására szolgál a dúsulási tényezők módszere, valamint az adott elemre vonatkozó méreteloszlás kiértékelése.

Egy elem földkéregre vonatkozó dúsulási tényezője az alábbi módon van definiálva:

$$EF_{\text{talaj}} = \frac{(C_Z / C_{Ti})_{\text{aeroszol}}}{(C_Z / C_{Ti})_{\text{talaj}}},$$

és azt méri, hogy egy Z rendszámú elemnek egy tisztán földkéreg eredetű elemre (Ti) vonatkoztatott relatív koncentrációja az aeroszolban milyen mértékben egyezik meg a talajmintákban mérhető megfelelő relatív

koncentrációval [Mas66].  $EF = 1$  körüli értékek az aeroszol adott elemi összetevőjének természetes eredetére utalnak, míg az antropogén összetevőket ennél nagyobb, esetenként 1000 körüli érték is jellemezhet [Kol92], [Kol94].

Amint azt az előzőekben láttuk, a részecskék méreteloszlásában megjelenő finom és durva frakció aránya szorosan összefügg az alkotórészek eredetével (2.1. ábra). A talajeredetű elemek (pl. Al, Si, Ca, Sc, Ti, Fe) a nagy szemcseméret tartományába esnek, míg az antropogén komponens (pl. S, Cl, V, Cr, Mn, Zn, Br, Pb) a finom méretfrakcióban jelenik meg.

Megfelelően nagy számú minta esetén vizsgálhatjuk az elemek közötti korrelációt, és ezáltal következtethetünk az egyes aeroszol összetevők forrására. (Az erősen korreláló elemek azonos forrásból származnak.) A források ismeretében a forrást alkotó tipikus vegyületek sztöchiometriája alapján az elemkoncentrációk helyett megadható a talaj, a szulfátok, nitrátok, stb. tömegkoncentrációja az aeroszolban.

Még több információ nyerhető az adatok más, bonyolultabb statisztikai módszerekkel (pl. főkomponens-elemzés és faktoranalízis [Mat76]) történő kiértékeléséből. Segítségükkel meghatározható a rendszerhez járulékot adó független források száma, elvégezhető a forrásprofilok azonosítása a receptor területen és kiszámítható minden egyes forrás járuléka minden egyes mintához.

Egyedi szemcse vizsgálatok esetében meghatározható az egyes szemcsék elemösszetétele, majd a több száz szemcse csoportosítása elvégezhető az elemkoncentrációk logaritmusán alkalmazott hierarchikus klaszteranalízis segítségével [Wil95].

## 5. A KÍSÉRLETEK SORÁN HASZNÁLT MINTAVEVŐK ÖSSZEMÉRÉSE

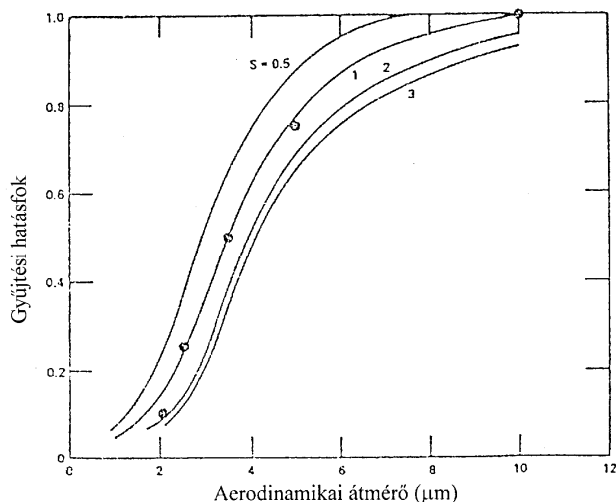
Amint az előző fejezetekben leírtakból következik, a környezetkutatásokban az aeroszolok mennyiségének és összetételének időbeli és térbeli változásait kell követni. A térbeli eloszlást csak több mintavevő egyidejű működtetésével lehet felvenni. Vizsgálatok kimutatták, hogy különböző mintavevőkkel ugyanazon a helyen, párhuzamosan gyűjtött minták analíziséből származó adatok szórása sokkal nagyobb volt a vártnál [Bor97]. Így a különböző országokból, vagy akár egy országon belül is, más-más helyről származó aeroszol adatok összehasonlítása csak akkor tehető meg, ha a mintavételi eljárások kompatibilisek.

Felmerül továbbá az a kérdés, hogy ha a mintavevők azonosak is, de a szívósebességek különböznek, akkor hogyan változik a minta összetétele: az elemek koncentrációi illetve azok arányai.

A mintavétel szempontjából az aeroszol részecskéket az aerodinamikai átmérőjük jellemzi. A sokféle méretű és tömegű részecskét két csoportba lehet osztani: a durva és a finom frakcióra. A méretfrakciók szétválasztása, mint azt az előző fejezetben láttuk, megvalósítható két Nuclepore szűrő egymás utáni soros elhelyezésével. Egy 12  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore szűrő elméleti gyűjtési hatásfoka látható az 5.1. ábrán az aerodinamikai átmérő függvényében, különböző fajsúly értékek (S) mellett.

A mintavétel hatásfoka az aerodinamikai átmérő és a fajsúly mellett még függ a mintavételre jellemző *homlokfelületi* vagy *frontsebességtől* (face velocity). A frontsebességet a levegő  $\text{cm}^3/\text{s}$ -ban kifejezett szívási sebességének és a szűrő exponált felületének hányadosa

adja, egysége cm/s. Ha növeljük a frontsebességet, akkor a gyűjtési hatások fajsúlytól való függése csökken.



**5.1. ábra.** Egy 12 μm pórusátmérőjű Nuclepore szűrő elméleti gyűjtési hatásfoka az aerodinamikai átmérő függvényében különböző fajsúly értékek (S) mellett, 12,7 cm/sec. frontsebesség esetében [Par77]

Figyelembe kell még venni, hogy a részecskék leperoghetnek a befogás után, és távozhatnak a szűrő lyukain keresztül. A lepergés valószínűsége függ a részecske méretétől és a szívósebességtől, tehát a szívósebesség sem növelhető tetszőleges mértékben. A lepergés hatása csökkenthető, ha a szűrőn tapadást javító bevonat van. A frontsebesség ajánlott értéke 30-50 cm/s, elfogadható felső határa pedig 83 cm/s [Cah81]. Ez az ajánlott értéke a nálunk szokásos 3,8 cm<sup>2</sup>-es szűrőfelület alkalmazásánál 410-680 l/h szívósebességnek felelne meg.

### 5.1. Kisteljesítményű hordozható mintavevők összemérése

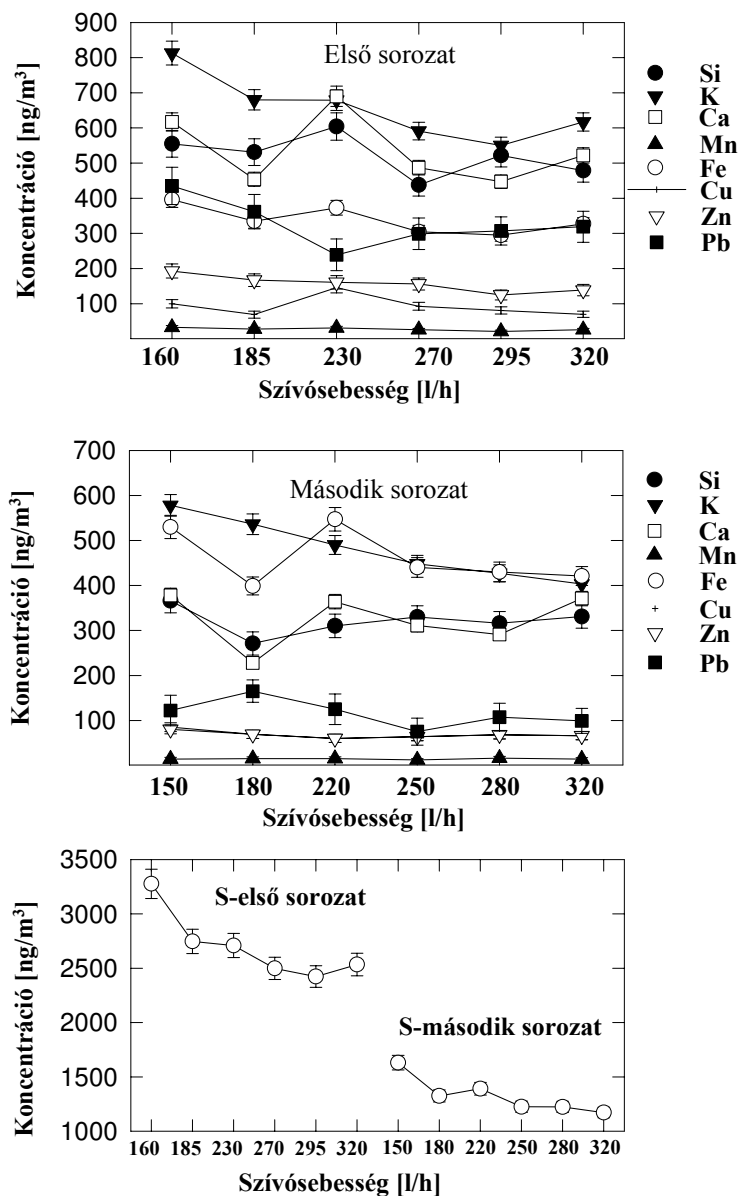
A barlangi aeroszol vizsgálatokhoz 6 db, az ATOMKI PIXE csoportjában kifejlesztett, hálózatról és akkumulátorról egyaránt működtethető, könnyen hordozható membránszivattyús mintavevőt használtam. Így nyilvánvaló, hogy szükségessé vált a szivattyúk összemérése. A 6 darab membránszivattyú összemérésére az ATOMKI IX. épületének egyik alagsori helyiségében került sor. Ezekkel a

szivattyúkkal maximálisan 320 l/h szívósebesség érhető el, ami 23,4 cm/s frontsebességnek felel meg a mintavételek során használt 2,5 cm átmérőjű Nuclepore mintavevők esetében. Az egyfokozatú mintavételhez Nuclepore Costar 0,4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű, polikarbonát alapanyagú membránszűrőt, míg a kétfokozatú mintavételhez sorosan egymás után elhelyezett 0,4 és 8  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű szűrőket használtam. 150 és 320 l/h óra szívósebesség tartományban történtek az összehasonlító mérések, a 4-6 egyforma mintavevő 1 m<sup>2</sup>-en belül volt elhelyezve, a mintavevők beszívó nyílása a linóleummal fedett betonpadló felett 1,2 m magasságban volt. Egy-egy mintagyűjtés alatt azonos mennyiségű levegőt szivattyúztam át minden szűrőn (általában 1 m<sup>3</sup>-t).

A kísérletek folyamán kiderült, hogy azonos szívósebességeknél gyűjtött mintákon az elemkoncentrációk a hibahatáron belül megegyeznek, tehát a 6 darab, mintavevővel ellátott szivattyú jó közelítéssel egyformának tekinthető. A mintavevők összemérése különböző szívósebességek esetében két sorozatban történt. Az egyes mintavevőkön beállított különböző szívósebességek esetében azonban a hibahatárt jóval meghaladó eltérések adódtak majdnem minden elemre (5.2. ábra).

A mintavétel sajátosságainak a szívósebességtől való függés eredményeiről elmondható, hogy alacsony szívósebességnél a szűrők gyűjtési hatásfoka nagyobb, mint magasabb szívósebességek esetében. Amint azt az elmélet alapján várni lehetett, különböző szívósebességek esetén az egyes elemek koncentrációi közötti eltérések a kisebb fajsúlyú elemeknél a legnagyobbak (K, Ca, Si, S: ezek fajsúlya 0,5 és 2 közé esik). A nagy fajsúlyú elemeknél, mint a Zn, Cu, Mn, Fe vagy Pb, az elemkoncentrációk a vizsgált szívósebesség tartományban alig térnek el egymástól.

A 230-320 l/h tartományba eső szívósebességek, illetve az ezekhez tartozó 16,8-21,9 cm/s frontsebességek esetében az egyes elemkoncentráció értékek hibahatáron belül megegyeznek. Következésképpen összehasonlító mérések, pl. területi eloszlások vizsgálata során az egyes szivattyúk szívósebesség értékeit a fenti frontsebesség tartománynak megfelelően kell beállítani.



5.2. ábra. Elemkoncentrációk a szívósebesség függvényében

Habár ennek a dolgozatnak nem témája a munkahelyi aeroszol vizsgálata, érdemes megjegyezni, hogy voltak olyan mintagyűjtési napok, amikor a mintavétel helyéül szolgáló alagsori helyiségben, amely egyben a VdG gyorsító mérőközpontja, az aeroszolkoncentráció, és különösen az antropogén eredetű elemek koncentrációja többszöröse volt az átlagosnak.

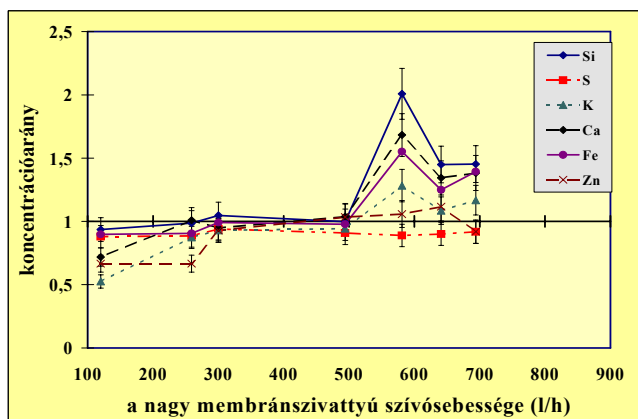
Ezekon a napokon a szellőztető rendszer éppen nem vagy rosszul működött. Ez a néhány szórványos mérés is jól példázza a PIXE módszer alkalmasságát a munkahelyi aeroszolk összetételében és eloszlásában létrejövő gyors változások nyomonkövetésére.

## **5.2. Nagyteljesítményű membránszivattyús mintavevő vizsgálata (Koncentrációkülönbségek nagy frontsebességek esetében)**

Az ATOMKI udvarán 1991 óta heti két-három alkalommal aeroszolk minták rendszeres gyűjtése folyik méret szerinti szeparáció nélkül, egy nagyteljesítményű membránszivattyú segítségével 6-8 órás mintavételi idővel. Ezekben a vizsgálatokban 1996 és 2000 között én is részt vettem. A mintavételhez a fent említett 2,5 cm átmérőjű Nuclepore aeroszolk mintavevőt használjuk 0,4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore Costar membránszűrővel. Történeti okok miatt a szívósebesség kezdeti értéke 840 l/óra, ami 61,4 cm/s frontsebességnek felel meg, amely meghaladja az ajánlott értéket. A szívósebesség értéke a mintavétel folyamán a szűrő eltömődésével egyre csökken (esetenként 60-100 l/óra is leeshet), és a frontsebességgel változik a befogási hatásfok is.

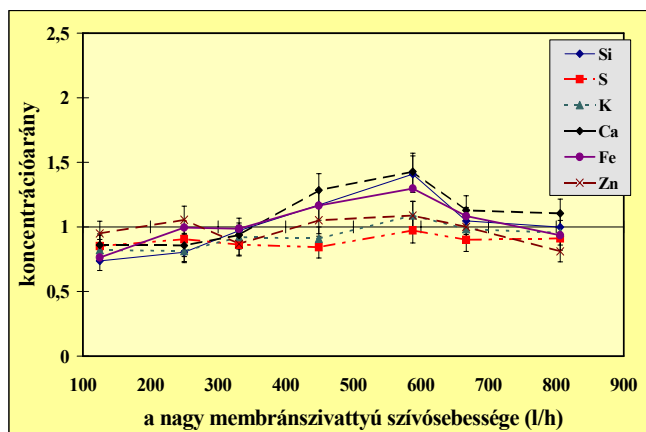
További problémát jelentett, hogy a Nuclepore Costar cég megszüntette a 0,4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű szűrők esetében a bevonatos szűrők gyártását, így felmerül az a kérdés is, hogy ha a szűrőn nincs bevonat, és a minta egy része lepereghet, akkor az mennyiben befolyásolja a mért elemkoncentrációkat.

Mivel ilyen nagyteljesítményű szivattyúból csak egy állt jelen vizsgálatokhoz rendelkezésre, a szívósebesség változásának hatását koncentrációarányokon vagy koncentráció különbségeken keresztül figyelhettük meg. A kísérletsorozat folyamán egy hordozható membránszivattyúval állandó, 200 l/h szívósebességgel gyűjtöttem referencia aeroszolk mintát, míg a nagyteljesítményű szivattyú szívósebességét 840, 720, 600, 480, 360, 240 és 120 l/h-ra állítottam be az egyes mintavételi napokon.



**5.3.ábra.** Koncentrációarányok a szívósebesség függvényében apiezon bevonatú szűrők esetében

Néhány elemre a kapott koncentrációarányok az 5.3. és az 5.4. ábrákon vannak feltüntetve apiezon bevonatú, és bevonattal nem rendelkező szűrők esetében.



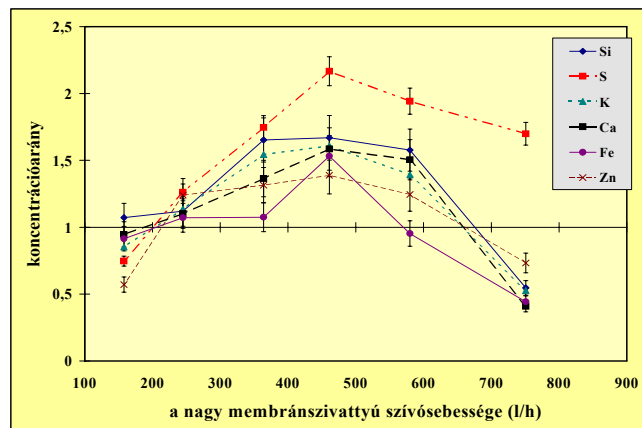
**5.4.ábra.** Koncentrációarányok a szívósebesség függvényében nem bevonatos szűrők esetében

Az irodalomban megadott ideális frontsebesség tartománynak itt kb. a 400-700 l/h szívósebesség tartomány felel meg.

Megfigyelhető, hogy a szívósebesség növekedésével a természetes eredetű, durva módusú elemekre (Si, Ca, Fe) nő a befogási hatások, majd egy bizonyos frontsebesség érték után csökken valószínűleg a lepergés

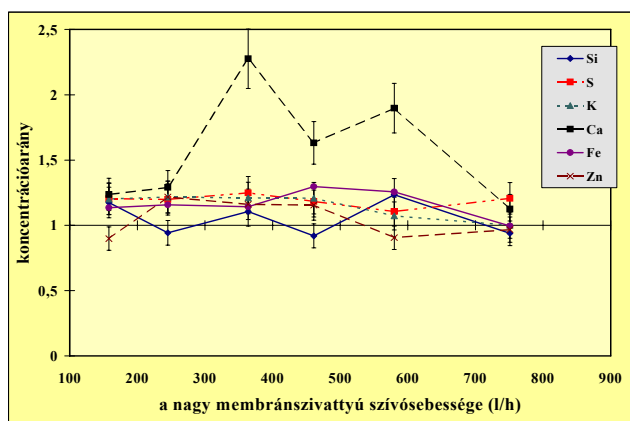
miatt. Ez a hatás a legkisebb fajsúlyú elemre (Si) volt a legnagyobb. A finom módusú, antropogén eredetű elemek (S, K, Zn) esetében a koncentrációk hibahatáron belül megegyeznek. A nem bevonatos szűrőknél ez a növekedés sokkal kisebb mértékű, mivel a lepergés már kisebb frontsebesség értékeknél is bekövetkezik.

Ugyanezt a mérésorozatot megismételtem kétfokozatú mintavevőkkel is. A Nuclepore mintavevőben egy 8 és egy 0,4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore Costar szűrő volt sorosan elhelyezve. Ekkor a hordozható referencia szivattyú szívósebessége 250 l/h volt. A 8  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű szűrő mindkét sorozatnál rendelkezett apiezon bevonattal. Tapasztalataink hasonlóak voltak az egyfokozatú mintavevővel végzett kísérlet eredményeivel. A durva frakcióban megfigyelhető volt a határfok növekedése majd csökkenése különösen a kis fajsúlyú elemek esetében (5.5. ábra).



**5.5. ábra.** Koncentrációarányok a szívósebesség függvényében a durva frakción

A finom frakcióban a Ca kivételével az elemarányok hibahatáron belül megegyeztek (5.6. ábra). Az apiezon bevonatú, és a bevonat nélküli szűrőkre kapott eredmények között nem volt különbség.



**5.6. ábra.** Koncentrációarányok a szívósebesség függvényében a finom frakción

Mind az integrális egyfokozatú, mind a kétfokozatú mintavételek esetében a legnagyobb befogási hatásfokokat a 450-600 l/h szívósebesség környékén észleltük, amely beleesik a megadott ideális szívósebesség tartományba.

A mérésorozatokból kiderült, hogy a nagyteljesítményű membránszivattyúval történő mintavételek ideje alatt ellenőrizni kell, hogy a szívósebesség értéke a 450-600 l/h szívósebesség tartományban maradjon. Kétfokozatú mintavétel esetében nincs jelentősége, hogy a finom módusú aeroszolat bevonatos vagy bevonat nélküli szűrővel gyűjtjük, de integrális egyfokozatú mintavételhez gondoskodni kell a szűrő megfelelő bevonatáról. Mivel a közepes frontsebességeknél a különböző elemekkel jellemezhető különböző aeroszol típusokra a gyűjtési hatásfokok jelentősen eltérnek az apiezon bevonatú és a nem bevont szűrők esetében, a kétféle szűrővel kapott adatok összehasonlítása során ezt figyelembe kell venni.

Mind a kis, mind a nagy frontsebesség tartományban végzett vizsgálatokból kiderült, hogy a koncentrációk időbeli és térbeli változására vonatkozó kiértékelésekben csak olyan mintákat lehet összehasonlítani, amelyeknél a mintavétel paraméterei közel azonosak voltak, míg ha a gyűjtési körülmények (frontsebesség, bevonat, stb.)

ismeretlenek, akkor a minták összehasonlítása még az elemarányokon keresztül sem lehetséges.

## 6. VÁROSI AEROSZOLOK VIZSGÁLATA

Ahogy arra már az előző fejezetben utaltam, az ATOMKI Elektrosztatikus Gyorsítók Osztályának munkatársai a PIXE csoportban mintegy tíz éve rendszeresen végeznek aeroszol vizsgálatokat Debrecenben és környékén [Bor99]. 1991 októbere óta minden héten kétszer-háromszor folyik integrális (méret szerinti szeparáció nélkül) valamint durva és finom frakcióra felbontott aeroszol minták vétele az ATOMKI udvarán létesített aeroszol mintavételi állomáson. A csoport 1993-ban felvételt nyert a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által meghirdetett “Applied Research on Air Pollution using Nuclear-Related Analytical Techniques” (CRP) programba. A program keretében a NAÜ által a csoport rendelkezésére bocsátott GENT típusú kétfokozatú mintavevővel gyűjtött városi (1993-1994) majd háttérterületi (1995-96) aeroszolkat vizsgáltak [Kol96] [Bor97]. Az ügynökségi program befejezése után a mintavételek tovább folytatódtak a T017040 OTKA kutatási szerződés (1996-99) keretében.

1995-ben kapcsolódtam be az osztályon folyó aeroszol kutatásokba, és kezdettől fogva részt vettem a fent említett már futó programokban. Elsősorban az én feladatom lett új mintavételi technikák (kaszád impaktor és streaker) bevezetése az aeroszol minták gyűjtése terén. Az utóbbi két évben már rutinszerűen vizsgáltuk a városi aeroszol elemösszetevőinek tömegeloszlását, valamint gyors időbeli változásait.

Megkezdtük továbbá a pásztázó proton-mikroszkonda rutinszerű alkalmazását egyedi aeroszol szemcsék elemösszetételének meghatározására.

Ebben a fejezetben a fent vázolt területeken kapott újabb eredményekről számolok be. A 6.1. alfejezet munkáiban közreműködőként vettem részt, míg a 6.2. és 6.3. alfejezetekben bemutatott eredmények elérésében meghatározó szerepem volt.

## 6.1. Debrecenben és háttérterületen gyűjtött aeroszol minták elemösszetételének vizsgálata

1996 novemberétől 1998 októberéig párhuzamosan, a hét azonos napjain gyűjtöttünk kétfokozatú mintavevővel aeroszol mintákat Debrecenben és a Hortobágyi Nemzeti Park területén lévő mintavételi helyeken. A városi mintavételi hely az ATOMKI udvarán található, másfél kilométerre a városközponttól, a háttérterületi mintavevő állomás pedig Debrecentől 55 km-re, Hortobágytól 20 km-re, a legközelebbi lakott településtől, Nagyivántól pedig 4 km-re, a Hortobágyi Nemzeti Park területén fekszik.

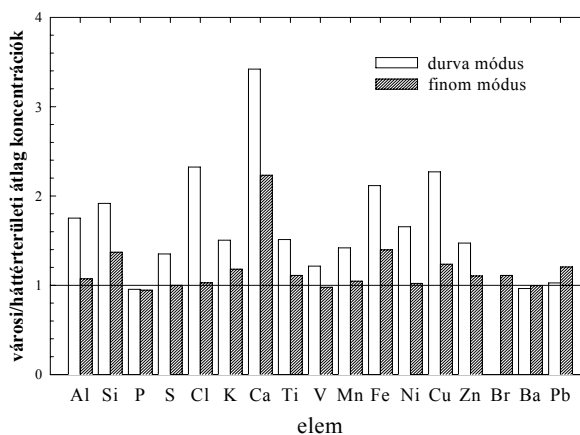
A vizsgálatok célja az volt, hogy a városban és egy közeli háttérterületen egyidőben gyűjtött finom és durva frakciójú aeroszol minták alapján meghatározzuk a régióra jellemző aeroszol méret szerinti eloszlását, elemösszetételét, szezonális változását, valamint a levegőszennyezés forrásait, folytatva az 1991 óta folyamatosan végzett aeroszol vizsgálati programot, és kiegészítve a korábbi évekből származó eredményeket [Bor97].

A 24 órás mintavételekhez a már említett NAŰ program keretében kapott Gent típusú kétfokozatú mintavevőket használtuk. A mintavételek a felszín felett 2 m-es magasságban történtek.

### **Eredmények**

Az aeroszol össztelege a városi minták esetében a durva frakción átlagosan  $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -nek, a háttérterületi mintáknál  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -nek adódott. Ugyanezen érték a finom frakción  $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a városi, és  $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a háttérterületi aeroszolra. Az Európai Unió által ajánlott, bevezetésre váró új levegőminőségi standardok PM10-re éves átlagban  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -ben, PM2,5-re átlagosan évi  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  -ben határozzák meg a cselekvési szintet [CEC97]. Ugyanezen értékek az Egyesült Államokban  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  PM10-re, és  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  PM2,5-re [Hof97], [EPA97]. Ezek az értékek a debreceni aeroszolra éves átlagban  $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$  PM10-re, és  $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$  PM2,5-re, a háttérterületi aeroszolra pedig 27, valamint  $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  PM10re és PM2,5-re.

A háttérterületi elemkoncentráció értékek a legtöbb esetben kisebbnek adódtak, mint a városi koncentrációk. A 6.1. ábrán a városi és a háttérterületi éves átlagos elemkoncentrációk aránya van feltüntetve. A különbségek csaknem minden elemre a durva frakción nagyobbak; a P, a Ba és az Pb esetében ez az arány közel egy.



**6.1. ábra.** Városi és háttérterületi éves átlagos elemkoncentrációk aránya

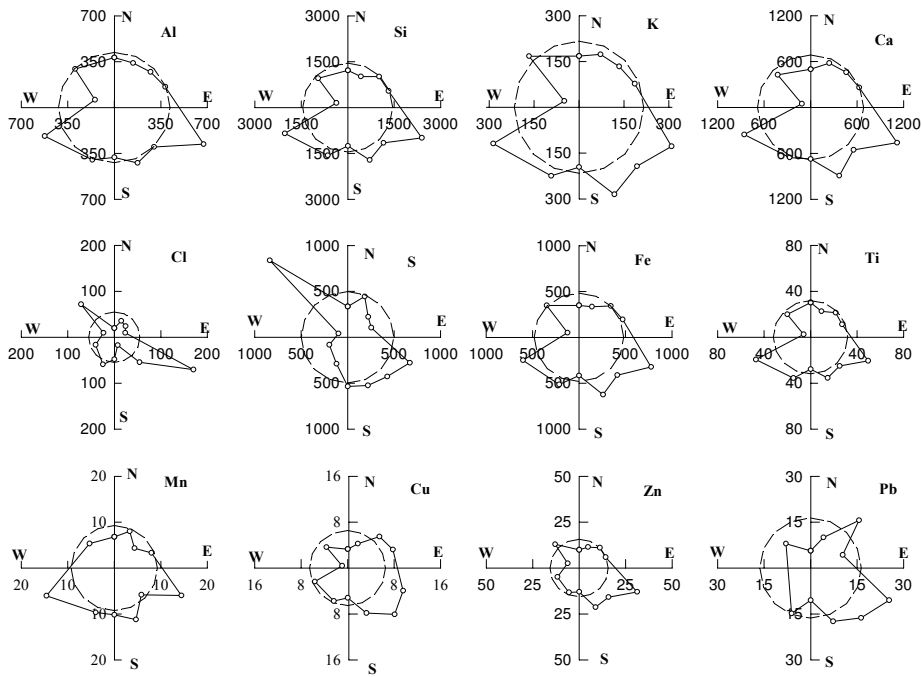
A finom frakción nem volt lényeges különbség a városi és a háttérterületi koncentrációk között az Al, S, Cl, V, Mn, Ni, Ba esetében, valamint a durva frakción a Ba és az Pb elemeknél.

Az éves átlagértékek mellett a téli (fűtési időszak) és nyári átlagértékeket is meghatároztuk. Az 1993-96-os program keretében végzett vizsgálatok eredményei [Bor97] alapján azt vártuk, hogy a főleg talaj eredetű elemek (Al, Si, Ca, Ti, Fe) koncentrációi kisebbek lesznek télen, a talaj megnövekedett nedvességtartalmának és a hónap köszönhetően. Az antropogén eredetű elemek (S, Cl, V, Mn, Zn, Br, Pb) pedig nagyobb mennyiségben lesznek jelen a levegőben a fűtési szezonban. A havi átlagos koncentráció értékekben (6.2. ábra) megjelenik ez a szezonális változás: a durva frakció esetében mind a városban mind a háttérterületen az Al, Si, K, Ca, Ti, Mn és Fe koncentrációiban nyáron van maximum, míg a S, Cl, V, Cu, Zn és Pb koncentráció értékei téli maximumot mutatnak. A finom módusban az Al-on kívül, amely nem mutat különösebb szezonális változást, az összes elem koncentráció értékeiben téli maximum jelenik meg mindkét mintavételi helyen.

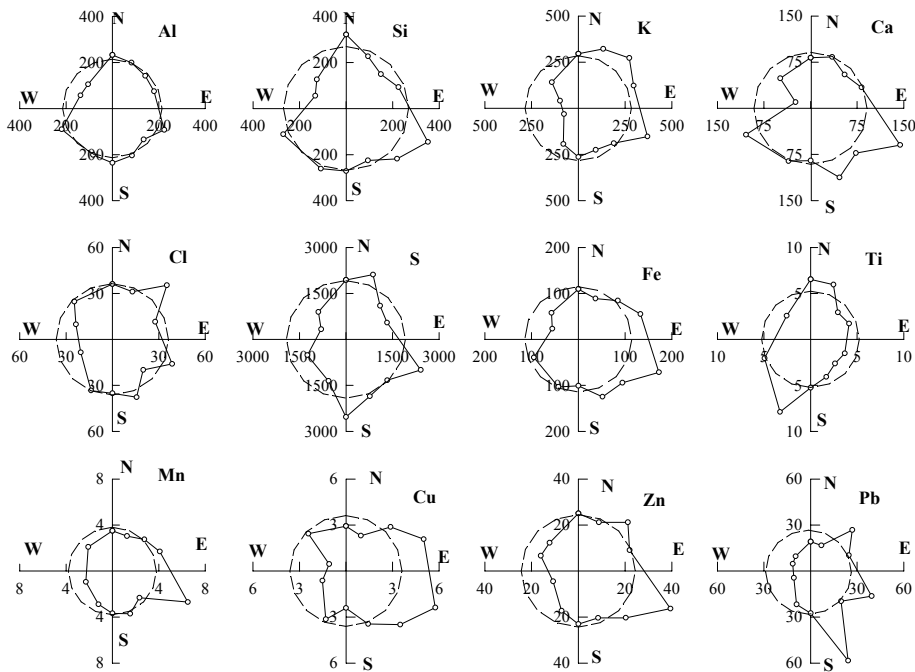


Vizsgáltuk az elemkoncentrációk lokális széliránytól való függését a lokális szélirányok különböző szektoraira számolt elemkoncentráció átlagok segítségével. A  $2\pi$  szögtartományt 16 szélszektorra osztottuk fel. A 6.3. ábrán látható görbék alapján jól látható, hogy a talajeredetű elemek szélrózsza szerinti eloszlása hasonló: egy É-D tengelyű aszimmetria figyelhető meg. Az ábrába rajzolt körök a teljes  $2\pi$  intervallumra átlagolt koncentráció értékeket jelölik. Ennek a viselkedésnek a magyarázata a régió talajtani szerkezetével van összefüggésben: a város futóhomok és homokos lösz határvonalán fekszik [Rad74]. Az É-D irányú határvonal választja szét a nyugatra eső löszös táblát a keleti homokos területtől. A részben hosszú távú transzportfolyamatokból származó antropogén eredetű elemeknek sokkal egyenletesebb a szélrózsza szerinti eloszlása.

A helyi források és a várost átszelő főútvonalak hatása kis mértékben érződik. A durva módusú mintákon ha a szél ÉNY irányú, a kén koncentrációja nagyon megnő. Azonban míg a fent említett helyi hatásokat detektálni lehet a lokális széleloszlás adatok segítségével, addig a hosszútávú transzportfolyamatok hatására inkább a hátrafelé számított levegő trajektóriákon alapuló trajektória szektor adat analíziséből lehet következtetni. Az ilyen típusú számításokhoz még több koncentrációadatra lenne szükség, amelynek gyűjtése folyamatban van.



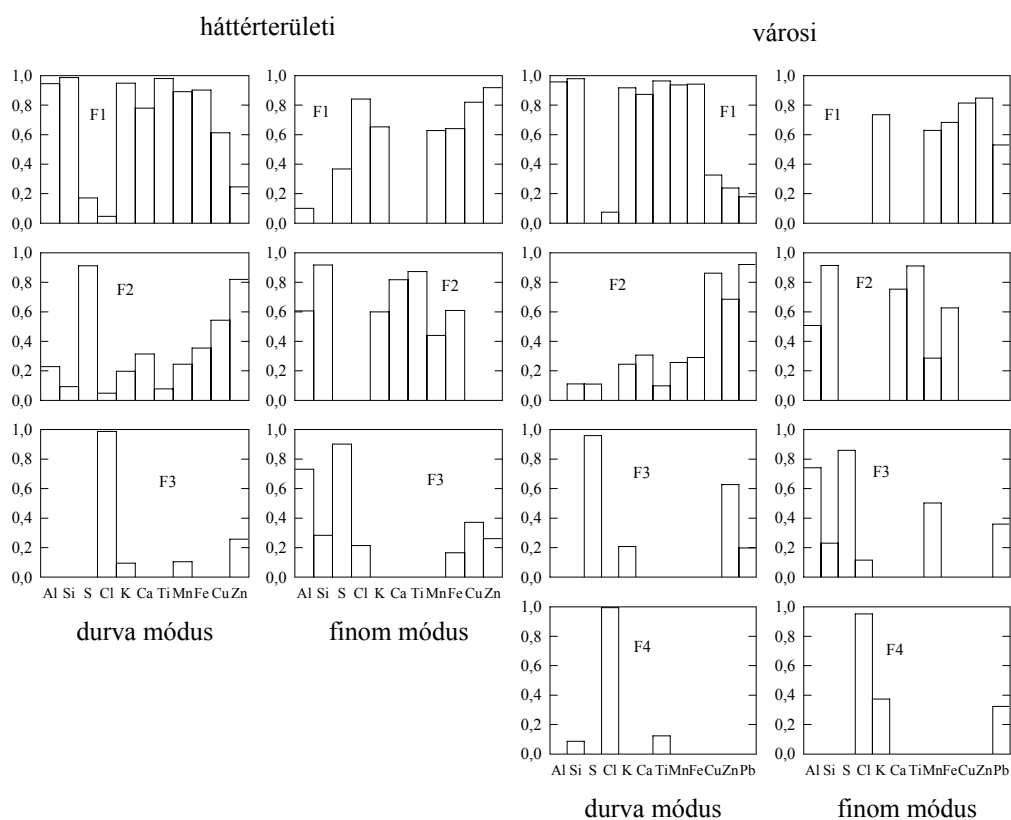
**durva módusú aeroszol**



**finom módusú aeroszol**

**6.3. ábra.** Néhány elem lokális szélirány szerinti eloszlása

Meghatároztuk a régió aeroszolkoncentrációját adó források számát varimax rotációval számolt főkomponens analízis [Mat76] segítségével. Az elemek egy része csak néhány esetben volt detektálási küszöb felett, így ezeket az elemeket kizártuk a további statisztikai vizsgálatokból. A városi mintákra a főkomponens analízist Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb elemekre végeztük, a háttérterületi mintákon az Pb koncentrációja csak egy-két esetben haladta meg a detektálási küszöböt, így ez az elem nem szerepelt az analízisben. Az így kapott faktorsúlyok a 6.4. ábrán vannak feltüntetve. A városi aeroszolra négy, a háttérterületire három faktort kaptunk eredményként



**6.4. ábra.** A főkomponens analízis eredményeként kapott faktorsúlyok háttérterületi durva és finom, valamint városi durva és finom frakciójú aeroszolokra

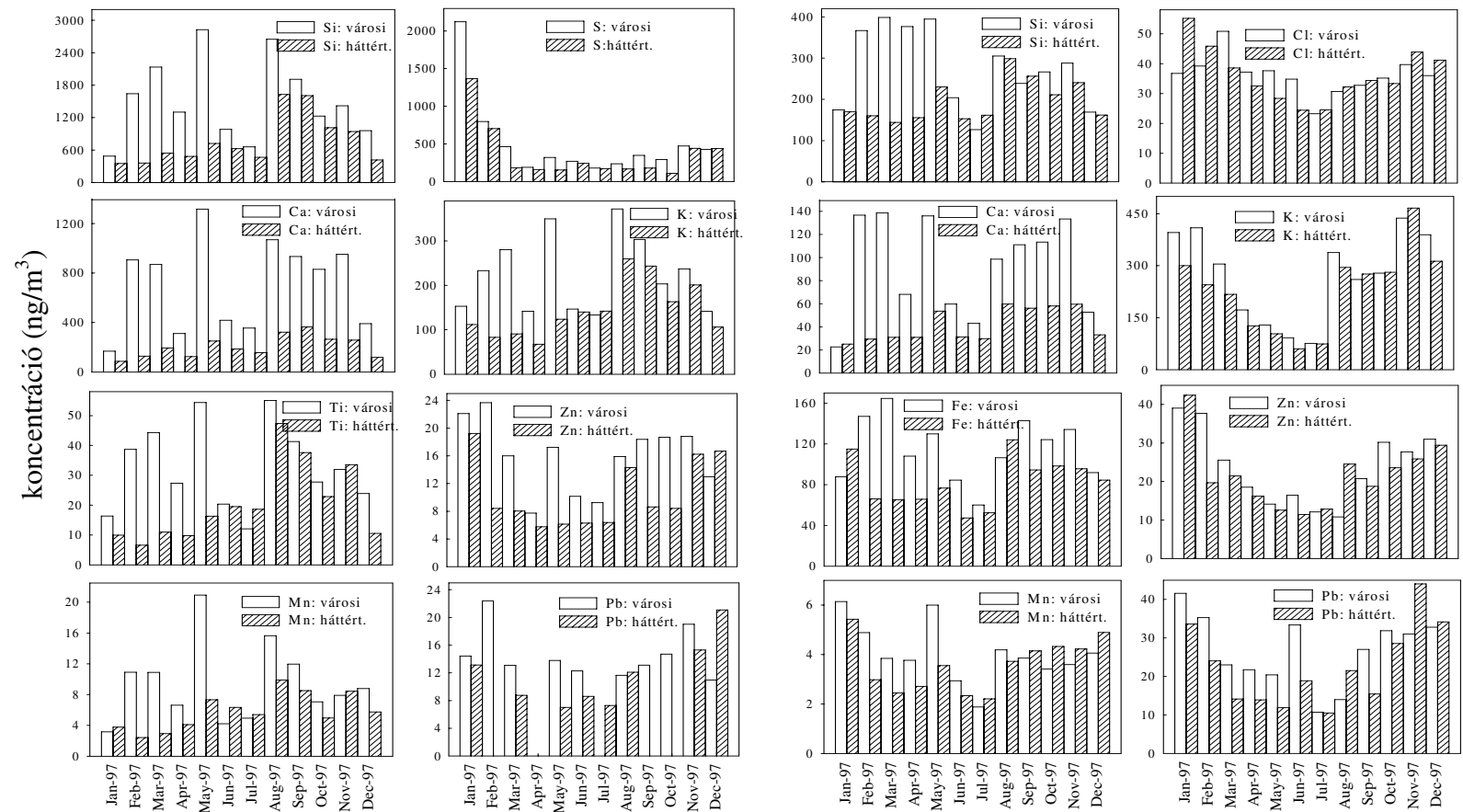
A városi aeroszol esetében a durva módusban a legerősebb faktorban (F1) a talaj eredetű elemek találhatóak a legnagyobb súllyal, így ehhez a faktorhoz a talajt, mint forrást lehet hozzárendelni. A második faktorhoz (F2), amelyben a S, Cu, Zn és Pb a domináns elemek, a gépjárművek és közlekedés rendelhető hozzá forrásként. A harmadik faktorhoz (F3) a szén- és olajtüzelés tartozik (S és V a jellemző elemek), míg a negyedik faktorban (F4) a Cl domináns elem, amelynek legvalószínűbb forrása a vegyipar.

A háttérterületi durva módusú aeroszolban szintén a talaj az elsődleges forrás, a második faktor (F2) a közlekedést és a tüzelést képviseli, míg a harmadik faktorhoz (F3) a vegyipar rendelhető hozzá forrásként.

A finom módusú városi aeroszolban az F1 és F2 faktorok felcserélődnek a durva módushoz képest, a közlekedés lesz a legerősebb forrás, a másik két faktor ugyanaz marad.

A finom módusú háttérterületi aeroszolban az F1 és F2 faktorok szintén felcserélődnek. Ebben az esetben a közlekedés miatti (F1) forrásban is nagy a Cl faktorsúlya. A harmadik, F3 faktor a szén- és olajtüzeléshez tartozik.

Összességében azt találtuk, hogy a durva módusú aeroszol esetében a talaj és a közlekedés forrásai nagyon hasonlítanak a két mintavételi helyen. Hasonló összefüggés figyelhető meg a finom módusú aeroszol esetében a talajra valamint a szén- és olajtüzelésre.



Városi és háttérterületi durva aeroszol

Városi és háttérterületi finom aeroszol

6.2. ábra. Néhány elem átlagos koncentrációjának szezonális változásai

## 6.2. Aeroszol vizsgálatok kaszkád impaktorról és streakerrel

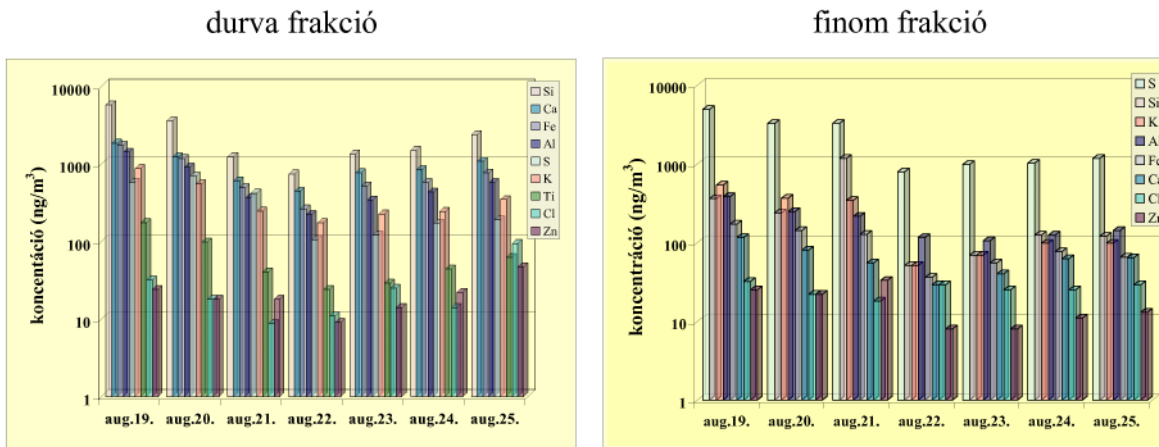
1998. január-február valamint augusztus folyamán aeroszol mintavételi kampányokat folytattunk Debrecenben az ATOMKI udvarán lévő aeroszol mintavevő állomáson, amelyek célja az új impaktor és streaker mintavevők üzembe helyezése és kipróbálása volt.

A téli időszakban négy munkanapon párhuzamosan folytak 24 órás mintavételek a 7 fokozatú PIXE International kaszkád impaktorról és kétfokozatú Gent típusú mintavevővel. 1998. augusztus 19-25-én hét napon keresztül folyt 24 órás mintavétel a kaszkád impaktorról és a kétfokozatú mintavevővel, valamint folyamatosan működött a PIXE International streaker mintavevő is. Erre az időszakra az ATOMKI Radon Csoportja által telepített és működtetett mikro-meteorológia állomásról származó időjárás adatok is rendelkezésünkre álltak.

Az impaktor megfelelő fokozatain mért elemkoncentrációk összegei hibahatáron belül egyeztek a kétfokozatú mintavevő durva és finom frakcióján mért elemkoncentrációkkal. A streaker esetében az üzemeltetéséhez ajánlott 1 l/h szívósebesség 230 cm/s frontsebességnek felel meg, amely többszöröse a frontsebesség ajánlott felső határának [Cah81]. Talán ez az oka annak, hogy a streakerrel nyert koncentráció adatok nem hasonlíthatók össze más módszerekkel vett mintákon mért elemkoncentráció adatokkal.

Az átlagos elemkoncentrációk és az elemkoncentrációk szezonális változásai jól egyeznek az előző években gyűjtött minták vizsgálatából kapott adatokkal [Bor99]. Télen a klór kivételével az egyes elemek koncentrációi kisebbek, mint nyáron. A Cl koncentrációja a durva frakción közel 10-szerese a nyári értéknek az utak és járdák téli sózásának következtében.

A nyári mintavételi időszak magába foglalt egy hosszú hétvégét (augusztus 20-a csütörtökre esett, és az utána következő péntek pihenőnap volt). A legtöbb elem koncentrációja a durva frakcióban és az aeroszol össz tömeg is csökkent a hétvége alatt, majd növekedni kezdett a következő hét elején (6.5. ábra).

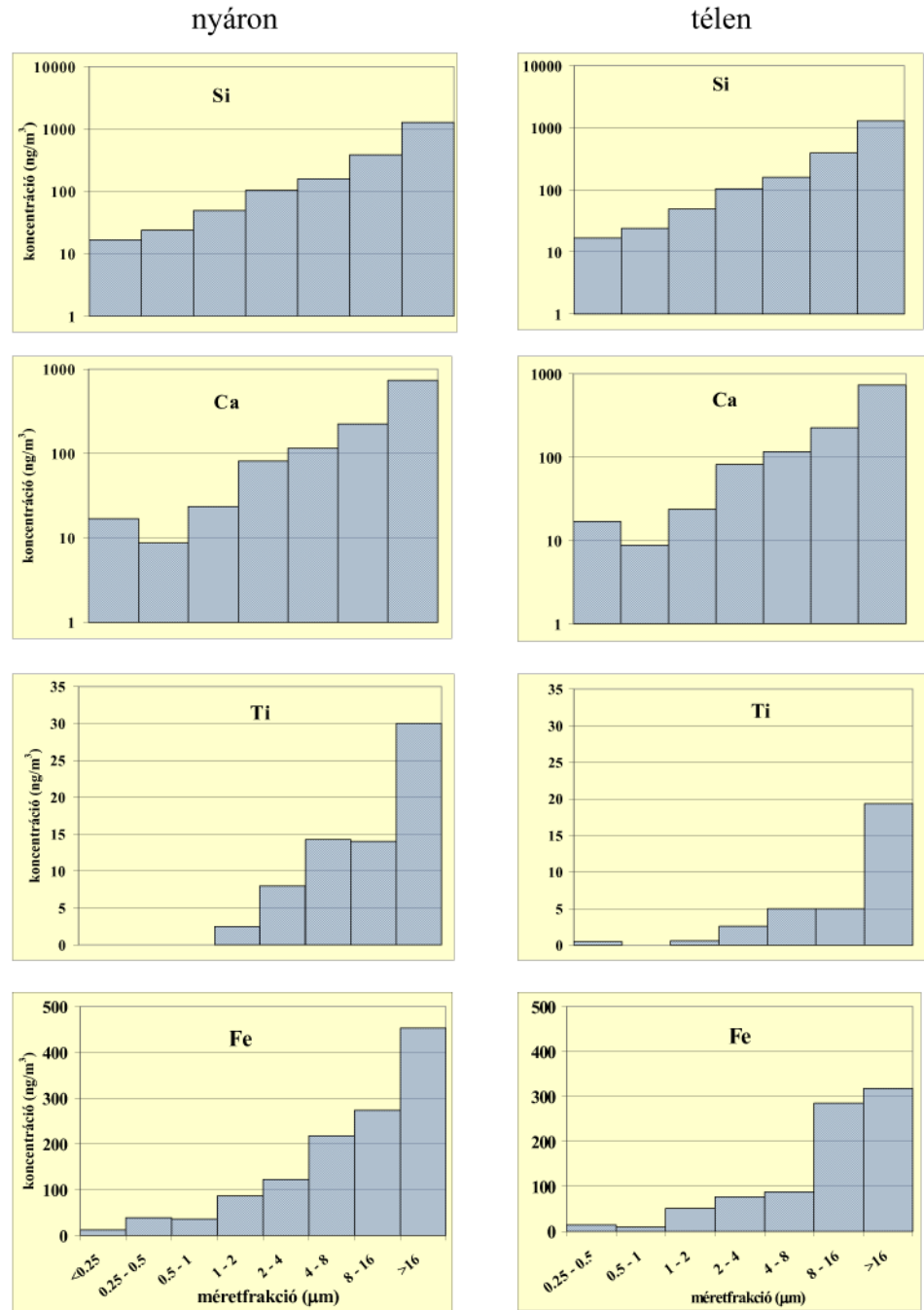


**6.5. ábra.** Néhány elem koncentrációjának változása augusztus 19-26 között

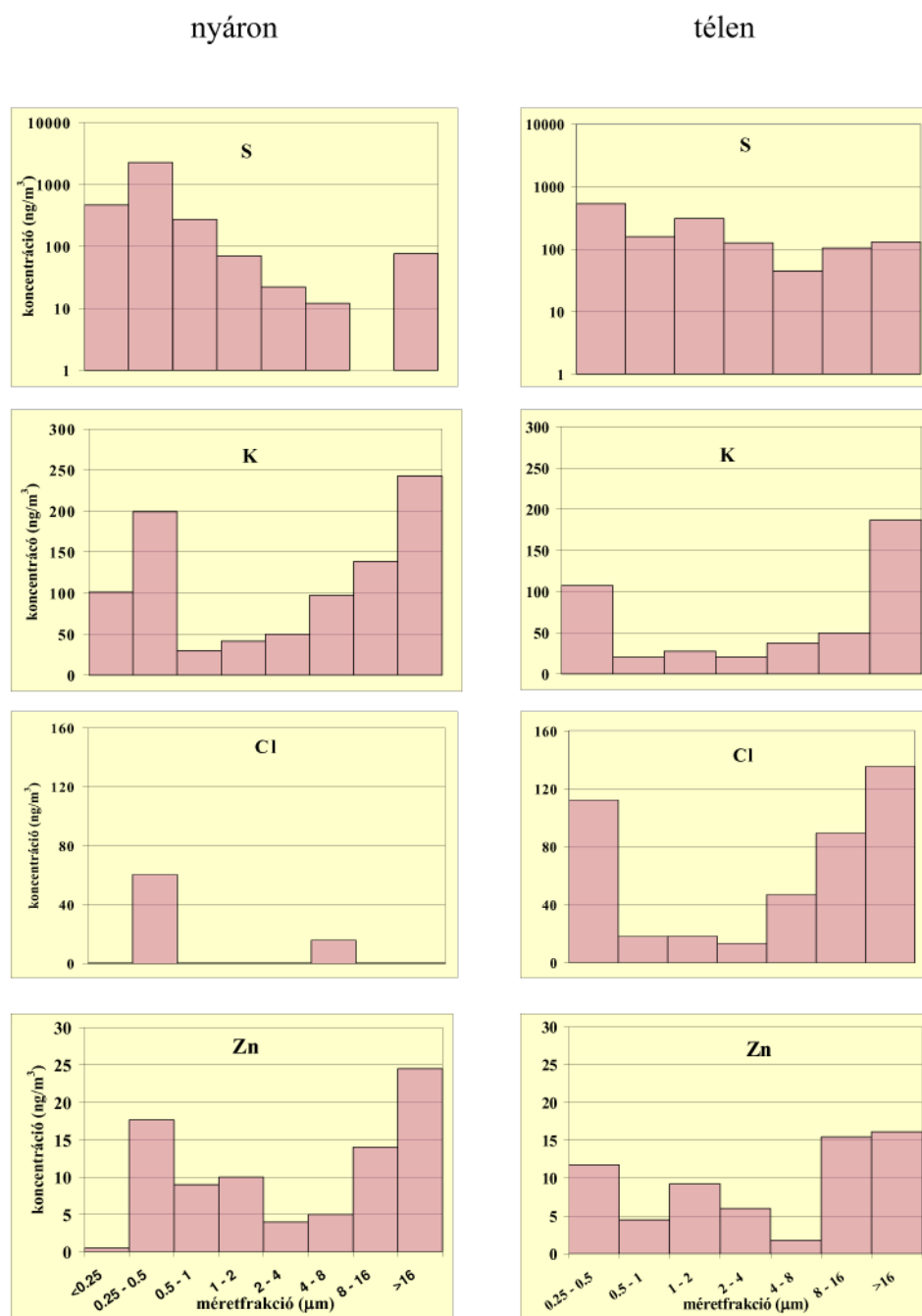
### 6.2.1. A debreceni aeroszol méreteloszlása

Amint a mintavétellel foglalkozó fejezetben leírtam, az általunk használt kaszkád impaktor az aeroszolókat a 0,25-30  $\mu\text{m}$  mérettartományban 7 méretfrakcióra bontja szét. Utósűrőt csak a nyári méréseknél használtunk, a mintavétel (hordozható szivattyúk teljesítménye) körül felmerült problémák miatt.

Néhány talaj eredetű elem átlagos méreteloszlása látható a 6.6. ábrán. A természetes eredetű elemek, mint a Si, Ca, Ti, Fe és Mn méreteloszlásában egy módus van: a durva módus, amely a 8-16 és a 16  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb mérettartományokban jelenik meg. A Bécsben [Hor96] és más nagyvárosokban [Mae96], [Bau87] mért méreteloszlások esetében ez a csúcs a 3-10  $\mu\text{m}$  mérettartományba esik. Az eltérés okát Debrecen talajtani adottságaiban kell keresni. Ahogy arról már szó volt, a város futóhomok és homokos lösz régiók határvonalán fekszik. A homok szemcsék nagysága néhány tíz mikrontól 1-2 mm-ig terjedhet [Ham79], fő összetevője a kvarc ( $\text{SiO}_2$ ). Ebből következik, hogy a durva frakció legfőbb alkotóeleme a szilícium, amely főleg a 16  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb mérettartományban jelenik meg.



6.6. ábra. Néhány talaj eredetű elem átlagos méreteloszlása Debrecenben gyűjtött aeroszol mintákon



**6.7. ábra.** Néhány, főleg antropogén eredetű elem átlagos méreteloszlása Debrecenben gyűjtött aeroszol mintákon

A finom frakció legfőbb alkotója Debrecenben is a kén, amely különböző szulfátok formájában van jelen a légköri aeroszolban [Smi98]. Méreteloszlásában az akkumulációs módus dominál, ami természetesen adódik abból, hogy az aeroszolban lévő kén gáz-részecske konverzió útján keletkezik (főleg kéndioxid oxidációja révén [Smi98]). Mivel a kénnek nincsenek jelentős helyi forrásai, az itt detektált részecskék életideje néhány óra vagy néhány nap, méretük a 0,25-0,5  $\mu\text{m}$  mérettartományba esik. 0,25  $\mu\text{m}$ -nél kisebb részecskéket csak kis mennyiségben találtunk (utószűrő), amely azt mutatja, hogy a gáz fázisból átalakult részecskéknek volt ideje megnőni. A kénhez hasonlóan a Cl, a Zn, és a többi, főleg antropogén eredetű elem méreteloszlásában megjelenik az akkumulációs csúcs a 0,25-0,5  $\mu\text{m}$  mérettartományban (6.7. ábra), amely jól illeszkedik a már említett, Bécsben [Hor96] és az Egyesült Államok nagyvárosaiban [Bau87] készített felméréseknél ezekre az elemekre kapott mérteloszlások sorába. Ezen kívül a téli időszakban még megfigyelhető egy kisebb csúcs az 1-2  $\mu\text{m}$  mérettartományban is.

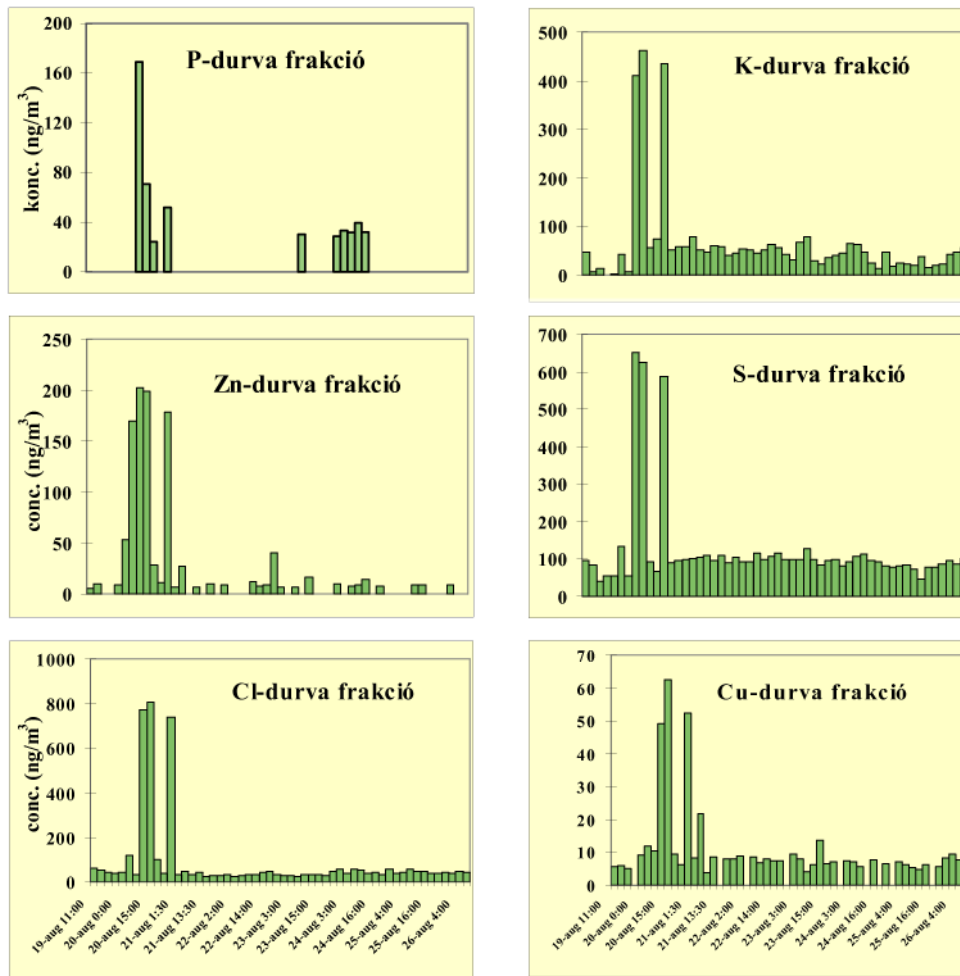
A fent említett elemek méreteloszlásában megfigyelhető egy kisebb csúcs a 16  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb mérettartományban. A debreceni aeroszolokra elvégzett forrásprofil analízis [Bor99] során kiderült, hogy a talaj eredetű por faktorban kis mértékben előfordul S, Cu és Zn vegyületet alkotva a tisztán talajeredetű elemekkel. Ez magyarázza a durva méretfrakcióban megjelenő csúcsot.

A káliumnak szintén bimodális a méreteloszlása, mivel forrásai a biomasza égetés és a talaj [Kol94]. Származhat helyi (fatüzeléses kályhák, tűzhelyek) és távoli forrásokból. Az akkumulációs csúcs a 0,25  $\mu\text{m}$ -nél kisebb és a 0,25-0,5  $\mu\text{m}$ -es tartományokba esik. Érdeemes lenne megvizsgálni, hogy a téli időszakban mekkora a 0,25  $\mu\text{m}$ -nél kisebb mérettartományban a kálium koncentrációja (valószínűleg ez származik a helyi forrásokból), mivel a 0,25-0,5  $\mu\text{m}$ -es tartományban a várakozásokkal ellentétben nincs nagyobb különbség a télen és a nyáron mért koncentrációk között.

A klór méreteloszlásában megjelenő, már említett sózás miatti szezonális különbség is jól nyomonkövethető.

### 6.2.2. A városi aeroszol elemkoncentrációinak gyors időbeli változásai

A nyári mintavételi időszak során (1998. augusztus 19-25) a PIXE International streaker mintavevőnket is üzemeltettünk, mely folyamatosan gyűjtött kétfokozatú (durva és finom frakcióra bontott) aeroszol mintát ezen a héten. A mintavételi kampány célja amellet, hogy beüzemeljük a streakert, az volt, hogy megfigyeljük az augusztus 20-i virágkarnevál, és tűzijáték esetleges hatásait. A PIXE mérés során a nyalábméretet úgy állítottuk be, hogy az három órás gyűjtési időintervallumnak megfelelő felületet fedjen le a mintán, így három órás időfeloldással kaptunk aeroszol koncentráció adatokat.



6.8. ábra. Néhány antropogén eredetű elem koncentrációja a durva frakción

A 6.8. ábrán látható néhány elem koncentrációja a durva frakción. A S, Cl, Cu, Zn, K, P koncentrációban látható csúcsok a virágkarnevál időszakában jelentek meg. Ekkor 15-18 különlegesen kialakított virágkocsi nagyon kis sebességgel a mintavételi helytől közel 100 méter távolságban vonult el a karneváli menetben. Ezen kívül a környéken ilyenkor jelentősen megnő a forgalom, sokan jönnek autóval a környező településekről, hogy láthassák a karnevált. A felvonulás délelőtt több órán keresztül tartott, és este (a második csúcs idején) egy rövidebb útvonalon megismételték. Ismert, hogy különböző S, Cl, Cu, Zn, K, P elemeket tartalmazó vegyületek keletkeznek az üzemanyag elégetése során [Kol96], és ezek kiülhettek a felvonulók és a közönség által felvert por részecskék felületére. A durva méretfrakcióba eső részecskék viszont csak néhány óráig tartózkodnak a légkörben, utána kiülednek. A másik ok, hogy ilyen éles csúcsokat kaptunk, az lehet, hogy a tűzijáték után közvetlenül eleredt az eső, és kimosta a durva módusú részecskéket a levegőből. Az ezen a napon impaktorral gyűjtött mintákon szintén megjelent a S, K, Cl és Zn koncentrációkban egy-egy csúcs a 8-16 és 16  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb méretfrakciókban. A kapott idősorok meggyőzően mutatják a használt vizsgálati módszer kiváló alkalmazhatóságát emissziós epizódok nyomomonkövetésében.

Érdekes eredményeket kaptunk a mikrometeorológiai adatokkal való összehasonlításból. A finom frakcióban mért elemkoncentrációk és néhány meteorológia paraméter idősorai vannak feltüntetve a 6.9. ábrán.

A finom módusú Ca és Zn koncentrációi antikorrrelációban vannak a légnyomással, a Fe, (és kisebb mértékben a finom frakciós Si is) pedig a relatív páratartalommal. A S- és K-tartalmú részecskék másodlagos részecskék, amelyek kialakulásához idő kell. Ez magyarázhatja, hogy a finom módusú S és K idősorában kb. két nap késéssel jelent meg a csúcs.

Az előzetes eredmények értékelése arra a következtetésre vezetett, hogy a streaker esetében további, részletes metodikai vizsgálatok és fejlesztések szükségesek ahhoz, hogy az ily módon nyert koncentráció adatok összehasonlíthatóak és összemérhetőek legyenek a hagyományos mintavételi eljárásokkal kapott adatokkal.



Több, impaktorról végzendő mintavételi kampányt tervezünk impaktorról kibocsátó források közelében is, a streakeres mintavételeket pedig rendszeressé szeretnénk tenni az aeroszol koncentrációban létrejövő gyors változások nyomonkövetésére és az elemkoncentrációk időjárási paramétereiktől való függésének megállapítására. E tervek megvalósítása érdekében megtörténtek az első lépések.

### **6.3. Egyedi szemcse vizsgálatok Debrecenben és a háttérterületen gyűjtött aeroszol mintákon**

A részecskék elemösszetételének meghatározásán túl az egyedi szemcsék analízise értékes információkkal szolgálhat a részecskék méretéről, típusáról, morfológiájáról és kémiai összetételéről. Egyedi szemcse analízishez a legelterjedtebb technika az elektronszondás mikroanalízis (EPMA) [Esp94]. Emellett azonban egyre gyakrabban használnak részecskegyorsítókra épült mikroszondákat is [Gri98], a jelentősen alacsonyabb detektálási küszöbök miatt (lásd. 3. fejezet).

Vizsgáltuk egyedi szemcsék elemösszetételét Gent típusú kétfokozatú mintavevővel, valamint kaszkád impaktorról Debrecen régiójában városi és háttérterületen gyűjtött aeroszol mintákon.

A kétfokozatú mintavevővel gyűjtött minták a már említett IAEA-CRP programból (1993-96) származnak, amely program keretében a minták elemösszetételének makro-PIXE módszerrel való meghatározása már megtörtént. Az aeroszol szemcsék elemösszetételének vizsgálatára szolgáló méréseket Dr. Rajta István végezte Oxfordban az ottani, a mienknek is mintául szolgáló pásztázó mikroszondán, én a minták előkészítésében és az eredmények kiértékelésében vettem részt.

A kaszkád impaktorról gyűjtött minták a 6.2. fejezetben leírt téli mintavételi kampányból (1998. február) származnak. A minták elemösszetételét ebben az esetben is előzőleg meghatároztam makro-PIXE módszerrel. Az egyes szemcsék analízisét az ATOMKI pásztázó proton mikroszondáján végeztem.

Mind az oxfordi, mind a debreceni mikroszonda laterális feloldása közel  $1\ \mu\text{m}$ , így ezeken a berendezéseken általában csak a durva módusú részecskéket szokás vizsgálni. Azonban ha a minta fedettsége lehetővé teszi, azaz az egyes szemcsék kellően nagy távolságra vannak egymástól,  $1\ \mu\text{m}$ -nél kisebb szemcséken is lehet egyedi szemcse analízist végezni. Ekkor az abszolút elemkoncentrációk számításához a töltésen kívül ismerni kell a pontos nyalábméretet is.

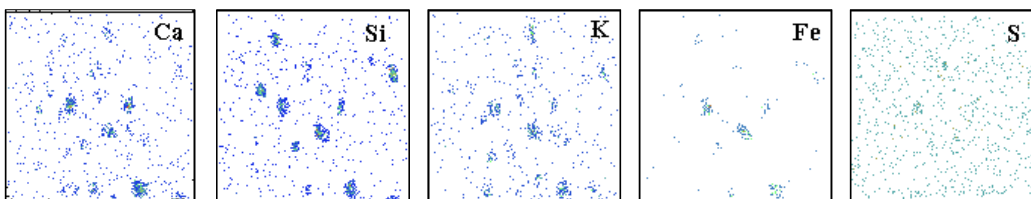
Mivel a finom módusú mintáink fedettsége általában nem tette lehetővé a kis méretfrakciókon való vizsgálatokat, a kétfokozatú mintavevővel vett minták esetében csak a durva frakción ( $2,5\text{-}10\ \mu\text{m}$  aerodinamikai átmérőjű részecskék), és az impaktoros mintáknál szintén csak a  $2\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb aerodinamikai átmérővel jellemzett méretfrakciókon végeztünk egyedi szemcse analízist. Összességében 113 háttérterületi és  $299 + 153$  (impaktor) városi aeroszol részecskét vizsgáltunk.

A részecskéket hierarchikus klaszteranalízis segítségével csoportosítottuk, meghatároztuk az így kapott részecskecsoportok átlagos elemi összetételét és lehetséges forrásait, valamint vizsgáltuk ezek eloszlását a különböző méretfrakciókon.

### *Mérés és kiértékelés*

Az oxfordi méréseknél  $1\ \mu\text{m}$  átmérőjűre fókuszált  $100\ \text{pA}$  áramerősségű  $3\ \text{MeV}$ -es protonokból álló nyalábot használtak, Debrecenben pedig  $1,5\text{-}2\ \mu\text{m}$ -es,  $20\text{-}30\ \text{pA}$ -es  $2\ \text{MeV}$ -es protonnyalábot.

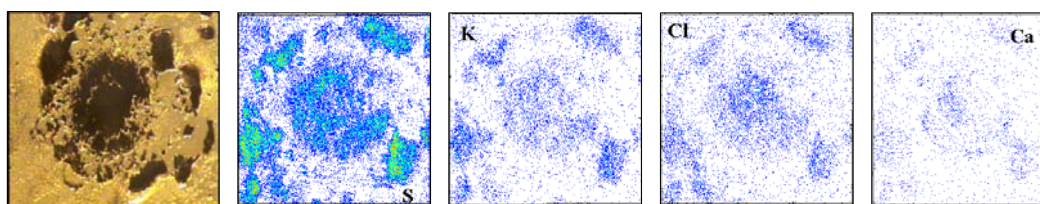
A mintákon először  $100\times 100\ \mu\text{m}^2$ -es, illetve az impaktoros minták esetében a  $8\ \mu\text{m}$  feletti méretfrakciókon  $250\times 250\ \mu\text{m}^2$ -es területeken pásztázó üzemmódban elemtérképeket valamint PIXE spektrumokat vettünk fel. Ilyen elemtérképek láthatók a 6.10. ábrán.



**6.10. ábra.**  $250\times 250\ \mu\text{m}^2$ -es területen felvett elemtérképek a kaszkád impaktor  $16\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb méretfrakcióján

Az ily módon főszetevőik által lokalizált szemcséken pontméréseket végeztünk. A vizsgált területen az összes szemcsét megmértük, amelyet azonosítani tudtunk. A mérést reprezentatívnak tekintettük az egész mintára vonatkozóan. Meghatároztuk a részecskék méretét is az elemtérképek alapján.

Habár az impaktoros mintáknál a finom méretfrakciókon a minták fedettsége miatt nem volt lehetséges egyedi szemcsék vizsgálata, az aeroszol lerakódásról vettünk fel elemtérképeket és PIXE spektrumot, ekkor a pásztázott felület lefedte az egész aeroszol lerakódást (6.11. ábra).



**6.11. ábra.** A 0,25-0,5  $\mu\text{m}$ -es méretfrakció optikai képe és a mintán  $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$  területen felvett néhány elemtérkép

Az ilyen módon nyert elemkoncentráció adatok összehasonlíthatóak a makro-PIXE mérésekből kapottakkal, valamint az elemtérképek segítségével vizsgálni lehet az egyes elemek lerakódását az impaktor felületeken.

A PIXE spektrumok kiértékelése a PIXYKLM programmal történt. A  $10 \mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű részecskéket vékony, a nagyobbakat vastag mintaként kezeltük.

A részecskék csoportosítását az elemkoncentrációk logaritmusán alkalmazott hierarchikus klaszteranalízis segítségével végeztük el. Kiszámítottuk az egyes klaszterek földkéregre vonatkoztatott dúsulási tényezőit is. Az impaktoros minták esetében a klaszteranalízist az egyes méretfrakciók adatainak egyesítésével nyert összetett adathalmazon végeztük el, majd megvizsgáltuk, hogy a kapott klaszterek hogyan oszlanak el az egyes méretfrakciókon.

### **Eredmények**

A klaszteranalízis eredményeit a 6.1. és a 6.2. táblázatban foglaltam össze.

Az oxfordi mérésekből származó koncentráció értékek (6.1. táblázat) ppm-ben vannak megadva (a koncentráció adatok kiszámításánál feltételeztük, hogy az egyes elemek oxid formájában vannak jelen, és hogy más, nem detektált elem nincs a részecskében).

A 1-es, 2-es, 5-ös és 8-as klaszterekben található részecskék összetétele nagyon hasonló, főleg talaj eredetű elemeket tartalmaznak (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe). Ezek feltehetően a porban található különböző alumínium-szilikát alapú részecskék.

A vizsgált szemcsék 55 %-t teszik ki, és a háttérterületi-városi részecskék aránya megegyezik a teljes adathalmazra számolt aránnyal ( $113/299 = 0,37$ ). Ezek lehetnek a várost átszelő talajtani határvonal nyugati felén lévő homokos lösz talajra jellemző részecskék (a háttérterületi mintavételi hely Debrecentől NY-ra fekszik).

A 4-es klaszterben található részecskék főleg Si-t tartalmaznak, és inkább csak a városi aeroszolban voltak megtalálhatóak. Ezek a város keleti felére jellemző kvarchomok részecskék. Annak az oka, hogy a kétfokozatú mintavevővel gyűjtött mintán csak viszonylag kevés ilyen részecskét találtunk, az a 6.2. fejezetben említett homokszemek viszonylag nagy méretében keresendő. Mivel a mintavevőkön előimpaktor volt, csak a 10  $\mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék kerültek a szűrőre.

A 6-os klaszterben található magas Ca tartalmú részecskék is inkább a városi aeroszolra jellemzőek.

A 7-es és 9-es részecskecsoportokban főleg a háttérterületen gyűjtött részecskék vannak, amelyeknek nagy a Na, Mg, P, S, K, és Ca tartalmuk. Ezek a részecskék valószínűleg a hortobágyi sós, szikes talajokat képviselik.

Meghatároztam a dúsulási tényezőket mind az oxfordi, mind az ATOMKI mérésekből kapott klaszterekre. A 6.1. táblázat 3-as, 5-ös és 6-os klasztereiben lévő részecskéknek magas a S, Ni, Cu, és Zn tartalma, amelyek általában szén- és olajtüzelésből származnak.





Kimutatható volt még a közlekedés rovására írható ólom is, sőt két olyan részecskét is találtunk (12-es klaszter), amelyekben a Br/Pb arány megegyezik a benzinhez adagolt adalékanyag Br/Pb arányával.

A különböző típusú részecskék méreteloszlásának vizsgálatát ez az integrális mintákon végzett oxfordi mérésorozat nem tette lehetővé, ugyanis a kísérleti körülmények (előimpaktor és 8 µm pórusátmérőjű szűrő alkalmazása) a 2,5-10 µm-es mérettartományban való gyűjtést eredményezett. Ezen eredmények kiegészítése és a méreteloszlások megállapítása volt a célja a Debrecenben impaktorról gyűjtött mintákon végzett egyedi szemcse vizsgálatoknak.

Szigetelő alapanyagú minták esetén a protonnyaláb által létrehozott elektromos feltöltődés közömbösítése érdekében a mérések alatt a kamra leírásánál említett elektronforrást bekapcsolva kell tartani. Emiatt a mikro-PIXE mérések esetén a pontos Faraday-kalitkás nyalábáram mérésre nem volt lehetőségünk. Ezt a problémát azóta megoldottuk a nyalábmegszakító árammérő rendszer beiktatásával. Az impaktoros mintákon 1999 márciusában végzett méréseink időpontjában ez a rendszer még nem volt pontosan kalibrálva, ezért ebben a mérésorozatban Ca-ra normált koncentráció értékeket számoltam (6.2. táblázat), mivel ez volt az egyetlen elem, amely a vizsgált szemcsék 99 %-ban megtalálható. Az abszolút Ca koncentrációra becslések tehetők a közelítő árammérésekből.

A klaszteranalízis eredménye nagyon hasonló a 6.1. táblázatban bemutatotthoz. Megtalálhatóak a magas Si tartalmú alumínium-szilikát és kvarc részecskék (U1, U3 és U7 klaszterek), valamint a Ca alapú, S-t, P-t, Cl-t tartalmazó részecskék (U2, U4, U5 klaszterek).

Az egyes klaszterek megoszlása a méretfrakciókon a 6.3. táblázatban van feltüntetve.

**6.3 táblázat.** A klaszterek megoszlása a méretfrakciókon (%)

klaszter méretfr.	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9
8+ µm	20	7	39	12	5	0	10	0	7
4-8 µm	16	28	14	6	14	12	8	2	0
2-4 µm	37	22	6	9	4	9	4	7	2

A 8 µm feletti méretfrakcióban főleg az U1, U3, U4 és U7 klaszterekből származó részecskék vannak. Ezek az U4 kivételével alumínium-szilikát és kvarc részecskéket tartalmazó csoportok. Az U4 klaszter tartalmazza a legmagasabb P, S, Cl, K és Ca tartalmú részecskéket, ami talajeredetű szemcsére kondenzálódott szennyezésre mutat.

A 4-8 µm mérettartományban található részecskék zöme az U2, U5, U6 klaszterekből származik. Ezek az U6 klaszter kivételével Ca tartalmú részecskék, amelyek a Ca mellett viszonylag nagy mennyiségű S-t, Cl-t, P-t és Zn-t is tartalmaznak. Ezeknek az elemeknek a dúsulási tényezője 200 és 1000 közé esik, amely jelzi antropogén eredetüket, fő forrásuk a szén- és olajtüzelés. Az U6 klaszterben lévő részecskék valószínűleg a közlekedésből származó P-t, Cl-t, Zn-t és Pb-t tartalmazó szilícium részecskék.

A 2-4 µm-es méretfrakciót főleg az U1, U2, U4, U6 és U8 klaszterekbe csoportosított részecskék alkotják. Az U1 és U8 klaszter valószínűleg a löszös talajból származó alumínium-szilikát és vas-oxid részecskéket tartalmazza, míg a többi klaszterbe magas Ca tartalmú részecskék tartoznak.

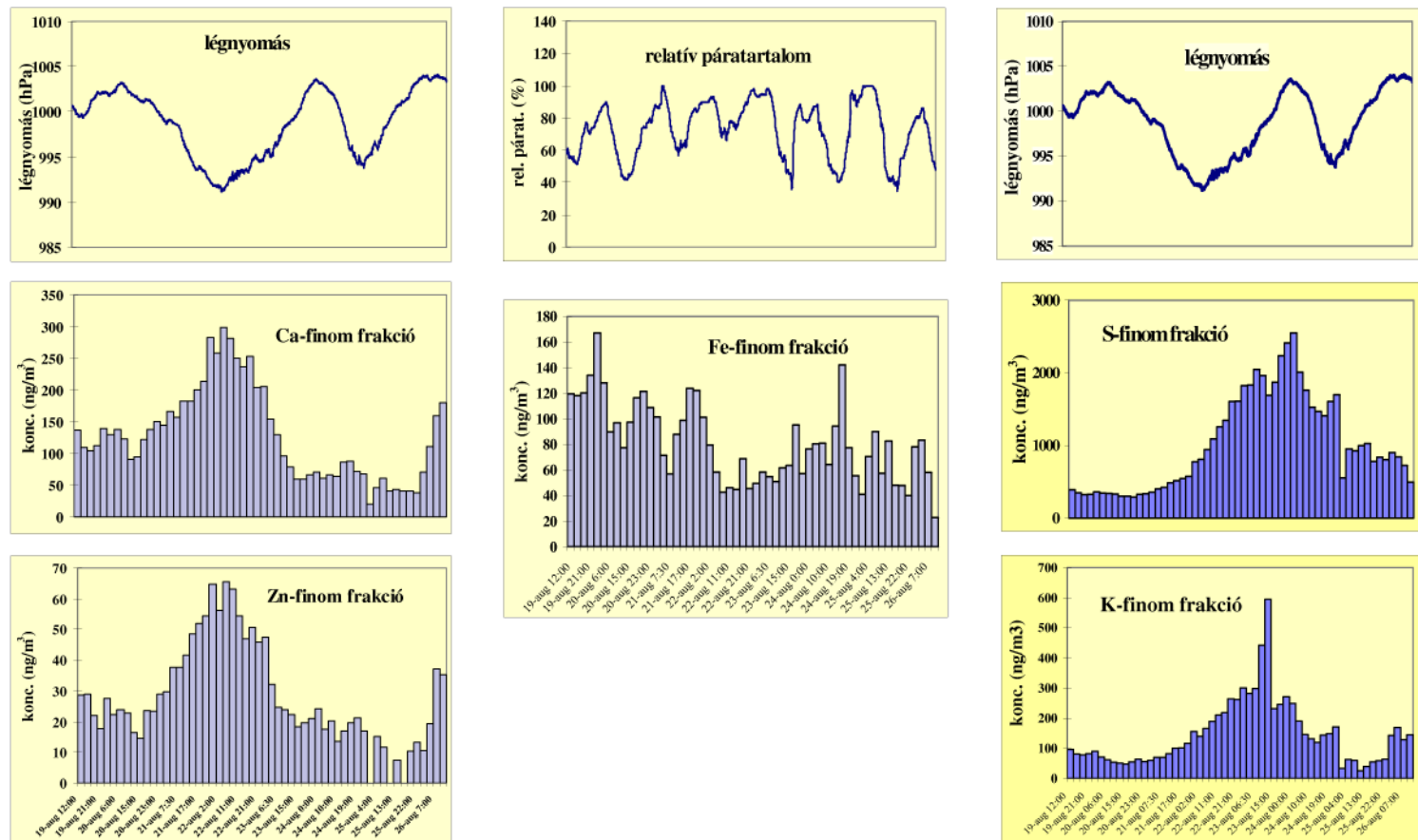
Mindegyik méretfrakcióban találtunk magas Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As és Pb tartalmú részecskéket.

Összességében elmondható, hogy a Si tartalmú részecskék inkább a 8 µm feletti mérettartományban, míg a Ca tartalmú részecskék a kisebb méretfrakciókban találhatóak. Az antropogén forrásból származó elemek (P, S, Cl, Ni, Zn, Pb, stb.) szinte minden méretű és összetételű részecskén megtalálhatóak. Tervezzük az adathalmaz bővítését további olyan egyedi szemcse vizsgálatokkal, amikor a könnyű elemek koncentrációit is meghatározzuk.

A durva frakción végzett egyedi szemcse vizsgálatok és a hierarchikus klaszteranalízis segítségével megállapítottuk az egyes részecskescsoportok elemösszetételét, lehetséges kémiai összetételét, valamint valószínű forrásait. Mivel egyelőre csak durva módusú aeroszolok esetében volt lehetséges az egyedi szemcse vizsgálat, amelyeknek elsődleges forrása a talaj, természetes, hogy a megjelölt

források között elsősorban a régió talajtípusai szerepelnek. Különbséget tudunk tenni a környékre jellemző talajfajták között, szét tudtuk választani a városi és a háttérterületre jellemző szemcsetípusukat, valamint az impaktorral gyűjtött minták alapján megállapítottuk, melyek az egyes mérettartományok jellemző részecsketípusai.

Oxfordban folyamatban vannak jobb laterális feloldású protonnyaláb (néhány tized mikron átmérő) előállítására irányuló fejlesztési kísérletek. Az új kísérleti berendezés alkalmazásával lehetővé válik az emberi egészségre és klímára gyakorolt hatás szempontjából érdekesebb finom módusú aeroszol részecskék egyedi vizsgálata is.



6.9. ábra Néhány meteorológiai paraméter és egy-két elem koncentrációjának időszora

**6.1. táblázat.** A klaszteranalízis eredménye a Debrecenben és a háttérterületen kétfokozatú mintavevővel gyűjtött mintákon Oxfordban végzett egyedi szemcse mérések alapján

Klaszter	Részecskék Száma	Hárrért./városi	Elemek																			Átlagos átmérő			
			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		As	Br	Pb
1	97	0.27	341	4140	42951	132237	6577	22571	456	31721	43535	57	2259	54	132	2059	64969	356	21	146	678	0	0	503	5
2	60	0.3	164	3584	31457	126149	6910	24354	1308	32859	47313	45	2551	129	876	3689	76379	234	43	69	1216	0	0	0	3,7
3	47	0.52	163	7391	27468	77257	20092	48658	5128	39525	103676	395	751	8	142	917	30133	400	70	176	152	11	0	0	3,6
4	43	0.13	61	0	17178	248266	2144	5411	8014	15383	9364	0	979	35	34	709	31106	13	24	71	24	0	0	0	3,9
5	43	0.3	5244	1648	35382	132081	720	43773	746	33113	80670	14	476	11	90	255	16338	23	28	0	371	0	0	415	4,0
6	38	0.23	380	5462	10506	47119	2037	35717	1755	18233	238878	2969	721	9	224	770	18575	16	0	33	260	0	0	873	5,2
7	29	2.22	9070	6966	24927	82948	24126	67625	3869	45037	53442	18	1812	28	108	2012	28586	0	33	132	123	0	0	0	3,3
8	25	0.56	108	6325	37906	113570	8783	18433	1458	25915	29164	295	1886	106	282	5838	104894	4010	1430	1124	1420	0	0	96	3,6
9	12	2	4614	2228	6049	32853	22557	118416	0	50238	103446	0	0	0	0	72	6252	0	0	0	0	0	0	0	2,8
10	9	0.28	174	2087	15649	84140	4186	10262	501	9439	23877	6737	159678	4361	0	2841	38823	393	0	0	0	0	0	0	3,9
11	5	0	1865	27695	50852	73747	29587	62736	15110	0	31267	0	0	0	0	56251	0	0	0	0	0	0	0	0	3,2
12	2	0	0	378	23707	71630	457	35134	10750	10789	25934	525	818	351	543	453	14469	0	0	0	0	0	54917	186574	3,0
13	1	1	0	2091	76301	137150	10350	55601	845	17493	0	0	4819	1140	621	1275	19380	0	0	0	0	3133	0	0	5,0
14	1	0	0	11431	44938	115702	3150	33645	0	52186	27439	0	5140	0	667	1809	57919	0	0	0	0	2724	0	0	3,0

*A táblázat oszlopai balról jobbra haladva tartalmazzák a klaszter azonosító számát, az adott klaszterbe tartozó részecskék számát, a klaszterben lévő háttérterületi és városi aeroszol részecskék számának arányát, az adott elem átlagos koncentrációját ppm-ben megadva, valamint a klaszterbe tartozó részecskék átlagos átmérőjét.*

**6.2. táblázat.** A klaszteranalízis eredménye a Debrecenben impaktorral gyűjtött mintákon az ATOMKI-ben végzett egyedi szemcse vizsgálatok alapján

klaszter	részecskék száma	%	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb	As
			U1	36	23	3,05	14,02	0,18	0,37	0,19	1,39	1	0,17	0,83	0,01	0,05	0,14	5,18		0,07	0,04
U2	28	18	0,13	0,52	0,048	0,28	0,02	0,10	1		0,01		0,004	0,012	0,17			0,016	0,022		
U3	26	17	18,74	65,58		0,75	0,15	3,30	1		0,17	0,014	0,05	0,05	1,81		0,012	0,05	0,16		
U4	13	8	0,13	0,19	0,38	0,09	0,06	0,11	1	0,23	0,002		0,007	0,005	0,02	0,005			0,045	0,02	
U5	11	7	0,026	0,066	0,01	0,012	0,023	0,023	1	0,01	0,002		0,002	0,002	0,035	0,004					
U6	11	7		2,20	0,27	0,64	0,58	0,57	1		0,09	0,06	0,13	0,24	10,11		0,05	0,28	0,062	3,29	0,18
U7	10	6,5		13,82		1,12	0,33	1,41	1	0,24	2,04		0,13	0,17	2,30	0,003	0,006	0,07			
U8	5	3		4,14	0,62	0,70	0,23	0,55	1	0,42	32,54	0,68		0,66	19,70						
U9	4	2,5	0,97	1,22	2,67	0,89	0,37	3,53	1					0,03	0,03						
U10	3		610,27	2014,6				14,16	1		1,47	0,03	0,17	0,35	10,04		0,22		1,90		
U11	2			5,92	15,14	220,65			1				0,35	0,80	0,65	74,31					
U12	2			9,75	6,48	3,44	6,28	0,52	1			0,10	1,88	3,18	610,94						
U13	2		5,17	16,90	1,42	4,82		38,15	1				0,16	0,37	2,96						
U14	1		1,74	0,43	0,47	5,70	1,95		1					0,04	0,05			0,13		22,8	

*A táblázat oszlopai balról jobbra haladva tartalmazzák a klaszter azonosítóját, a klaszterben lévő részecskék számát, az adott klaszterhez tartozó részecskék számának és az összes (153 impaktoros, 2-30 µm átmérőjű) vizsgált részecske számának az arányát, valamint a Ca-ra vonatkoztatott átlagos relatív elemkoncentrációkat.*

## 7. AEROSZOL VIZSGÁLATOK A SZEMLŐ-HEGYI-BARLANGBAN

A Szemlő-hegyi-barlang a rózsadombi termálkarszt egyik jól ismert barlangja, ahol több éve folyik légzőszervi megbetegedések barlangterápiás kezelése. A barlang a Rózsadomb sűrűn lakott területén a felszín alatt nem nagy mélységben helyezkedik el. Bonyolult üregrendszerei több helyen is a felszínre törnek; horizontális főjáratát a látogatás megkönnyítésére kiépített, a fogadóépületből kiinduló Lejtaknán lehet kényelmesen megközelíteni.

A barlangban a periodikusan változó radon aktivitáskoncentráció adatokból ismert, hogy a felszíni és a barlangi levegő között lévő hőmérsékletkülönbségek hatására szezonálisan váltakozó irányú légáramlások jönnek létre a barlangok járataiban és repedésrendszerében. Ez azt jelenti, hogy intenzív kölcsönhatás van a barlang és környezete között. A Világörökség tagjának jelölt budai barlangokra különösen nagy veszélyt jelenthet a környező vizek és a városi levegő szennyezettsége, valamint a barlangok felett vezető utak téli sózása.

Napjainkban a barlangterápia az egyik legkevésbé tisztázott hatásmechanizmussal rendelkező gyógy mód. Abban minden, a témával foglalkozó szakember egyetért, hogy a gyógyhatás szempontjából a barlangi levegőnek kiemelt jelentősége van.

A barlangi klímaparaméterek, és ezeken belül az aeroszolok minél alaposabb és részletesebb megismerése közelebb vezethet a barlangok gyógyító hatásának megismeréséhez is, továbbá mind a barlangterápia, mind a környezetellenőrzés szempontjából fontos lenne, és segíthet a barlang fejlődésében közrejátszó folyamatok jobb megértésében is. Bár a

többi klímaparaméter (hőmérséklet, légnyomás, páratartalom, radon aktivitáskoncentráció) mérése sem egyszerű feladat barlangi körülmények között, az aeroszokok mennyiségi és minőségi vizsgálatában még ezen nehézségeket is felülmúló problémákkal kell számolnunk. Ez indokolhatja, hogy mind hazai, mind nemzetközi viszonylatban barlangi aeroszokra vonatkozó eredményeket csak nagyon kis számban találunk az irodalomban [Raj71], [Fod81], [Gád83]. A Szemlő-hegyi-barlangban, annak ellenére, hogy a Szent János Kórház 1980-as évek végétől folytat benne barlangterápiát, csak a barlang vizeinek kémiai vizsgálata és a barlang balneológiai felmérése történt meg [Kár84], [Kár87], [Ném88], a barlangi aeroszokok vizsgálata az itt leírt mérésorozattal kezdődött.

A karsztbarlangok levegőjében lebegő szilárd részecskék száma rendkívül alacsony, a barlangi környezet e tekintetben általában tisztább, mint a jó hegyi levegő. A levegő tisztaságát azzal magyarázzák [Gád83], hogy a levegőben lebegő szilárd részecskék kondenzációs magvakként működnek, és a rácsapódott víztől elnehezedve kihullanak, így a barlangi levegő öntisztító hatású. Ez alapján a barlangi klímával foglalkozó szakemberek úgy gondolták, hogy a külső szennyeződések már a barlang bejáráshoz közeli járataiban kiülednek, és nem jutnak el a barlang mélyébe [Fod81].

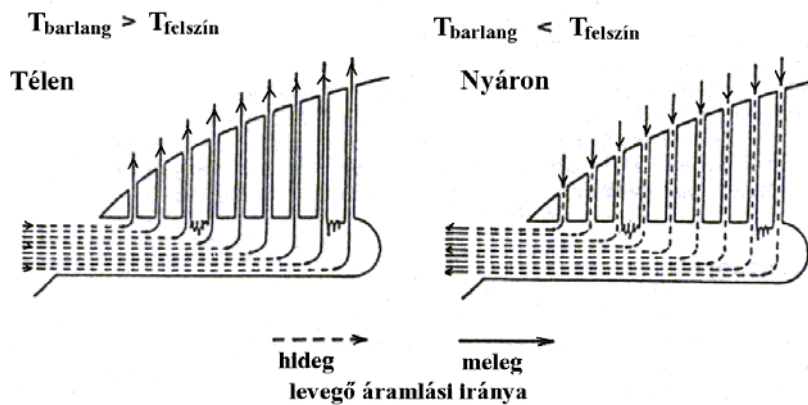
A barlangban végzett vizsgálatoknak az volt a célja, hogy kiterjesszük a PIXE módszer alkalmazását a barlangi aeroszokok elemzésére. A nagy relatív páratartalmú barlangi környezetben a légkörkutatáshoz kifejlesztett mintavételezési technikákat alkalmaztuk, és vizsgáltuk a barlangi aeroszol elemi összetételét, méret szerinti és térbeli eloszlását valamint szezonális változását.

## **7.1. A Szemlő-hegyi-barlang légkörzése**

A Szemlő-hegyi-barlang a "hegy oldalában nyíló" horizontális barlangtípushoz tartozik. Az ilyen barlangokban a légmozgást a külső és a belső levegő hőmérsékletkülönbsége határozza meg. A légáramlási viszonyokra a barlang légterében végzett folyamatos radonmérésből

következtettek [Géc87]. A radon, mint mindenütt jelenlévő radioaktív nemesgáz, természetes nyomjelzőként vesz részt a légmozgások indikálásában. A levegő sűrűségének hőmérsékletfüggése miatt a barlang alsó, vízszintes bejáratánál az év legnagyobb részében a külső légnyomás különbözik a belső levegő által kifejtett légnyomástól. A barlangok vízszintes bejáratánál nyáron erős kifelé tartó huzat van, télen viszont megfordul a légmozgás iránya, és befelé tartó huzat észlelhető. A bejáraton áramló levegőnek a függőleges járat- és repedésrendszeren keresztül kell kiegyenlítődnie.

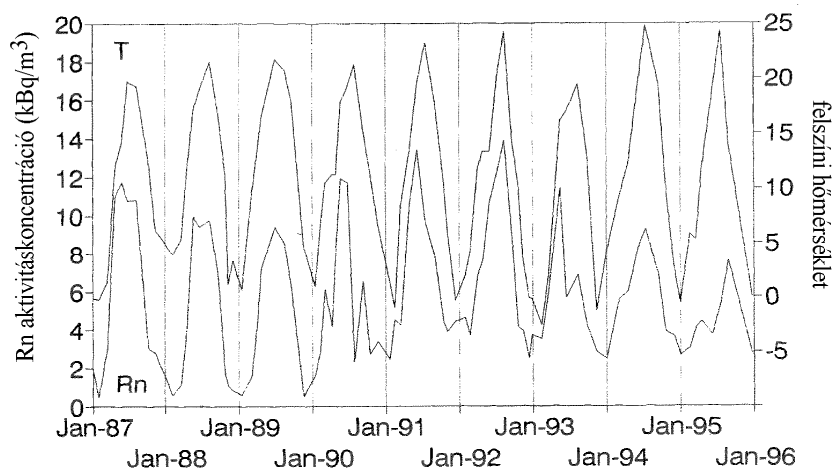
Ennek egyik bizonyítéka az ilyen barlangokban és a barlangok felett a felszínen végzett radonmérés [Hak92]. Télen a barlang levegőjének hőmérséklete magasabb a külső hőmérsékletnél, így a függőleges járat- és repedésrendszeren keresztül a melegebb barlangi levegő kiáramlik, és helyébe a bejáraton keresztül hideg, alacsony aktivitású levegő zúdul be. A barlangban ez a levegő felmelegszik, így a folyamat addig folytatódik, míg a felszíni hőmérséklet a barlangi fölé nem emelkedik (7.1. ábra).



**7.1. ábra.** Hegy oldalában nyíló barlangok légközrési modellje

Ekkor megfordul a légközrési irány, és a bejáraton keresztül kiömlő hideg barlangi levegő helyére a repedésrendszeren keresztül jön be a levegő, amely útja során radonban feldúsul, és magas radontartalmú melegebb levegő kerül be a barlang főjárataiba. Ezt a szezonális változást mutatja a

7.2. ábrán látható adatsor, amelyet a Szemplő-hegyi-barlangban az Óriás-folyosó melletti Gyémántfülkében elhelyezett radondetektorokkal észleltek az ATOMKI Radon Csoportjának munkatársai.



7.2. ábra. Felszíni hőmérséklet és Rn aktivitáskoncentrációk a Szemplő-hegyi-barlangban

## 7.2. Felszín és barlang kölcsönhatása kétfokozatú mintavevőkkel végzett aeroszol vizsgálatok alapján

### *Mintavétel*

1995. október 9-10-én és 1996. január 22-27-én zajlottak a mintavételek a Szemplő-hegyi-barlangban. A mintavételezéshez 6 db, az ATOMKI-ban terephasználatra kifejlesztett hordozható membránszivattyú állt rendelkezésre. A szivattyúk működtetéséhez 12 V egyenáramú tápfeszültség szükséges. A mintavételhez kétfokozatú Nuclepore mintavevőket használtunk, amelyekben egy 8  $\mu\text{m}$  és egy 0,4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű, 25 mm átmérőjű Nuclepore szűrő volt sorosan elhelyezve.

Az októberi mérés a barlangban lévő aeroszolk nyári profiljának meghatározása mellett arra is szolgált, hogy kipróbáljuk ezt a mintavételi technikát a barlangi környezetben, ahol a 98 %-os relatív páratartalom látszott a legkritikusabb körülménynek. A minták vétele a talajtól

számított 120-130 cm-es magasságban történt. A szívósebesség 230-250 l volt óránként, amelynek értékét 1-1½óránként ellenőriztük, és ha kellett és lehetett, visszaállítottuk az eredeti értékre. Tapasztalataink szerint a szűrők 6 óra elteltével kezdtek annyira eldugulni, hogy a szívósebesség nagyon lecsökkent. Ennek okaként a már ráakódott aeroszol szárazanyag tartalmán kívül az aeroszol nagy víztartalmát lehetett feltételezni. Ekkor 1-2 órára kivittük a mintavevőket alacsony páratartalmú melegebb helyre, s így a "kiszárítás" után a szívósebesség értéke ismét a szokásos lett. A mintavétel nettó 18 órán keresztül tartott. Ekkorra gyűlt össze megfelelő mennyiségű aeroszol a szűrőn ahhoz, hogy már jól analizálható legyen, de még vékony mintának számítson ( $50-100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

Októberben, amikor még a nyári légkörzés dominált, a mintavevőket a felfedező járatban, a barlangból a felszínre vezető Örvény-folyosó mentén helyeztük el. Az első mintavevő a bejárat előtt a felszínen volt, a többi pedig az Örvény-folyosó mentén, a legutolsó a bejáratától számítva kb. 43 m-re, az Örvény-folyosó és az alsó, horizontális járat találkozásánál: 1-6 mintavételi helyek (7.3. ábra).

A téli mintavételnél úgy terveztük, hogy két sorozatban vesszük a mintákat, 10-12 helyen végig a barlang teljes hosszán. Január 22-23-án a bejáratától a terápiás teremig (Óriás-folyosó), és január 26-27-én az Óriás-folyosótól a barlang végéig, valamint egy mintavevőt elhelyeztünk az Örvény-folyosóban, az októberi mérés utolsó mérőhelyére.

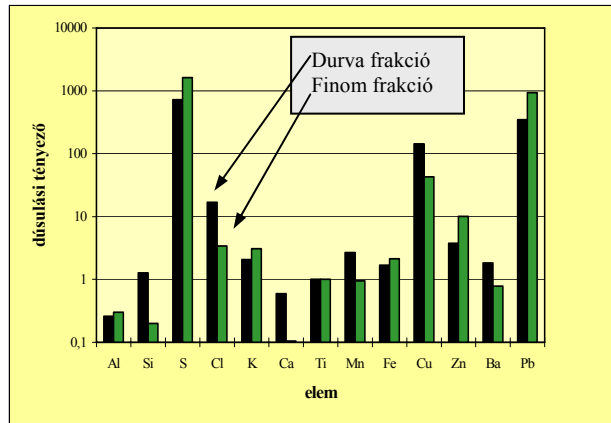
A szivattyúk elektronikáját azonban megviselte a barlangi környezet, az első mérési sorozatban is csak öt szivattyút tudtunk működtetni, a második méréssorozatban pedig már csak három működött. A mintavételek helyei (6-14 mintavételi pontok) a 7.3. ábrán vannak feltüntetve.

Az aeroszol mintavételek mellett mértünk hőmérsékletet és páratartalmat a barlangban, és a második sorozatban a barlangi légmozgás irányának indikálásán túl próbálkoztunk légáramlásméréssel is.



**Mérési eredmények**

A barlangi aeroszol elemösszetételének meghatározásán túl a mérések célja annak megállapítása volt, hogy vajon a külső szennyeződések megtalálhatóak-e a barlang levegőjében, és ha igen, milyen mértékben. Amint arról már volt szó, a természetes és antropogén komponens szétválasztása megvalósítható az aeroszol komponensek méreteloszlásának vizsgálatával, valamint a földkéregre vonatkozó dúsulási tényezők kiszámításával. Ismert, hogy a finom és a durva frakció aránya erősen függ az alkotórészek eredetétől: a földkéreg eredetű elemek főleg a durva frakcióban találhatók, míg az antropogén komponens a finom méretfrakcióban jelenik meg. A barlangi aeroszokok esetében is ez volt a helyzet, amelyet megerősített az egyes elemekre vonatkoztatott dúsulási tényezők kiszámítása (7.4. ábra).



**7.4. ábra.** Egyes elemek átlagos dúsulási tényezői 1996 januárjában gyűjtött barlangi aeroszol mintákon

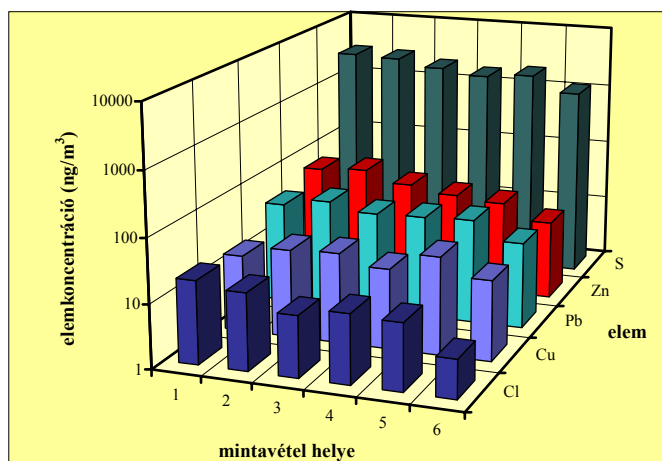
Mind az októberi mind a januári mintavételek estében a S, Cl, Cu, Zn, Pb dúsulási tényezői a felszínen és a bejáratokhoz közeli mintavételi helyeken jóval meghaladták a tizedet, esetenként az ezret is. A barlang belsejében ezen elemek dúsulási tényezőinek értéke kisebb, mint a bejáratok közelében, így ezeket tekinthetjük antropogén eredetűnek. Ezek az elemek általában a finom méretfrakciójú aeroszolban vannak jelen, és nagy valószínűséggel csak a külső levegő beáramlásával kerülhettek be a barlangba.

A kéreg eredetű elemek (Al, Si, Ca, K, Ti és Fe) eloszlása a barlangjáratok mentén viszonylag egyenletes volt, ezért a továbbiakban az antropogén eredetű elemek (S, Cl, Cu, Zn, Br és Pb) térbeli eloszlását vizsgáljuk (7.5. és 7.6. ábrák). A durva és finom módusú elemkoncentrációk térbeli eloszlása nagyon hasonló, és mivel ezek az elemek a finom frakcióban jóval nagyobb koncentrációban voltak jelen (a Cl kivételével), ezért itt csak a finom frakcióra kapott koncentrációadatokat tüntettem fel.

1995. október 9-10-én a barlangban még a nyári légköri érvényesült, tehát a külső levegő az Örvény-folyosón keresztül befelé áramlott a barlangba, és a Lejtakna felőli bejáraton erős kifelé tartó huzat volt érezhető. 1996. január 22-27 között viszont a téli légköri dominált, azaz a Lejtaknán keresztül erős befelé áramló huzat volt észlelhető, és az Örvény-folyosó kijáratán kifelé áramlott a levegő. A légáramlás irányát észleltük ugyan, de sebességének méréséhez nem állt rendelkezésünkre megfelelő műszer (a huzat olyan kicsi, hogy a rendelkezésünkre álló rotációs anemométerrel nem lehetett pontosan meghatározni a nagyságát).

#### Nyári légköri

Az 1995 októberében az Örvény-folyosó mentén gyűjtött mintákon mért néhány elemkoncentráció látható a 7.5. ábrán.



**7.5. ábra.** Antropogén eredetű elemek koncentrációi a finom frakción 1995 októberében az Örvény-folyosó mentén gyűjtött mintákon

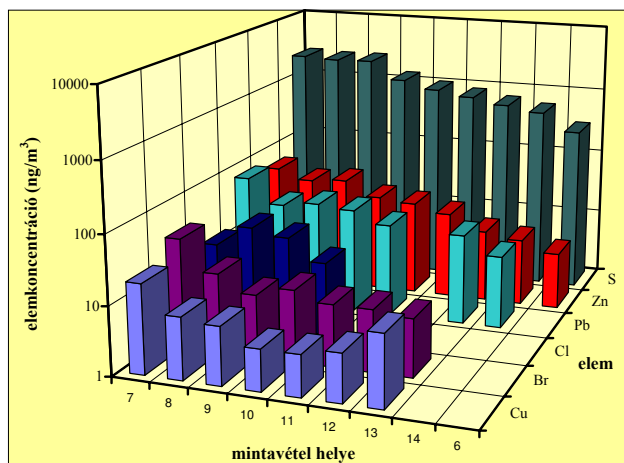
Megfigyelhető, hogy az Örvény-folyosón a vizsgált kb. 50 méteren az antropogén eredetűnek tekinthető elemek koncentrációja csak kevéssel, mindössze 10-30 %-kal csökkent a bejáratától (1. mintavételi pont) való távolság növekedésével. Ugyanez a megállapítás érvényes a teljes aeroszoltömegre is. Mindössze csak az utolsó mérési ponton látszik nagyobb csökkenés (50% az előző mérési ponthoz viszonyítva), de itt is van kiugró érték, a Cl koncentrációja a durva frakcióban 5-10-szerese a többi értéknek, amely eredhet abból, hogy itt mossza be az eső a felszínről a szennyeződést, pl. télen a síkos utakra használt sót.

Levonható tehát az a következtetés, hogy a külső levegővel együtt az aeroszlok szinte akadálytalanul lejutottak az Örvény-folyosón 50 m mélységig, és csak kevés rakódott le belőlük. A 4. mérőhely az Egyetemi-szakasz elágazásában volt, ezen kevesebb aeroszol és felszíni szennyeződés gyűlt össze, tehát a levegő áramlásának fő útvonala a Örvény-folyosó mentén vezet, és nem tér le az Egyetemi-szakasz felé. A hőmérséklet és páratartalom mérésekből kiderült, hogy az utolsó mérőhely kivételével, mindenhol kimutatható a külső levegő hőmérsékletnövelő hatása, természetesen egyre csökkenő mértékben.

#### *Téli légkörzés*

Ekkor a barlang kiépített szakaszának teljes hosszában gyűjtöttünk mintákat, a főbejáratától az Óriás-folyosó végéig, ahol a barlangterápiás kezelések is folynak. Az eredmények a 7.6. ábrán vannak feltüntetve.

Jól látható, hogy a Lejtakna elején meglévő szennyeződésnek mindössze 1/3 - 1/4 része jut be a barlang fő járatába, és ez a mennyiség is folyamatosan csökken, amint egyre beljebb haladunk. A barlangterápia helyszínén, az Óriás-folyosón még jelen van a kívülről jövő szennyeződés, de csak minimális mennyiségben. Tehát a kívülről jövő szennyeződés behatol a barlangba, az összes mérőhelyen kimutatható, de koncentrációja a barlangban megtett úttal csökken: jól érvényesül a barlang tisztító hatása. Megfigyelhető még, hogy a 9. mérőhelyen, a Ferencvárosi-szakasz alatt (ez egy omladékon keresztül csatlakozik az Agyagos-terembe, ami viszont az Egyetemi-szakasz járatain keresztül kapcsolatban van a felszínnel) elhelyezett mintavevőkkel vett mintákon az aeroszol koncentrációja magasabb, mint a többi helyen.



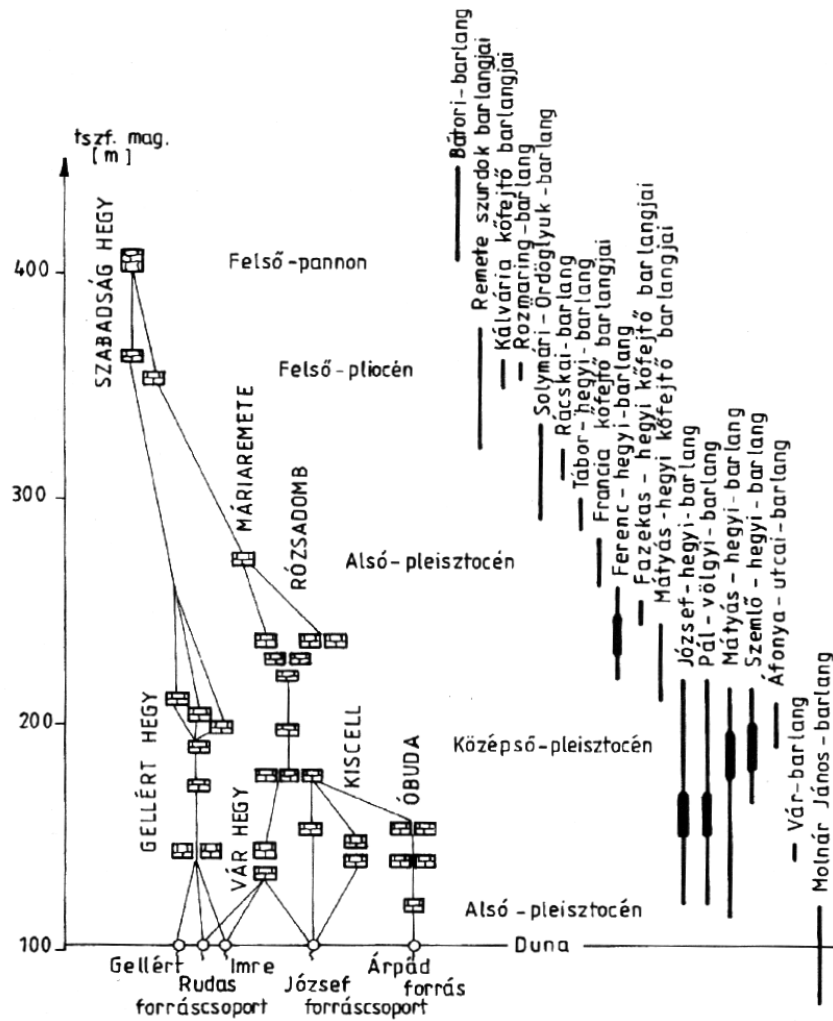
**7.6. ábra.** Antropogén eredetű elemek koncentrációi a finom frakción 1996 januárjában a barlang fő járata mentén gyűjtött mintákon

A hőmérsékletmérésekből az is kiderült, hogy ezen a helyen a hőmérséklet közel két fokkal alacsonyabb ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), mint az összes többi mérőponton a barlangban (a Lejtaknában is  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$  feletti hőmérsékleteket mértünk). Ebből arra következtethetünk, hogy a barlangnak ez a része télen nemcsak a Lejtaknán keresztül kap felszíni levegőt, hanem más járaton (járatokon) keresztül is.

A légáramlásmérésekből megállapítható, hogy a huzat nagysága a barlangi és felszíni hőmérséklet különbségétől függ; minél nagyobb ez a hőmérsékletkülönbség, annál nagyobb a Lejtaknát a barlanggal összekötő vasajtónál mérhető befelé húzó légáramlás.

### 7.3. „Geo-aeroszol” indikációk a Szemlő-hegyi-barlangban

A Szemlő-hegyi-barlang a barlangokban és karsztképződményekben gazdag budai termálkarszttrendszer középső részén helyezkedik el (7.7. ábra). 100 méterrel mélyebben, a Duna vonalában meleg források és kutak találhatóak. Ezen képződmények keletkezése, formakincsének kialakulása mind a mai napig nem tisztázott.



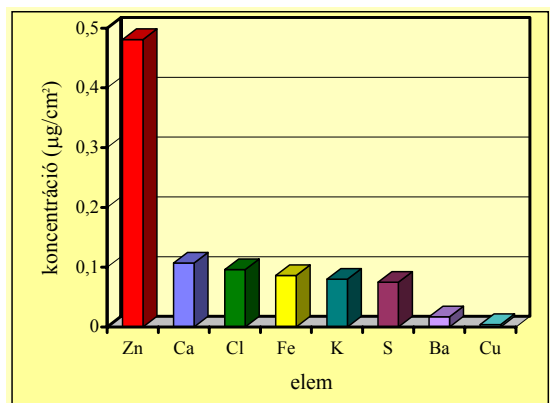
7.7. ábra. Az édesvízi mészkő előfordulások és a budai hévizes barlangjáratok szintjeinek korrelációja [Haz93]

A felszín közelében a nyomás alól kikerülő hévizekből gőzök és gázok szabadulnak fel. A geogáz buborékok magukkal szállíthatnak az útjukba kerülő kőzetből származó atomokat, atomcsoportokat [Mal99]. Geogáz buborékok nemcsak a hévizekből keletkeznek, hanem magában a kőzetben is, pontosabban az alapkőzet vízzel telített repedéseiben. Megmérve a geogázok által szállított „geoaeroszolok” elemösszetételét, információt nyerhetünk mélységi ásvány- és érclerakódásokról [Kri87].

A Szemlő-hegyi-barlangban hőmérsékletmérésekkel és infravörös

térképezéssel néhány meleg feláramlási pontot találtak. Ezeken a helyeken a hőmérséklet 1-2 °C-kal magasabb, mint a barlang átlagos hőmérséklete (12 °C). Ilyen feláramlási pontok felett megfigyelhető, hogy még mindig folyik barlangképződés: frissen növény borsókövek, aragonit és gipszkristályok találhatóak a barlang falán. A barlang járatait nagy gazdagságban borítják borsókő és gipszkiválások. Ezen képződmények keletkezési módja ma sem tisztázott egyértelműen. Egyes nézetek szerint ez a folyamat víz alatt játszódik le, míg mások elképzelhetőnek tartják a borsókőképződést a barlang légterében is a páratelt levegőből [Haz98]. Az aragonit- és gipszkristályok képződése valószínűleg aeroszol eredetű [Haz93], [Haz98].

Néhány ilyen helyre aeroszol szűrőket helyeztünk. Egy tölcser segítségével a természetes légáramlással szállított aeroszolt a szűrőfelületre tereltük Kristiansson és munkatársai által ajánlott módon [Kri87], ahol kiülepedett. Az expozíció közel 30 napja alatt a szűrőn 1-2 µg anyag gyűlt össze, amelynek elemösszetételét PIXE méréssel határoztuk meg. A PIXE analízis eredményei a 7.8. ábrán láthatók.



**7.8. ábra.** Átlagos elemkoncentrációk a meleg feláramlási pontokon gyűjtött mintákon

A barlangi geoaeroszolban kimutatható elemek a S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn és Ba voltak. A legérdekesebb eredmény azonban a geoaeroszol magas Zn tartalma. A Zn tartalom közel ötszöröse a Ca, S, Cl, Fe vagy K tartalomnak.

Egyes szerzők szerint buborékoló hőforrások feletti levegőben található magas Zn és Mg tartalom [Hol98], ott a magas Zn tartalom nem számít meglepő eredménynek. Ezen aeroszol vizsgálatok eredménye azt jelzi, hogy a barlang néhány repedésen keresztül kapcsolatban van valamelyik termálforrás csoporttal. Ezt látszik megerősíteni az is, hogy a budai termálvizek idősebb hévíztevékenységgel kapcsolatos kovás, vasas lerakódásokban Ni, As, Cu, Zn elemek jelenlétét mutatták ki [Alf68]

Sajnos a budai termálvizekkel foglalkozó, és rendelkezésünkre álló szakirodalomban [Alf68] nem találtunk a források és kutak Zn tartalmára vonatkozó adatokat, ezért további vizsgálatokat szeretnénk folytatni a termálforrások feletti levegő és a barlang falán napjainkban is képződő borsókövek, gipsz- és aragonitkristályok nyomelemtartalmának meghatározására, és a Zn atomokat felszínre szállító geokémiai folyamatok megismerésére.

Habár a geoaeroszlok nem befolyásolják jelentősen a barlangi aeroszol összetételét, az ilyen típusú vizsgálatok segíthetnek a budai termálkarszt-barlangok keletkezésének és formakincsének kialakulásában közrejátszó folyamatok megértésében.

#### **7.4. A barlangi aeroszol méreteloszlása**

A barlangterápiát elősegítő gyógyhatás és a radon aktivitáskoncentrációból adódó sugárterhelés szempontjából is fontos lenne ismerni a barlangi aeroszlok méret szerinti eloszlását. Amint azt a 2. fejezetben láttuk, a különböző aerodinamikai átmérőjű részecskéknek különböző az egészségügyi hatása: nagy valószínűséggel csak a 2  $\mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű részecskék érik el a tüdőt, a nagyobb részecskék lerakódnak az orrban, torokban, légcsőben.

##### ***Mintavétel***

1998. március 11-15 közötti napokban, amikor a barlangban még a téli légkörzés dominált, kaszkád impaktorról vettem méret szerint szeparált aeroszol mintákat az Óriás-folyosón és az Agyagosban, a

barlangterápia helyszínein a 13-as és a 15-ös mintavételi pontokon (7.9. ábra).

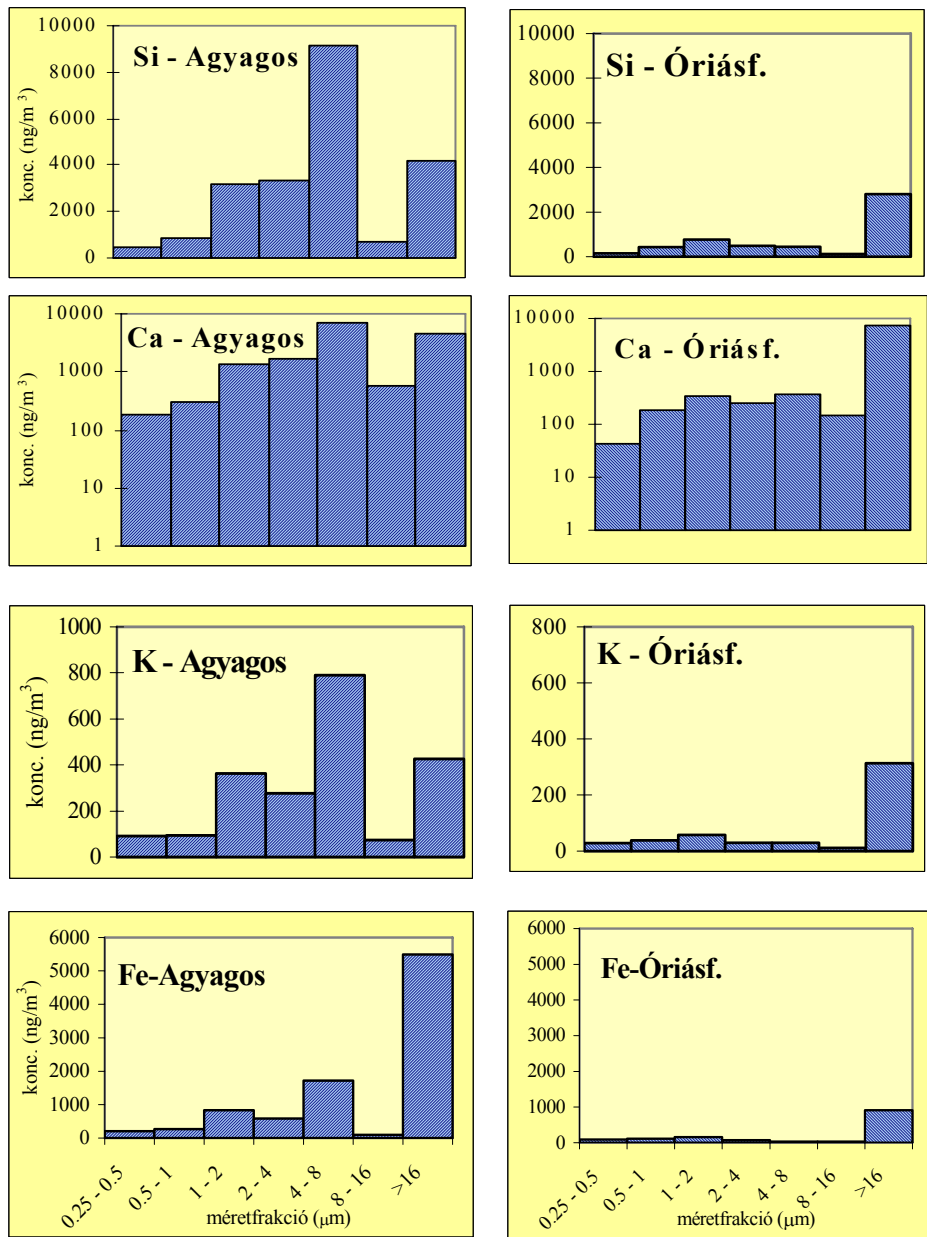


**7.9. ábra.** Mintavétel kaszkád impaktorról az Agyagosban

A 48 órás aeroszol mintavételeket a barlangi talajszint felett kb. 1,5 méter magasságban 7 fokozatú PIXE International kaszkád impaktorról végeztem.

**Eredmények**

Néhány, természetes eredetűként azonosított elem méreteloszlására kapott diagram a 7.10. ábrán van feltüntetve.



**7.10 ábra.** Néhány természetes eredetű elem méreteloszlása a Szemplő-hegyi-barlang Agyagos-termében és az Óriás-folyosón

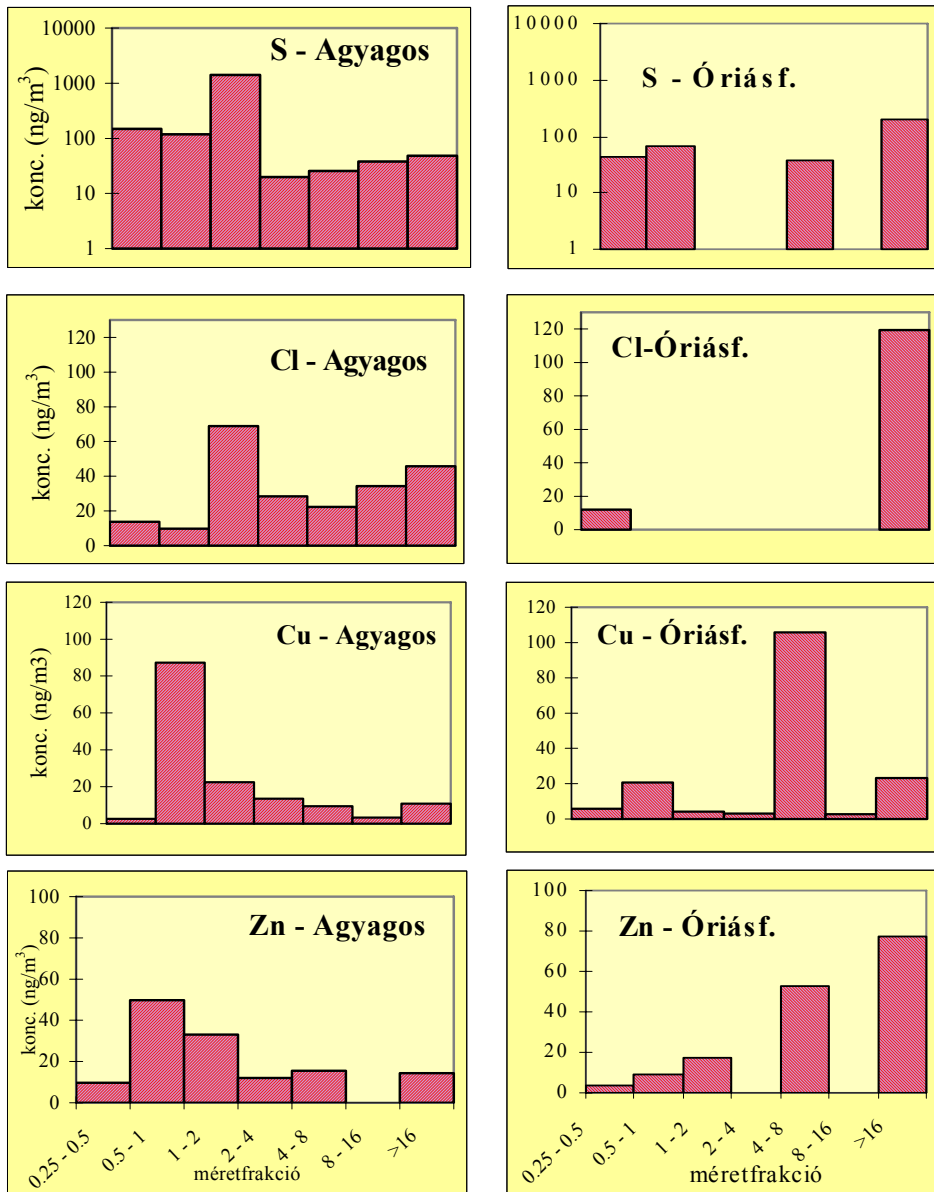
A városi aeroszollal (6.6. ábra) összevetve megfigyelhető, hogy Ca jóval nagyobb koncentrációban van jelen a barlangban. A két barlangi mintavételi helyen is nagy különbség van az egyes elemek koncentrációjában és méreteloszlásában.

Az Agyagosban, amelynek talaja agyag, és ahol feltérési munkák is folynak (a mintavétel ideje alatt ezek szüneteltek) az elemkoncentrációk jóval magasabbak, mint a barlang főágában fekvő, lebetonozott talajú Óriás-folyosón. Azonban a Si, K, Ti valamint a Fe méreteloszlása nagyon hasonló a két mintavételi helyen a 16  $\mu\text{m}$  feletti méretfrakciótól eltekintve, s ez a tény a fenti elemek azonos eredetére utal, forrásuk valószínűleg a barlangi agyag. Az agyagot alkotó ásványrészecskék mérete azonban kisebb, mint a homokot vagy akár a löszet alkotó szemcsék nagysága, és ez jól magyarázza azt a megfigyelést, hogy a fenti elemek méreteloszlásában a durva módusú csúcs a barlangban a 4-8  $\mu\text{m}$ -es méretfrakcióban jelenik meg, míg a városi aeroszol esetében ez a csúcs eltolódik a nagyobb mérettartományok irányába.

Az antropogén eredetű elemek, mint a S, Cl, Cu és Zn méreteloszlása (7.11. ábra) szintén eltér a városi és a barlangi mintákon. A városi levegőből gyűjtött aeroszol esetében ezeknek az elemeknek a méreteloszlása két módusú: 0,25-0,5  $\mu\text{m}$  és 16  $\mu\text{m}$  aerodinamikai átmérőnél jelenik meg egy-egy csúcs. A barlangi mintáknál a S és a Cl, az Agyagosban a Zn és Cu esetében már nem található meg a két módus, és a finom frakciós csúcs eltolódik a 0,5-2  $\mu\text{m}$  mérettartományba.

A részecskeméret növekedése a közel 100%-os relatív páratartalomnak köszönhető: az aeroszol részecskék kondenzációs magvakként viselkednek, és eredeti méretük sokszorosára duzzadhatnak a higroszkópikus növekedés következtében.

Az Agyagosban ezeknek a külső antropogén forrásokból (olaj- és széntüzelés, közlekedés, valamint Cl esetében az utak téli sózása) származó elemeknek a koncentrációja jóval magasabb, mint az Óriás-folyosón. Az Agyagos a felszínhez sokkal közelebb helyezkedik el, és hőmérséklet- és légáramlásmérésekből is tudjuk, hogy itt a fedő karszt szűrőhatása csak részben érvényesül.



**7.11. ábra.** Néhány, részben antropogén eredetűként azonosított elem méreteloszlása a Szemlő-hegyi-barlang termeiben

Az előző fejezetben láttuk, hogy a barlangban vannak „meleg” feláramlási pontok, ahol a levegővel együtt magas Zn (és esetenként magas Cu) tartalmú geoaeroszolok is érkezik a barlangba. Az egyik ilyen pont éppen az Óriás-folyosóban, a létra alatt található. Tehát a barlangi

aeroszolban található réznek és cinknek vannak belső, természetes, és külső, antropogén forrásai is. Természetes forrásra utal az Óriás-folyosón gyűjtött mintában a 4-8  $\mu\text{m}$  mérettartományban megjelenő csúcs, ugyanúgy, mint a Ca, Si, Fe stb. esetében.

A barlang gyógyhatásának egyik valószínű tényezője az aeroszolban található görcsoldó és gyulladásgátló hatású Ca (és Mg) ionok jelenléte [Géc96]. Habár a Ca nagyobb tömegben főleg a durva frakcióban van jelen, koncentrációja a finom frakcióban is jelentős, több mint tízszerese a városi aeroszolban mért értéknek. Eloszlása a 0,5-4  $\mu\text{m}$  mérettartományban viszonylag egyenletes, így a tüdő valamennyi régiójába eljut. Az Agyagos-folyosón viszonylag nagy mennyiségben nagy valószínűséggel szulfát formájában jelen lévő S viszont épp ellenkező hatást vált ki [Sch99]. Mivel a S a tüdőbe mélyen lejutó finom módusú aeroszolban található, ezért az Agyagos folyosónak nem javasolt a barlangterápiás célú felhasználása.

## 7.5. Egyedi szemcse vizsgálatok barlangi aeroszol mintákon

A Szemlő-hegyi-barlangban 1998. március 11-15 között kaszkád impaktorról gyűjtött aeroszol mintákon egyedi szemcse vizsgálatokat végeztünk. Ennek keretében közel 450 barlangi aeroszol részecskének határoztam meg a fő- és nyomelem összetételét az ATOMKI pásztázó proton-mikroszondáján.

A vizsgálatok célja a szemcsecsoportok valószínű kémiai összetételének, forrásainak, és az egyes méretfrakciókban való eloszlásának meghatározása volt.

### *Mikro-PIXE mérések, spektrumanalízis és kiértékelés*

A minták mikro-PIXE vizsgálata két sorozatban történt: az első alkalommal az Agyagosban gyűjtött mintákon mértem meg 250 szemcsét a 6.3. fejezetben leírtakkal azonos módon, azaz a mintán először 100x100 vagy 250x250  $\mu\text{m}^2$  felületeken elemtérképeket valamint PIXE

spektrumokat vettem fel, majd az ilyen módon azonosított összes szemcsén pontméréseket végeztem. A barlangi mintáknál a minta kisebb fedettsége lehetővé tette az egyedi szemcse vizsgálatokat a 0,5-2  $\mu\text{m}$ -es méretfrakciók esetében is. Mivel a hátlapfólia PIXE szempontjából nagyon tiszta, ezért nem volt zavaró, hogy a legtöbb esetben a nyalábfolt kiterjedése nagyobb volt, mint maga a részecske.

A második mérésorozat folyamán, amikor az Óriás-folyosón gyűjtött mintákra került sor, már lehetőség volt pontos árammérésre és a könnyű elemek vizsgálatára is. Ekkor már jól működött a nyalábmegszakító árammérő, valamint sikerült megoldani az ultra vékony ablakú detektor (PGT) üzemelését az elektronforrás működtetésével együtt járó látható fényben. Így a részecskék elemösszetételére abszolút koncentrációkat is tudtam számolni. Az egyedi szemcse analízis menete megegyezett a 6.3. fejezetben leírtakkal, azaz az elemtérképek alapján azonosított szemcséken pontméréseket végeztünk; a mintából kibocsátott röntgensugárzást szimultán detektáltuk az ultra vékony ablakú PGT és a hagyományos Canberra Si(Li) detektorral.

A részecskéket a kapott elemkoncentrációk logaritmusán alkalmazott hierarchikus klaszteranalízis segítségével csoportosítottam.

### ***Eredmények***

A klaszteranalízis eredményeit a 7.1. és a 7.2. táblázatokban tüntettem fel. A C jelölés az Agyagosra, míg az Of jelölés az Óriás-folyosóra vonatkozik. Az Óriás-folyosói mintákra is a Ca-ra normált koncentráció értékeket adtam meg, mivel a 2  $\mu\text{m}$ -nél (nyalábméret) kisebb szemcsék esetében az abszolút koncentráció kiszámítása nem volt lehetséges a nyalábméret pontos ismeretének hiányában. Az 1-2 részecskét tartalmazó klaszterek nem szerepelnek a táblázatban.

A leggyakrabban előforduló szemcsecsoportok mindkét esetben szilícium (C2, C4, C5, C6, C7 és Of 3, Of5 klaszterek) és kalcium alapú részecskékből állnak (C1, C3 és Of1, Of7 klaszterek). Látható, hogy a barlangi minták esetében a Ca/Si arány nagyobb, és több Ca-alapú részecske található (kb. 50-71%), mint a városi aeroszolban (35%).

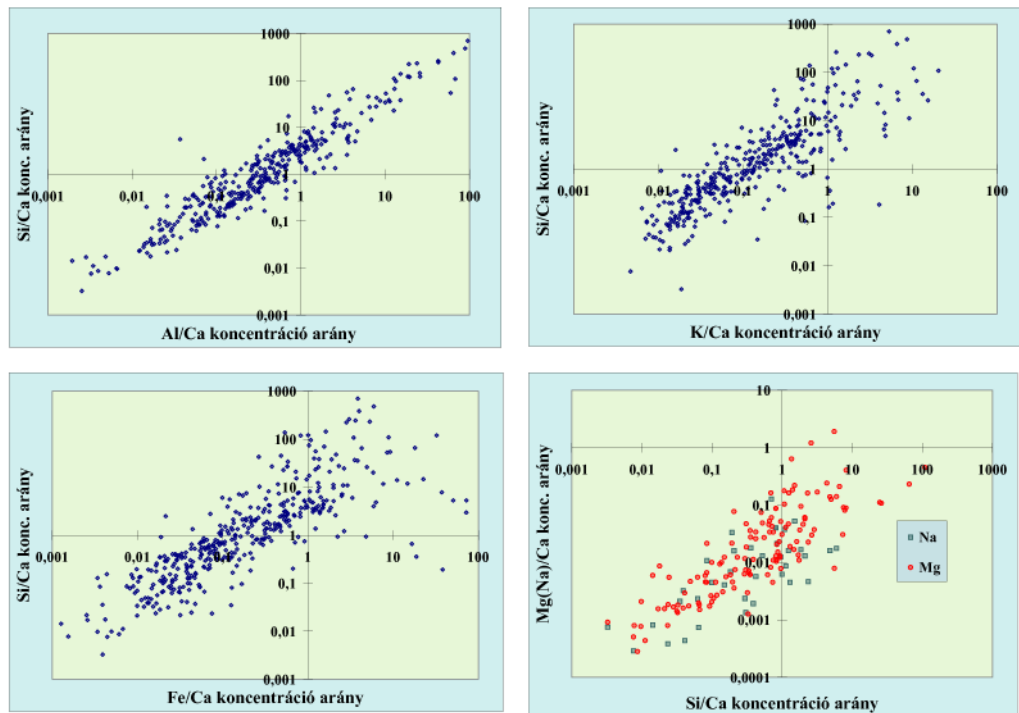




Az is megállapítható, hogy míg az Agyagosban a Si a domináns elem (a legtöbb klaszterben a Si/Ca arány 4 felett van), addig az Óriásfolyosón az aeroszol fő összetevője a Ca (csak egy klaszter, az Of3 esetében kisebb a Si/Ca arány egynél). Nagy vas, titán, kén és kálium tartalmú részecskéket is találtunk a vizsgált mintákon.

A barlang falait aragonit és kalcit kristályok ( $\text{CaCO}_3$ ) borítják, a talaja sárga és vörös agyag, amely agyagásványok keveréke. Az agyagásványokat különböző alumínium-szilikátok, detritális kvarc ( $\text{CaCO}_3$ ), földpát ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) és csillám (vas, kálium vagy alumínium tartalmú szilikátok) alkotják. A sárga és vörös színt a vas-oxidok adják [Ham79].

Ha a feltételezésünk helyes, és a barlangi aeroszol valóban nagy mennyiségben tartalmaz a barlangi agyagból származó alumínium-szilikátokat, akkor a vizsgált szemcsék esetében az Al:Si, K:Si, Mg(Na):Si (Mg(Na)- alumínium-szilikát), esetleg Fe:Si arányoknak konstansnak kell lennie. A 7.12. ábrán a fent említett elemarányok korrelációját tüntettem fel a 450 vizsgált szemcsére.



7.12. ábra. A barlangi aeroszol szemcséken mért elemarányok

Az egy egyenesre eső szemcsék valószínűleg azonos forrásból származnak. Látható, hogy a szemcséken mért Al koncentrációk korrelációban vannak a Si koncentrációkkal. Lineáris korreláció található még a legtöbb részecske K, Fe, Mg, Na, Si és Al tartalma között is, tehát ezeknek a forrása valóban a magas vastartalmú barlangi agyag. A többi elemre nem találtam ilyen egyértelmű összefüggést.

A 7.3. táblázatban van feltüntetve az egyes klaszterek megoszlása a különböző méretfrakciókon. Az Agyagosban a durva frakció (2,5 µm-nél nagyobb részecskék) fő összetevői a C1 részecskecsoportból kerülnek ki: földkéreg eredetű részecskék, feltehetőleg CaCO<sub>3</sub> és alumínium-szilikát vegyületek keverékei. Ugyancsak a durva frakcióhoz tartozik a C7 csoport, amely alumínium-szilikát ásványokat tartalmazó szemcsékből áll. A C2 és C4 klaszterekbe sorolt szemcsék a finom méretfrakciókban találhatóak. Ezek alumínium-szilikát részecskék kb. 20% Ca és Fe tartalommal, amelyek elég nagymértékben tartalmaznak S-et, Cu-et és Zn-et, amint az a dúsulási tényezők kiszámításából kiderült. A kis méretfrakciókon felvett elemtérképeken, amikor az egyes elemek lerakódását vizsgáltuk, megfigyeltük, hogy ezen utóbbi elemek főleg a kalciumhoz kapcsolódnak. Kalciummal együtt jelent meg a foszfor is, de az ilyen részecskék főleg a nagy méretfrakcióban voltak találhatóak.

**7.3. táblázat.** Az egyes klaszterek eloszlása a méretfrakciókon (%)

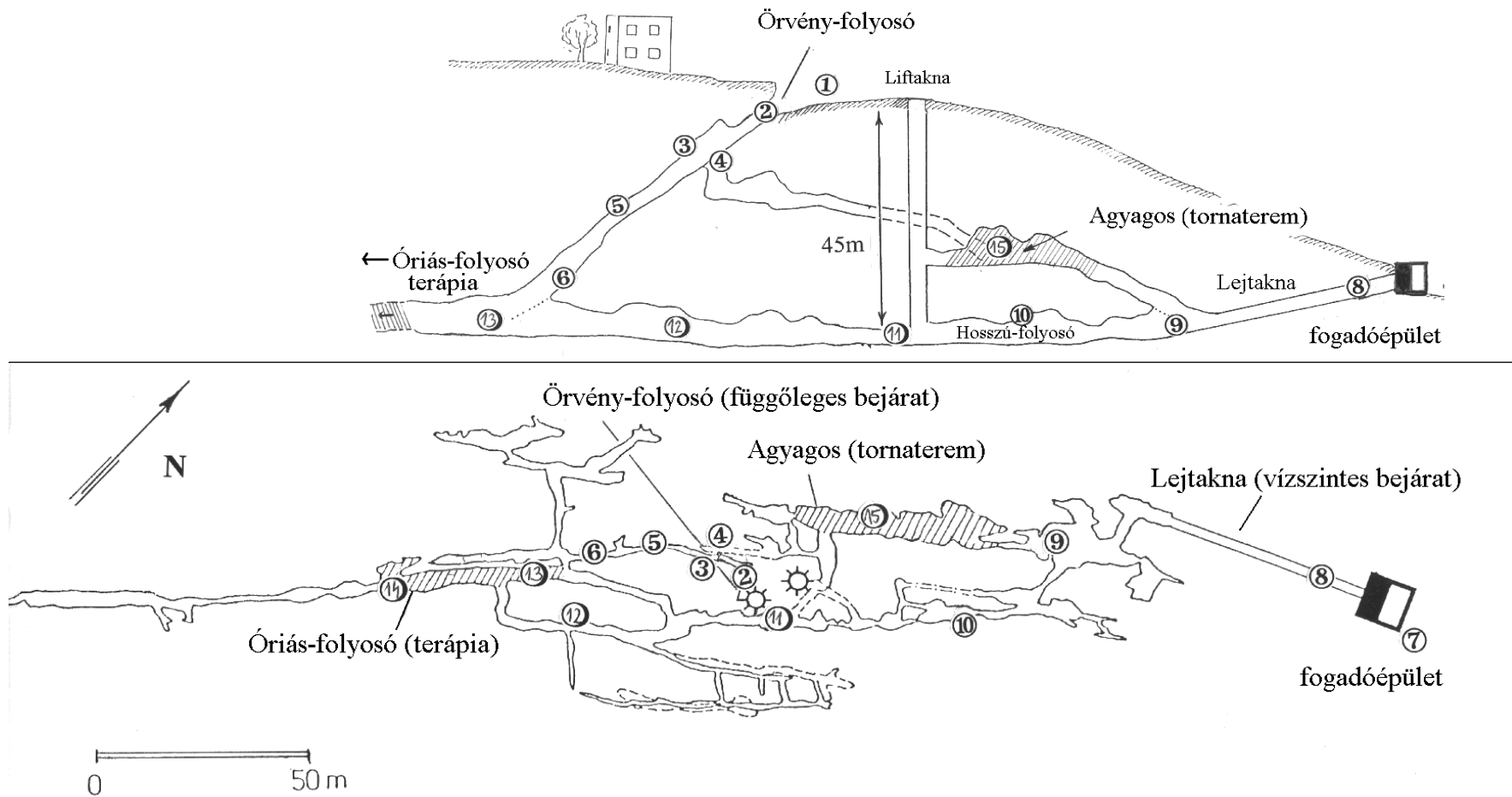
klaszter	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	
méretfr.									
16+ µm	45	15	8	3	11	13	3	3	
8-16 µm	43	2	14	0	11	2	23	5	
4-8 µm	47	20	18	2	9	2	2	0	
2-4 µm	20	17	39	2	7	11	0	4	
1-2 µm	0	48	12	33	7	0	0	0	
0,5-1 µm	0	48	5	42	5	0	0	0	
klaszter	Of1	Of2	Of3	Of4	Of5	Of6	Of7	Of8	Of9
méretfr.									
8+ µm	37	11	6	11	6	11	9	0	9
4-8 µm	11	18	27	4	16	7	11	7	0
2-4 µm	25	21	9	2	14	11	0	12	7
0,5-2 µm	2	14	17	45	7	10	5	0	0

A 2-4  $\mu\text{m}$  méretfrakció nagyrészt a C3 csoportba tartozó részecskékből áll: fő összetevője a Ca, de emellett nagy koncentrációban tartalmaznak ként, foszfort, klórt és vanádiumot, valószínűleg  $\text{CaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaPO}_4$  alakban. A S és a V fő forrása a szén és olajtüzelés [Bor99], a Cl származhat az utak sózásából. Zn és Cu származhatnak külső, antropogén forrásokból, mint közlekedés és égési folyamatok, vagy belső, természetes forrásból: geoaeroszol.

A C5 klaszterben található részecskék, amelyek titán tartalmú alumínium-szilikát részecskék minden méretfrakcióban előfordulnak.

Az Óriás-folyosón a 8  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb frakcióban főleg az Of1 klasztert alkotó, magas Ca tartalmú részecskék találhatók, amelyek valószínűleg azonosak a barlang falának anyagával;  $\text{CaCO}_3$  ásvány szemcsék magas P tartalommal. Ezen kívül még megtalálhatóak a többi, főleg Ca-mal jellemzett klaszterbe sorolt részecskék is. A 4-8  $\mu\text{m}$ -es frakcióban lévő részecskék nagy számban a viszonylag magas Si és Fe tartalmú Of3 klaszterből kerülnek ki. Forrásuk minden valószínűség szerint a barlangi agyag. Ebben a méretfrakcióban emellett még előfordulnak a magas S, Cl, Ca, Cu, Zn és Pb tartalmú részecskék (Of7, Of2). Az Of7 klaszterben a klór dúsulási tényezője 3000, és a kéné is meghaladja az 500-t. Ezeknek az elemeknek a forrása, mint már említettem, a szén és olajtüzelés, a közlekedés, valamint az utak téli sózása. A finom méretfrakcióban leggyakrabban előforduló részecsketípus (Of4) hasonlóan a C3 klaszterhez, a szintén magas Cl és S tartalmú Ca alapú szemcsé. Ebben a méretfrakcióban megtalálhatóak még a magas P (Of1, Of6) és a magas Si (Of3) tartalmú részecskék is.

*Összefoglalva*, a barlangi szilárd aeroszol fő forrásai a barlangi agyag és a barlang falát alkotó Ca tartalmú aragonit, és kalcit kristályok. A külső szennyeződések nyomai megtalálhatók a barlangi aeroszolban: a S, Cl, V, Zn, Pb-tartalmú vegyületek előszeretettel tapadnak meg Ca (valószínűleg  $\text{CaCO}_3$ ) tartalmú szemcséken. Továbbá megállapítottuk, hogy a terápia szempontjából fontos Ca koncentráció jóval nagyobb, mint a városi aeroszolban, azonban az Agyagosban a Ca tartalmú szemcsék inkább a durva módusban fordulnak elő. Ezzel szemben az Óriás-folyosóban a magasabb Ca tartalmú szemcsék nagyobb számban találhatók meg a finom frakcióban is.



7.3. ábra. Aeroszol mintavételi helyek a Szemlő-hegyi-barlangban. [KJ]

**7.2. táblázat.** A hierarchikus klaszteranalízis eredménye a Szemlő-hegyi-barlangban az Óriás-folyosón kaszkád impaktokkal gyűjtött mintákon végzett egyedi szemcse vizsgálatok alapján

klaszt.	részecske szám	%	abs.																					
			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb	Sr	Mo
<b>Of1</b>	34	23	0,002	0,002	0,011	0,023	0,059	0,006		0,044	1	59311	0,002	5E-04	0,001	0,002	0,008	0,004		0,001				
<b>Of2</b>	32	21	0,013	0,008	0,114	0,446		0,049	0,221	0,056	1	14301	0,017	0,009	0,003	0,009	0,077	0,01	0,001	0,054	0,179			
<b>Of3</b>	29	19	0,003	0,02	0,423	1,25	0,043	0,033	0,034	0,183	1	9056	0,095	0,008	0,011	0,073	1,123	0,015	0,021	0,009	0,223	0,135		
<b>Of4</b>	26	17	0,013	0,036	0,332	0,626	0,098	0,187	0,224	0,205	1	8706	0,053	0,011	0,001	0,015	0,144	0,043	0,018	0,017	0,171			
<b>Of5</b>	22	15			0,256	0,814		0,033		0,073	1	6079	0,021		0,002	0,018	0,267							
<b>Of6</b>	18	12	0,002	0,008	0,12	0,389	0,054	0,018		0,046	1	16957	0,021		0,001	0,007	0,117		0,003	0,003			0,26	
<b>Of7</b>	11	7	0,001	0,003	0,024	0,045	0,011	0,012	0,044	0,119	1	50932	0,002	7E-04	0,001	0,002	0,032	0,008	0,002	0,004		0,006		
<b>Of8</b>	11	7		0,003	0,008		0,015	0,007	0,006		1	16363				0,005	0,017	0,018		0,008				
<b>Of9</b>	7	5			0,102			0,641	6,053	0,159	1	820		0,012	0,01	0,084								
<b>Of10</b>	2	1	0,024	0,025	0,246	0,294		0,905	0,429	1,096	1	5051	0,969		0,129	0,34	26,31		1,305	0,79		0,747	1,15	

*A táblázat oszlopai balról jobbra haladva tartalmazzák a klaszter azonosítóját, a klaszterben lévő részecskék számát, az adott klaszterben lévő részecskék számának és az összes vizsgált részecske számának arányát, kalciumra vonatkoztatott átlagos relatív elemkoncentrációkat, valamint az abszolút Ca koncentrációt ppm-ben megadva (Ca abs.).*

**7.1. táblázat.** A hierarchikus klaszteranalízis eredménye a Szemlő-hegyi-barlang Agyagos termében kaszkád impaktokkal gyűjtött mintákon végzett egyedi szemcse analízis alapján

klaszt.	részecske szám	%	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Ba	Pb
C1	66	27	0,22	0,74	0,008	0,007	0,006	0,054	1	0,03	0,002	0,002	0,004	0,066	0,010	0,001	0,014		0,01	
C2	53	21.5	1,47	3,55		0,15	0,026	0,38	1	0,1	0,01	0,019	0,043	1,23			0,014	0,03	0,06	
C3	41	16.6	0,15	0,22	0,07	0,17	0,009	0,026	1	0,005	0,001	0,001	0,007	0,04	0,003			0,09	0,01	
C4	25	10	0,72	3,6	0,14	0,92	0,038	0,31	1	0,09	0,004	0,01	0,046	0,67		0,029	0,02		0,055	
C5	20	8	17,4	89,5		1,15	0,19	3,8	1	1,08	0,088	0,03	0,18	5,15		0,13	0,13		0,2	
C6	12	5		19		0,42	0,055	0,42	1	0,73		0,022	0,135	3,26						
C7	12	5	28,1	171				3,74	1	0,34	0,068	0,036	0,105	1,94					0,2	
C8	5	2		1,08	0,3	1	1,9	0,5	1	0,085		0,017	0,053	0,19	0,017	0,115	0,07			0,04

A táblázat oszlopai balról jobbra haladva tartalmazzák a klaszter azonosítóját, a klaszterben lévő részecskék számát, az adott klaszterben lévő részecskék számának és az összes vizsgált részecske számának arányát, valamint a kalciumra vonatkoztatott átlagos relatív elemkoncentrációkat.

## 8. ÖSSZEFOGLALÁS

A városi levegő minőségének egyik fontos jellemzője a CO<sub>2</sub>, a NO<sub>x</sub>, stb. koncentrációi mellett a levegőben lévő aeroszol mennyisége és összetétele. A városi aeroszol összetételének, méreteloszlásának, időbeli és térbeli eloszlásának, valamint forrásainak ismerete lényeges mind környezetellenőrzési, környezetvédelmi, mind egészségügyi szempontból.

A barlangi aeroszokok vizsgálata közelebb vezethet a karsztbarlangok tisztító hatásának és a barlangterápia hatásmechanizmusának megismeréséhez, valamint ezen túlmenően hozzájárulhat a budai termálkarszt barlangok keletkezésében és formakincsük kialakulásában közrejátszó folyamatok jobb megértéséhez.

A barlangi klímaparaméterek (hőmérséklet, páratartalom, légnyomás, Rn aktivitáskoncentráció, aeroszolkoncentráció és összetétel) barlangi és külszíni egyidejű mérése elvezet a barlang és környezete között fennálló kölcsönhatás leírásához.

Az aeroszol komponenseinek és a barlangokban viszonylag nagy koncentrációban jelenlévő Rn  $\alpha$ -bomló lánytermékei méreteloszlásának ismerete szükséges a barlangterápia és a Rn okozta sugárterhelés szempontjából is fontos komplex sztochasztikus tudómodell felállításához.

Dolgozatomban a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének Elektrosztatikus Gyorsítók Osztályán 1995 és 2000 között városi és barlangi aeroszokok kutatása terén elért eredményeimről számoltam be, amelyek az alábbi pontokban foglalhatók össze:

Városi aeroszolra:

- A városi (Debrecen) és háttérterületen (Hortobágyi Nemzeti Park) egyidőben gyűjtött, finom és durva frakcióra szeparált aeroszol minták vizsgálata alapján meghatároztuk a régióra jellemző aeroszol méret szerinti eloszlását, elemösszetételét, szezonális változásait, valamint forrásait. Megállapítottuk, hogy a háttérterületi koncentráció értékek általában kisebbek, mint a városi aeroszol elemkoncentrációi, és a különbségek a durva frakcióban nagyobbak. A talaj eredetű elemek (Al, Si, Ca, Ti, Fe) koncentrációi a durva frakción mindkét mintavételi helyen nyáron nagyobbak, míg az antropogén forrásokból származó elemek (S, Cl, V, Cu, Zn, Pb) koncentráció eloszlásában téli maximum van. Az elemkoncentrációk lokális szélirányoktól való függésének vizsgálatából megállapítottuk, hogy a talaj eredetű elemek eloszlásában egy É-D tengelyű aszimmetria figyelhető meg, amely a régió talajtani szerkezetével magyarázható. Főkomponens analízis segítségével meghatároztuk a régió aeroszolkoncentrációját adó források számát: a háttérterületi minták esetében három, míg a városi aeroszolra négy forrás volt elkülöníthető. A durva módusban a legerősebb forrás a talaj, ezután következik a gépjárműforgalom, a szén- és olajtüzelés a harmadik, míg a negyedik vegyes ipari forrás. A háttérterületi aeroszolra a második és harmadik forrás egybeolvad. Finom módusú aeroszol esetében az első két forrás sorrendje felcserélődik.
- Az újonnan üzembe helyezett két új, az intézetben eddig még nem használt mintavevő, a kaszkád impaktor és a streaker segítségével vizsgálatokat végeztem a debreceni aeroszol méreteloszlásának, valamint gyors időbeli változásainak nyomkövetésére. Az egyes elemekre kapott átlagos méreteloszlások alapján megállapítottam, hogy a talajeredetű elemek méreteloszlásában egy módus van: a durva módus, amely Debrecen homokos talajtani adottságainak megfelelően a 8 µm feletti méretfrakciókban jelenik meg, míg az antropogén eredetű elemek méreteloszlásában az akkumulációs módus dominál a 0,25-0,5 µm-es mérettartományban. A streaker mintavevő segítségével nyomkövettem az 1998-as augusztus 20-i virágkarnevált magába

foglaló héten a debreceni aeroszolban a felduzzadt ünnepi forgalom, a felvonulás és tűzijáték miatt bekövetkezett gyors időbeli változásokat, valamint ennek lokális időjárási paramétereiktől való függését.

- A városi és a háttérterületen kétfokozatú mintavevővel valamint impaktorral gyűjtött mintákon a durva frakción végzett egyedi szemcse vizsgálatok és hierarchikus klaszteranalízis segítségével megállapítottuk az egyes részecskecsoportok elemösszetételét, lehetséges kémiai összetételét és forrásait. Az analízis során két nagy részecskecsoport különült el: a szilíciummal és a kalciummal jellemezhető részecskecsoportok, amelyek további kisebb csoportokra oszlottak. Így különbséget tudunk tenni a környék különböző talajtípusai között (kvarc részecskéket tartalmazó homok, alumínium-szilikát ásványokból álló lösz, a Hortobágyra jellemző sós talajok), és szét tudtuk választani a városra és a környékére jellemző részecsketípusokat. A részecskecsoportok különböző méretfrakciókon való eloszlásának vizsgálatából megállapítottam, hogy a nagyobb mérettartományokban (8  $\mu\text{m}$  felett) főleg a Si tartalmú részecsketípusok a jellemzőek, míg a Ca tartalmú részecskék inkább a kisebb méretfrakciókban (2-8  $\mu\text{m}$ ) találhatóak. Az antropogén eredetű szennyezők (S, Cl, V, Cu, Zn) nyomokban minden méretű és fajtájú részecskén megtalálhatóak, jelezve, hogy ezek rátapadnak a természetes eredetű szemcsék felszínére.

Barlangi aeroszolra:

- A mintavétel és mérésorozatok során bebizonyítottam, hogy a légköri kutatáshoz kifejlesztett mintavételi technikák kis változtatásokkal alkalmazhatók a nagy relatív páratartalmú barlangi környezetben, és a PIXE módszer jó használható az ily módon nyert aeroszol minták elemösszetételének meghatározására.
- A mérések eredményeképpen megállapítottam, hogy a külső levegő, és vele együtt a szennyezések behatolnak a Szemlő-hegyi-barlangba, és a barlangi légáramlásokkal egészen a barlang mélyéig eljutnak, bár a légköri szennyezés koncentrációja egyre csökken a barlangban megtett távolsággal. A terápiás teremben már csak minimális mennyiségben

vannak jelen a kívülről jövő szennyeződések. Jóllehet az alkalmazott nagy érzékenységű analitikai módszernek köszönhetően a budapesti levegő antropogén eredetű szennyezettségének nyomai kimutathatók a Szemlő-hegyi-barlangban, a mért koncentrációk a fokozottan védett lakott területekre érvényes határérték [MSZ90] 1/10 részénél is kisebbek. A S, Cl, Cu, Zn, Br és Pb mint nyomjelzők, teljes bizonyossággal tudósítanak a külszíni és barlangi levegő kölcsönhatásáról, és indikálják a fokozott beáramlás helyeit.

- Információt nyertem a Szemlő-hegyi-barlang terápiai termeiben a barlangi aeroszol összetételére és méreteloszlására, aminek ismerete különösen fontos a barlangterápia szempontjából. Megállapítottam, hogy a két mintavételi helyen nagy különbség van az egyes elemek koncentrációjában és méreteloszlásában. A tornateremként használt Agyagos-teremben a Si, míg a terápia helyszínén, az Óriás-folyosóban a Ca a domináns elem. Megfigyelhető volt, hogy a Ca jóval nagyobb koncentrációban van jelen a barlangban, mint a városi aeroszolban. A természetes eredetű elemek méreteloszlásában a durva módusú csúcs a barlangi agyagszemcsékre jellemző 4-8 µm-es méretfrakcióban jelenik meg, míg az antropogén eredetű elemek esetében a finom frakciós csúcs eltolódik a 0,5-2 µm-es mérettartományba. A részecskeméret növekedése a közel 100%-os relatív páratartalomnak köszönhető, mivel ebben a környezetben az aeroszol részecskék kondenzációs magvaként viselkednek, így szemcseméretük időben növekszik. A barlang gyógyhatásának szempontjából fontos Ca nagyobb tömegben főleg a durva frakcióban van jelen, de koncentrációja a finom frakcióban is jelentős, több mint tízszerese a városi aeroszolban mért értéknek. Eloszlása a 0,5-4 µm mérettartományban viszonylag egyenletes, így a tüdő valamennyi régiójába eljut.
- Vizsgáltam a barlangban található néhány feláramlási ponton a barlangi „geoaeroszol” elemi összetételét egyszerű kiülepedéssel gyűjtött mintákon. A geoaeroszol elemi összetevői között S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Ba volt található, valamint ezeknél közel tízszeres mennyiségben Zn. A geoaeroszol magas Zn tartalma azt jelzi, hogy a barlang néhány repedésen keresztül közvetlen kapcsolatban van

valamelyik budai termálforrás csoporttal. Habár a geoaeroszlok nem befolyásolják jelentősen a barlangi aeroszol összetételét, eredetüknek, terjedésüknek és térbeli eloszlásuknak vizsgálata segíthet a budai termálkarsztrendszer keletkezésének és formakincsének kialakulásában közrejátszó folyamatok megértésében.

- Az impaktorral gyűjtött mintákon végzett egyedi szemcse vizsgálatokból megállapítottam, hogy a barlangi szilárd aeroszol fő forrásai a különböző alumínium-szilikát ásványokból álló barlangi agyag és a barlang falát alkotó Ca tartalmú aragonit és kalcit kristályok. A külső szennyeződések nyomait is megtaláltam a barlangi aeroszol részecskéken: a S, Cl, V, Zn, Pb tartalmú vegyületek előszeretettel tapadnak meg Ca (valószínűleg  $\text{CaCO}_3$ ) tartalmú szemcséken.

## 9. Summary of the thesis:

### "Study of atmospheric aerosols collected in urban and cave environment by PIXE and micro-PIXE method"

Atmospheric aerosols - particularly anthropogenic - are related to several global environmental problems like climate change, ozone depletion, air pollution including acidification and health effects. The effects of atmospheric aerosols are closely tied to their size distribution. In order to understand the effects of atmospheric aerosols, their diurnal and spatial variations of concentrations, compositions and size distributions should be known.

PIXE (Particle Induced X-Ray Emission), a multielemental analytical method characterised by low detection limits, is useful in atmospheric aerosol research, when complex study of numerous samples with small amount of material should be performed.

PIXE analysis has been widely used for many years for the characterisation of environmental samples, especially aerosol particles. For single particle studies besides electron probe microanalysis proton microprobe analysis is used because of its significantly lower detection limits. In addition to the elemental composition of the particulate matter individual aerosol particle study provides valuable information concerning the particle size distribution, particle type, morphology and chemical composition.

The aim of my PhD work was - by joining the atmospheric aerosol research program in progress at the Section of Electrostatic Accelerators of the Institute of Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences (ATOMKI) - to determine the elemental composition, size distribution, seasonal variation and sources of urban and cave aerosols by

applying new, size separation and continuous time resolution providing sampling methods (cascade impactor and streaker) with the help of PIXE and micro-PIXE measurements performed at the 5 MeV Van de Graaff accelerator of the Institute.

In the first part of my thesis I summarize the literary knowledge about atmospheric aerosols and the PIXE method, introduce some sampling methods (membrane filters, cascade impactors) which were used during my work, present the course of the experimental process, and finally describe the results obtained from experiments whose aim was to determine the dependence of elemental concentrations on the conditions (e.g. pumping speed, coating of the filters) of the sampling.

In the second part of this work I deal with the determination of size distribution, elemental composition, seasonal variation and polluting sources of the aerosol characteristic to the Debrecen region. Debrecen is situated in the eastern part of the Great Hungarian Plain. The study is based on PIXE and micro-PIXE measurements on samples collected in an urban and a nearby rural site.

Finally I describe the results obtained from a new field of PIXE application: the study of cave aerosols. Aerosol samplings were performed in the Szemlő-hegy-cave, which is a speleotherapeutic cave situated under a densely populated district of the highly polluted capital, Budapest. The aim of the work was to extend the application of the standard atmospheric sampling methods to the high humidity cave environment, and to study the sources, elemental composition, size distribution, seasonal variation, and spatial distribution of cave aerosols.

## **Experimental**

In the frame of this work aerosol samples were collected with integral and two-stage Nuclepore filter holders, Gent-type stacked filter units, a PIXE International cascade impactor, which separates the aerosol within the size range of 0.25  $\mu\text{m}$  and 30  $\mu\text{m}$  into 7 fractions: particles with aerodynamic diameter of 0.25-0.5  $\mu\text{m}$ , 0.5-1  $\mu\text{m}$ , 1-2  $\mu\text{m}$ , 2-4  $\mu\text{m}$ , 4-8  $\mu\text{m}$ , 8-16  $\mu\text{m}$  and 16  $\mu\text{m}$  or larger, and a PIXE International streaker sampler.

For filtration Nuclepore Costar polycarbonate filters with 0.4 and 8  $\mu\text{m}$  pore diameter were used, and for impaction paraffin coated kapton foils.

The PIXE analysis of the samples was performed with 2 MeV proton beam of the 5 MeV Van de Graaff accelerator of the ATOMKI. The micro-PIXE measurements were done in the scanning nuclear microprobe installed in the 0 degree beam channel of the VdG accelerator. Two MeV proton beam of 1-2  $\mu\text{m}$  diameter and of 20-30 pA current was used for the irradiation. Elemental maps and PIXE spectra were acquired. Point measurements were carried out on each particle of a particular scan, with the beam fixed at the centre of the particle.

The obtained X-ray spectra were evaluated with the PIXYKLM program package. Concentrations of the following elements were determined: (Na, Mg) Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba, and Pb. The gravimetric mass was also measured.

In the case of single particle studies hierarchical cluster analysis (complete linkage, Euclidean distance) was performed using the logarithm of the elemental concentrations of the individual particles to group these particles into clusters of similar composition.

In order to separate the natural and anthropogenic aerosol components besides investigating the size distribution, enrichment factors of the elements, with regard to average crustal rock, were also calculated.

### **Study of urban aerosols**

In the Section of Electrostatic Accelerator of the ATOMKI aerosol investigations has been done for more than 10 years in Debrecen and in its surrounding. I joined to this program in 1996, and took place in the characterisation of regional atmospheric aerosol in and around Debrecen through elemental analysis.

Urban and rural coarse and fine mode atmospheric aerosol samples have been collected simultaneously during 1997-98 in the Great Hungarian Plain with two-stage Gent type samplers. The aim of these measurements was to follow the seasonal variation of the elemental concentrations in the region, and to find the sources of the air pollution.

We found, that rural values are as a rule lower, than urban values, and differences are higher in the coarse mode than in the fine. The time distribution of monthly average concentration values show, that in the coarse mode in both the urban and rural locations elements of predominantly natural origin (Al, Si, Ca, Ti, Fe) have a summer maximum (due to the snow and the wetness of the soil), while elements of anthropogenic origin are present more abundantly in winter (due to heating). In order to determine the number of sources, principal component analysis was performed on the data set. Four (for urban environment) and three (for rural environment) contributing sources have been identified: soil, traffic, coal and oil burning and chemical industry.

From cascade impactor sampling campaigns performed in the heating period and in the summer in Debrecen, the mass size distribution of elements were determined. We found, that the size distribution for elements of predominantly natural origin, like Si, Ca, Ti, Fe, and Mn has one mode: the coarse mode. The peak appeared in the 8-16  $\mu\text{m}$  and in the 16  $\mu\text{m}$  or larger size fraction. The size distribution of these was very similar in both periods, although in summer there is a tendency towards smaller aerodynamic diameters. The mass size distribution of the elements S, K, Cl, Zn, Cu has two modes: one peak occurs between 0.25 and 0.5  $\mu\text{m}$ , and the coarse particles has a peak around 16  $\mu\text{m}$ . Usually an indication of a third peak appears in the 1-2  $\mu\text{m}$  size fraction. This can be mainly observed in the samples collected in the winter period.

Single particle analyses were made on 113 rural and 299+153 urban particles. Besides the elemental composition and the size, the possible chemical composition and sources of the particles were determined. With the help of hierarchical cluster analysis it was possible to separate the soil types (aluminium-silicates - probably from loess, quartz - from sand, Ca-and different salt containing soils - from the Hortobágy region) characteristic to the wider Debrecen region, to discriminate between particles types belonging to the rural or the urban environment. From the study of the contribution of different types of particles to different size fractions it was found, that Si-rich particles are

mainly found in the largest size regions, while in the 2-8  $\mu\text{m}$  size fraction Ca is the dominant element.

### **Investigation of cave aerosols**

The Szemlőhegy-cave is one of the well-known hydrothermal caves of the Rózsadomb area of Budapest, which have been used for speleotherapy of respiratory diseases for years.

It is known from the periodically changing airborne radon activity concentration data, that airflow of seasonally reversed direction are formed along the cave passages and fissures due to the temperature difference between the surface and the cave air. This means that an intensive interaction takes place between the cave and its environment. The pollution of nearby waters and the urban atmospheric air represents a real danger for these caves below Buda, which recently became the part of the UNESCO World Heritage.

The study of cave aerosols should be very important from the point of view of either the control possibilities of the environmental impact or speleotherapy, and probably helps in getting acquainted with the cave-forming processes.

In this work we applied our standard aerosol sampling method to the high-humidity environment of the caves, and we studied the elemental composition, size fractionation as well as the spatial distribution and the seasonal variation of cave aerosols.

We established that the aerosol sampling in the high-humidity cave environment is feasible, and that PIXE is suitable for the elemental analysis of such samples.

Aerosol spatial distributions were obtained along the cave passages. Statement could be made also for the most probable air passages. It was pointed out that the external polluted air penetrates into the cave, down to its bottom due to cave air motions. However aerosol concentration diminish with increasing distance from the entrance, and are minimal in the site at the therapy. Though traces of the anthropogenic pollution of the Budapest air is shown in the Szemlőhegy-cave, in every

case the measured elemental concentrations remained less than one-tenth the air quality standards valid for the increasingly protected areas. The elements S, Cl, Zn, Br or Pb as tracers indicate the interaction between the cave air and the urban atmosphere, and also the direction and the strength of air movements in the cave.

From the point of view of the speleotherapy and of the radiation exposure due to radon activity concentration, it is important to know the size distribution of the cave aerosol, since particles with different aerodynamic diameters have different effects on the respiratory system of humans. Only particles with 2  $\mu\text{m}$  or less aerodynamic diameters reach the lung; larger particles are deposited in the nose or in the throat, trachea. Samples were taken in the two sites used for speleotherapy. The size distribution of elements of natural origin in the cave is similar to the size distribution found in samples collected in an urban environment (in the yard of the Institute of Nuclear Research Debrecen), on the other hand, in the size distribution of elements of anthropogenic origin there are some differences. While in the samples collected in the urban site most of the particles containing S, Cl, Pb, Zn, Cu was found to have an aerodynamic diameter between 0.25 and 0.5  $\mu\text{m}$ , in the case of cave aerosol particles containing these elements have 1-2  $\mu\text{m}$  aerodynamic diameters. This growth in the particle size can be attributed to the almost 100 % relative humidity environment, since these aerosol particles behave as condensation cores, and can increase several times higher than their original size by hygroscopic growth.

In the Szemplőhegy-cave some warm streaming points has been detected by temperature measurements and by infrared mapping (here the temperature 1 or 2 degrees higher than the average cave temperature, which is about 12 °C). Aerosol filters were placed at some of such locations. An interesting result is the very high Zn content (0.05  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  per day) which was found to be about five times higher than Ca, S, Cl, Fe or K content (about 0.01  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  per day). Zn (and Mg) is expected in the surrounding of bubbling hot springs, so the high Zn content of geoaerosol indicates that the cave has direct connections with at least one of the Buda thermal springs. Although geoaerosols do not influence the aerosol content

of the cave, the study of this kind of aerosol can open a new chapter in the understanding of the creation and the development of the Buda hydrothermal caves.

In the frame of single particle study carried out on 450 cave aerosol particles collected with cascade impactor the contribution of the different types of particles to each size fraction, the possible chemical composition of the particles and their sources were determined. We found, that in the case of cave air the Ca content is much higher than in the case of the urban environment. In the smaller size fractions, which is interesting from the point of view of the speleotherapy, more silicon-rich than calcium-rich particles were found, as it was expected from the bulk PIXE measurements. The sources of the cave aerosol particles are the walls which emits CaCO<sub>3</sub> containing particles, and the clay layer, which is a mixture of clay minerals (different kind of aluminium-silicate minerals), and iron oxides which contribute the red and yellow colour. Traces of the outer anthropogenic pollution were found, especially attached to Ca-containing particles.

The study of cave aerosols seems to be a promising subject, indicates the interaction of the cave with it's environment, and may help in the deeper understanding of the mechanism of speleotherapy and the cave forming processes.

## 10. IRODALOM

- [Alf68] Dr. Alföldy László et al.: Budapest hévizei, Vízgazdálkodási Tudományos Kutatóintézet kiadványa, Budapest, 1968.
- [And94] F. Andrade, C. Orsini, and W. Maenhaut, *Atm. Environ.*, 28 (1994)2307
- [Bau87] S. Bauman, P. D. Houmere and J. W. Nelson, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B22* (1987) 322-324.
- [Bar00] L. Bartha, I. Uzonyi, *Nucl. Istr. and Meth. in Phys. Res. B.*, 161-163 (1-4), (2000) 339.
- [Bor97] Borbélyné Dr. Kiss Ildikó: A PIXE módszer és alkalmazásai a légköri aeroszol kutatásában és más interdiszciplináris területeken, PhD értekezés, KLTE, Debrecen, 1997.
- [Bor99] I. Borbély-Kiss, E. Koltay, Gy. Szabó, L. Bozó and K. Tar, *J. Aerosol Sci*, Vol 30, No3, pp 369-391, 1999.
- [Cah81] T. A. Cahill, *Nuclear Instruments and Methods* 181 (1981) 473-480.
- [Cah93] T. A. Cahill, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B75* (1993) 217.
- [CEC97] Comission of the European Communities: proposal for a Council Directive relating to limit values for sulphur dioxides, oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. Draft report no. COM (97) 500, 1997.
- [Col98] J. Colls: *Air pollution - an Introduction*. E&FN Spon, London, UK, 1998.
- [Coo72] J. A. Cookson, A. T.G. Ferguson and F. Pilling, *J. Radioanal. Chem.*, 12, 38 (1972)
- [EPA97] EPA's proposal on the particulate matter standard, <http://ttnwww.rtpnc.epa.gov>
- [Esp94] P. Van Espen, *Mikrochim. Acta*, 114/115, 129-142 (1994).

- [Fod81] Fodor István: A barlangok éghajlati és bioklimatológiai sajátosságai, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981.
- [GA] Breathe more easily with Particle Pete, Graseby Andersen Limited, River House, 97 Gray Avenue, Orpington, Kent, BR5 4AA UK
- [Gád83] Gádos Miklós: Speleoklimatológia orvosoknak, Kézirat, Budapest, 1983.
- [Géc87] Géczy G., Somogyi Gy.: A barlangi légkörzés egyszerű modellje a Szemlő-hegyi-barlangban végzett radonmérések alapján. Oktatási Intézmények Karszt- és Barlangkutató Tevékenységének II. Országos Tudományos Konferenciája, 1987.
- [Géc96] Géczy G., Hunyadi I., Hakl J., Csige I., A környezeti ártalmak VI. konferencia kiadványa, Szerk. Szabó Tibor és Miriszlai Ernő, Zalaegerszeg, 1996. pp. 45-55.
- [Gri98] G. W. Grime, X-Ray Spectrometry 27 (1998)221.
- [Har96] R. M. Harrison: Air pollution: sources, concentrations and measurements. In: Pollution: causes, effects and control, 3<sup>rd</sup>. (ed. R. M. Harrison), Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry, pp. 144-168, 1996.
- [Hak92] J. Hakl, I. Hunyadi, I. Csige, G. Géczy, L. Lénárt and I. Törőcsik, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 45 No. 1/4 pp. 183-186, 1992.
- [Ham79] W. R. Hamilton, A. R. Wooley, A. C. Bishop: The Hamlyn Guide to Minerals, Rocks and Fossils, The Hamlyn Publishing Group Limited, London, 1979.
- [Haz93] Hazslinszky Tamás et. al: Ajánlás a budai Rózsadomb és környéke termálkarsztja UNESCO Világörökség-listára történő felterjesztéséhez, MKBT, Budapest, 1993.
- [Haz98] Hazslinszky Tamás et. al: Budapest, cave-capital, készült a „Barlangok városok alatt” konferencia alkalmából, MKBT, Budapest, 1998.
- [Hin82] W. C. Hinds: Aerosol Technology, Properties, behaviour, and measurement of airborne particles, John Wiley & Son,

- Chichester, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982.
- [Hof97] G. F. Hoffnagle, *Power Engineering* 101 (13); 41-45, 1997.
- [Hol98] Robert Holub, private communication, 1998
- [Hor96] H. Horváth, M. Kasahara and Peter Pesava, *J. Aerosol Sci.* Vol 27, No 3, pp 417-435, 1996.
- [IPCC96] *Climat Change. The science of climate change*, J. T. Houghton, L. G. Meirra Filho, B. A. Callander, E. N. Harris, A. Kattenberg and K. Maskell (Eds). Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1996.
- [Joh70] T. B. Johansson, K. R. Axelsson and S. A. E. Johansson: *Nucl. Instr. Meth.*, 84, 141 (1970)
- [Joh88] S. A. E. Johansson and J. L. Campbell: *PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley & Son, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988.
- [Joh95] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, K. G. Malmqvist: *Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*, John Wiley & Son, Chichester, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1995.
- [Kár84] Kárpátné Fehér Katalin: *Klíma vizsgálatok a Szemlő-hegyi-barlangban és a Cserszegtomaji-kútbarlangban*, Alkotó Ifjúság Pályázat, 1984.
- [Kár87] Kárpát József és Kárpátné Fehér Katalin: *Barlangklimatológiai és vízkémiai vizsgálatok a Szemlő-hegyi-barlangban*, kézirat, összeállítva az Archeon Barlangkutató Szakosztály mérései alapján, 1987.
- [KJ] Kiss Jenő, SZIKKTI SE: *A Szemlőhegyi-barlang térképei*, Horváth János tervei alapján készült vázlatok.
- [Kol92] *Ionokkal keltett Auger-elektronok és röntgensugárzás*, szerk.: Koltay Ede, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1992.
- [Kol94] Koltay Ede: *Az atmoszféra aeroszol szennyezettsége*, Fejezetek a környezetfizikából, Szerk.: Koltay Ede, Kézirat, KLTE - ATOMKI Közös Fizikai Tanszék, Debrecen, 1994.

- [Kol96] Koltay E., I. Borbély-Kiss, Gy. Szabó, Á. Z. Kiss, I. Rajta, E. Somorjai, E. Mészáros, Á. Molnár, L. Bozó: Characterization of regional atmospheric aerosols over Hungary by PIXE elemental analysis, NAHRES, Vienna, megjelenés alatt
- [Kri87] K. Kristiansson, L. Malmquist, *Geoexploration*, 24 (1987) 517-534.
- [Kul99] M. Kulmala, *J. of Aerosol Science, Suppl.* 30 (1999) 1.
- [Lak90] T. Lakatos: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* B47 (1990) 307
- [Lak91] T. Lakatos: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* B62 (1991) 289
- [Mae94] W. Maenhaut, F. Francois and J. Cafmeyer, IAEA-NAHRES-19, pp. 249-263, IAEA, Bécs, 1994.
- [Mae96] W. Maenhaut: Composition and origin of the regional atmospheric aerosol at great distance from anthropogenic source areas. Assessment of the extent of the anthropogenic perturbation, DWTC Scientific final report, 1990-96
- [Mal99] L. Malmquist, K. Kristiansson, P. Kristiansson, *Nucl. Instr. in Phys. Res. B* 150 (1999) 484-490.
- [Mas66] B. Mason: *Principles of Geochemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1966.
- [Mat76] P. M. Mather: *Computational methods of multivariate analysis in physical geography*, Wiley, New York, 1976.
- [Mész97] Mészáros Ernő: *Levegőkémia*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1997.
- [Mos13] H. G. J. Moseley, *Phil. Mag.* 26, 1024 (1913)
- [MSZ90] MSZ 21854-1990
- [Ném88] Dr. Némedi László, Dr. Tardy János, Dr. Tomka Júlia, Dr. Tóth Borbála, Takácsné Bolner Katalin, Dr. Somogyi György: *Higiénés vízvizsgálatok a rózsadombi barlangokban*, Budapesti Közegészségügy, 1988, 2sz. 40 o.
- [NILU] Norwegian Institute for Air Research, N-2001 Lilleström, Norway
- [Par77] R. D. Parker, G. H. Buzzard, T. G. Dzubay, J. P. Bell, *Atmospheric Environment*, Vol. 11, pp. 617-621, Pergamon Press, 1977.

- [PI] PIXE International Corporation, P.O. Box 2744, Tallahassee, FL 32316.
- [Rad74] Magyarország tervezési-gazdasági körzetei III. Az Észak-Alföld atlasza, Szerk. biz elnöke: Dr. Radó Sándor, A Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztérium Országos Földügyi és Térképeszeti Hivatalának kiadványa, Budapest, 1974.
- [Rah81] K. A. Rahn, *Atm. Environ.*, 15 (1981) 1457
- [Raj71] L. Rajman, S. Roda, K. Klincko: Speleokilamtikus terápia lehetőségei a Gombaszegi barlangban, kézirat, 1971.
- [Raj96] I. Rajta, I. Borbély-Kiss, Gy. Mórik, L. Bartha, E. Koltay, E. Koltay, and Á. Z. Kiss, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 109/110 (1996) 148-153.
- [Rei95] T. Reichardt, *Environ. Sci. Technol.* 29: 360A-364A, 1995.
- [Sch99] H. Schulz, *J. of Aerosol Science, Suppl.* 30 (1999) 585.
- [Slo98] L. Sloss: Sampling and analysis of PM10/PM2.5, IEA Coal Research, The Clean Coal Centre, UK, 1998.
- [Smi98] I. M. Smith, L. Sloss: PM10/PM2.5 - Emissions and Effects, IEA Coal Research, The Clean Coal Centre, UK, 1998.
- [Sza93] Gy. Szabó, I. Borbély-Kiss, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* 75, 1993, pp. 123-126.
- [Sza99] Szabó Gy, Borbélyné Kiss I.: PIXEKLM programrendszer PIXE spektrumok kiértékelésére, programleírás, ATOMKI, Debrecen, 1999.
- [Uzo00] I. Uzonyi, I. Rajta, L. Bartha, Á. Z. Kiss, A. Nagy: A new experimental setup for micro-PIXE analysis of light elements, megjelenés alatt.
- [VdG] <http://www.atomki.hu/atomki/NuclPhys/index.html>
- [Wil95] D. S. Wilks: Statistical methods in the Atmospheric Sciences, Academic Press, San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1995.
- [Wil96] R. Wilson, J. D. Spengler (eds): Particles in our air: concentrations and health effects, Cambridge, MA, USA, Harvard University Press, 1996.

## 11. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

- 1) I. Rajta, G. W. Grime, **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, E. Koltay: Characterisation of single aerosol particles from Debrecen region, Hungary, using microPIXE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 136-138 (1998) 324-328.
- 2) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, I. Hunyadi: Study of aerosols collected in a speleotherapeutical cave situated below Budapest, Hungary, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150 (1999) 384-391.
- 3) Borbély-Kiss, **Zs. Kertész**, E. Koltay, Gy. Szabó, K. Tar: Composition of urban and rural samples collected in the Great Hungarian Plain, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150 (1999) 339-344.
- 4) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, Á. Z. Kiss, E. Koltay, Gy. Szabó: Preliminary study of elemental mass size distribution of urban aerosol collected in Debrecen, Hungary, J. of Aerosol Science, Suppl. 30 (1999) 273-274.
- 5) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, I. Rajta, I. Uzonyi and Á. Z. Kiss: Analysis of single aerosol particles collected in urban and cave environment by proton microprobe, in Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Res. B 161-163(2000), 808-813.

- 6) **Kertész Zs.**, Hunyadi I., Borbélyné Kiss I., Géczy G.: Antropogén szennyezők nyomai a Szemlő-hegyi-barlang levegőjében, konferenci kiadvány, A környezeti ártalmak VI. konferenciája, Hévíz, 1996. október 24-26. Szerk. Szabó Tibor és Miriszlai Ernő, Zalaegerszeg, 1996. pp. 93-103.
- 7) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, I. Hunyadi: Effect of urban atmosphere in the Szemlőhegy-cave based on nuclear analytical studies of cave aerosols, Proceedings of the International Meeting on Caves of Natural Origin under Cities and Urban Area, 5-10 October, Budapest, Hungary, pp. 57-66.

Rövid közlemények és előadások

- 8) I. Borbély-Kiss, **Zs. Kertész**, E. Koltay and Gy. Szabó: Aerosol Sampling and Analysis by PIXE, ATOMKI Annual Report, 1996. p. 68.
- 9) I. Borbély-Kiss, **Zs. Kertész**, E. Koltay, GY. Szabó, K. Tar: Seasonal variation of the composition of urban and rural atmospheric aerosol, ATOMKI Annual Report, 1997. p. 67.
- 10) Borbélyné Kiss I., **Kertész Zs.**, Koltay E., Szabó Gy., Tar K.: Kétfokozatú mintavevővel gyűjtött háttér- és városi aeroszol elemösszetételének mérése PIXE módszerrel. IV. Magyar Aeroszol Konferencia, Veszprém, 1998. október 1-2. p. 5.
- 11) I. Borbély-Kiss, **Zs. Kertész**, E. Koltay and Gy. Szabó: Composition of coarse and fine mode aerosol samples collected in rural and urban sites, ATOMKI Annual Report, 1998. p. 60.
- 12) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss and I. Hunyadi: Elemental composition study of aerosols collected in a speleotherapeutic cave situated below Budapest, ATOMKI Annual Report, 1998. p. 62.
- 13) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, I. Rajta, I. Uzonyi and Á. Z. Kiss: Study of single aerosol particles collected in urban and cave

environment by proton microprobe, ATOMKI Annual Report 1999.  
(megjelenés alatt)

- 14) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, Á. Z. Kiss, E. Koltay and Gy. Szabó: Preliminary study of elemental mass size distribution of urban aerosol collected in Debrecen, ATOMKI Annual Report 1999. (megjelenés alatt)
- 15) **Kertész Zs.:** Aeroszolok vizsgálata a Szemlőhegyi-barlangban, A szferulák eredetének komplex kutatása munkaértekezlet, MTA Csillagászati Kutatóintézet, Budapest, 1996. december 17.
- 16) **Kertész Zs.:** Légköri aeroszolok vizsgálata PIXE módszerrel, PhD hallgatók előadói napja, DAB Akadémiai Kémiai Munkabizottságának szervezésében, Debrecen, 1997. május 15.
- 17) **Kertész Zs.:** Légköri aeroszolok méret szerinti mintavétele és PIXE analízise, Intézeti nap, ATOMKI, Debrecen, 1998. május 28.
- 18) Borbély-Kiss, E. Koltay, Gy. Szabó, **Zs. Kertész:** PIXE investigation of atmospheric aerosol samples in Debrecen, Institute of Jozef Stefan, Ljubljana, Szlovénia, 1998. szeptember 17.
- 19) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss: Sampling and PIXE analysis of cave and urban aerosols, Max Planck Institute für Kernphysik, Heidelberg, Németország, 1999. december 10.
- 20) **Kertész Zs.:** Városi és barlangi aeroszolok mintavétele és elemösszetételének vizsgálata PIXE és mikro-PIXE módszerrel, Intézeti nap, ATOMKI, 2000. május 25.

## 12. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, Dr. Kiss Árpád Zoltánnak, hogy lehetővé tette a dolgozatomban szereplő kutatási programok elvégzését, és hogy tanácsaival, megjegyzéseivel segítette munkámat, és lankadatlanul szorgalmazta dolgozatom megírását.

Szeretnék köszönetet mondani Borbélyné Dr. Kiss Ildikónak az elmúlt évek során nyújtott szakmai segítségéért és támogatásáért, mellyel nagymértékben hozzájárult munkám sikeres elvégzéséhez.

Köszönettel tartozom Dr. Koltay Edének azért, hogy munkámat végig figyelemmel kísérte, és tanácsaival, észrevételeivel előrébb lendítette, valamint hálásan köszönöm a disszertáció kritikus átolvasását, értékes kiegészítéseit és észrevételeit.

Szeretnék köszönetet mondani még Dr. Szabó Gyulának a spektrumkiértékelés és statisztikus adatfeldolgozás terén nyújtott segítségéért, Dr. Rajta Istvánnak és Dr. Uzonyi Imrének, akik segítségemre voltak a mikro-PIXE mérések elvégzésénél, az Elektrosztatikus Gyorsítók Osztálya valamennyi munkatársának, és az ATOMKI Randon Csoport munkatársainak.

Megköszönöm a Szemlő-hegyi-barlang személyzetének és Stieber Józsefnek a barlangi mintavételek során nyújtott segítséget, valamint Kiss Jenőnek a Szemlő-hegyi-barlang térképét, a helyszíni konzultációkat és mindazt a segítséget, amit a mintavételek során nyújtott. Köszönöm Géczy Gábornak érdeklődését és hasznos megjegyzéseit.

Végezetül szeretném megköszönni édesanyámnak a támogatást, amelyet mind szakmai téren, mind a magánéletben nyújtott.

Ez a munka a T017040, a T016558 és az A080 OTKA kutatási szerződések keretében és támogatásával készült.