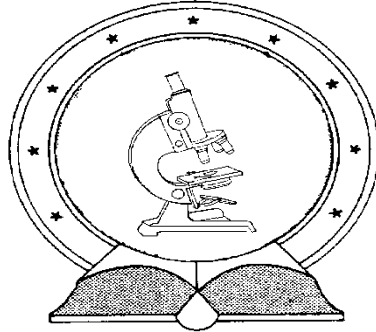


DE TTK



1949

Debrecen városi aeroszol forrásai 2007 és 2011 között

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Angyal Anikó

Témavezetők:

Dr. Kertész Zsófia és

Dr. Posta József

Debreceni Egyetem
Természettudományi Doktori Tanács
Juhász-Nagy Pál Doktori Iskolája
Debrecen, 2015.

Készült

a Debreceni Egyetem

Juhász-Nagy Pál Doktori Iskolájának

Környezetanalitika és alkalmazott ökológia programja keretében

az MTA Atommagkutató Intézetben.

A disszertáció alapját képező kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt által nyújtott személyi támogatással valósult meg. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Juhász-Nagy Pál Doktori Iskolája Környezetanalitika és alkalmazott ökológia programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem Természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2015.....

Angyal Anikó

Tanúsítom, hogy Angyal Anikó doktorjelölt 2009 - 2015 között a fent megnevezett Doktori Iskola Környezetanalitika és alkalmazott ökológia programja keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2015.

Dr. Kertész Zsófia

témavezető

Tanúsítom, hogy Angyal Anikó doktorjelölt 2009 - 2015 között a fent megnevezett Doktori Iskola Környezetanalitika és alkalmazott ökológia programja keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2015.

Dr. Posta József

témavezető

Debrecen városi aeroszol forrásai 2007 és 2011 között

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében

a környezettudományok tudományágban

Írta: Angyal Anikó okleveles környezetkutató

Készült a Debreceni Egyetem Juhász-Nagy Pál Doktori Iskolája „Környezetanalitika és alkalmazott ökológia” programja keretében

Témavezető: Dr. Kertész Zsófia és Dr. Posta József

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

A doktori szigorlat időpontja:

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja:

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. A légköri aeroszol.....	3
1.1. A légköri aeroszol keletkezése	4
1.2. A légköri aeroszol klimatikus hatásai	5
1.3. A légköri aeroszol regionális hatásai.....	9
1.4. A légköri aeroszol egészségügyi hatásai	12
1.5. A légköri aeroszol forrásainak azonosítására alkalmazott statisztikai modellek, mintavételi és analitikai eljárások	14
1.6. A légköri aeroszol forrásai	15
2. Alkalmazott mintavételi és analitikai módszerek	18
2.1. A légköri aeroszol mintavétel.....	18
2.2. A PIXE módszer elméleti alapjai	21
2.3. A PIXE nukleáris analitikai technika alkalmazása az MTA Atommagkutató Intézetében.....	26
2.3.1. A „bulk” analízisnél alkalmazott makro-PIXE mérőrendszer	27
2.3.2. Az egyediszemcse-analízishez alkalmazott ionmikroszkop mérőrendszer	29
2.4. A PIXE módszer által kapott röntgenspektrumok kiértékelése.....	31
3. Alkalmazott statisztikai módszerek.....	34
3.1. Pozitív Matrik Faktorizáció (PMF)	34
3.2. Klaszterelemzés.....	38
3.2.1. A hierarchikus klaszteranalízis	40
4. Debrecen városi aeroszol forrásai	42
4.1. Debrecen városi aeroszol részecskék mintavétele és vizsgálata	43
4.2. Debrecen városi aeroszol elemkoncentrációk időbeli alakulása	45

4.3. Debrecen városi aeroszol forrásai 2007 és 2009 között.....	51
4.4. A PMF modell által kapott források	53
4.5. A források szezonális, napszakos változása.....	58
5. A források azonosítása egyediszemcse-analízis alapján.....	61
5.1. Emissziós epizódok.....	61
5.2. A városi klórtartalmú aeroszol részecskék vizsgálata.....	65
5.2.1. A klórtartalmú részecskék korrelációs vizsgálata a durva frakcióban	67
5.2.2. A klórtartalmú aeroszol részecskék csoportosítása hierarchikus klaszteranalízissel.....	69
5.3. Az emissziós epizódok vizsgálata egyediszemcse-analízissel.....	73
5.3.1. Az emissziós epizódok aeroszol részecskéinek korrelációs vizsgálata.....	75
5.3.2. Az emissziós epizódok egyediszemcse-analízise pásztázó elektronmikroszkóppal	76
6. A városi aeroszol vizsgálata szmog ideje alatt	79
6.1. A szmog ideje alatt gyűjtött aeroszol mintavétele és analízise	80
6.2. A szmog ideje alatt gyűjtött városi aeroszol elemkoncentrációi, az elemkoncentrációk dúsulása és a frakciók aránya	81
6.3. A városi aeroszol méreteloszlása szmog ideje alatt	83
6.4. A városi aeroszol elemkoncentrációk időbeli alakulásának és a keveredési rétegvastagság időbeli változásának összehasonlítása	84
6.5. A városi aeroszol forrásainak azonosítása szmog ideje alatt, PMF modell alapján	88
Összefoglalás	94
Summary	98
Köszönetnyilvánítás	103
Publikációk	104
Irodalomjegyzék	109
Melléklet	120

Bevezetés

Az aeroszol diszperz kolloid rendszer, amelyet a levegő és a benne szuszpendált formában lévő szilárd és/vagy cseppfolyós részecskék alkotnak. A légköri aeroszol jelentőségét az adja, hogy hatással van a Föld sugárzási mérlegére, az emberi egészségre, az épített környezetre és az ökológiai rendszerekre. Miután az antropogén perturbáció általában forgalmas nagyvárosokban, városrészekben és iparvidékeken koncentráltabb, a légköri aeroszol egészségügyi hatásai elsősorban ezeken a területeken figyelhetők meg. A finom aeroszol szemcsék különböző légzőszervi megbetegedések (pl. asztma, tüdőgyulladás) mellett az oxigén-felvétel romlásának következményeként közvetve terhelik a szív- és érrendszert. A szervezetre gyakorolt hatás nagymértékben függ az expozíciós időtől, így a jobb levegőminőség érdekében napi és éves határértéket vezettek be. Az egységes határérték megállapítása bonyolult, ugyanis sok aeroszol-képző anyag kis mennyiségben is igen káros lehet. A nagyvárosokban olykor kialakuló kedvezőtlen időjárási tényezőknek köszönhetően a levegőbe jutó szennyezőanyagok függőleges elszállítása legyengül vagy teljesen megszűnik, amely szmog (füstköd) kialakulásához vezet. Mindezek következményeként a kutatók és a hivatalos szervek számára egyre égetőbb kérdéssé vált az aeroszol részecskék forrásainak meghatározása, amely alapjául szolgálhat a magas aeroszol koncentráció csökkentéséhez. Mindehhez szükséges az adott területen a részecskék mennyiségének, kémiai összetételnek, méret szerinti eloszlásának, valamint időbeli változásainak ismerete.

Bekapcsolódva az MTA Atommagkutató Intézetének Ionnyaláb-fizikai Osztályán folyó légköri aeroszol kutatásokba PhD munkám célja a városi aeroszol forrásainak azonosítása és jellemzése volt. Munkám során meghatároztam a városi aeroszol forrásait, azok szezonális, napi, napszaki változásait, valamint az időjárási paraméterektől való függését. Mivel az aeroszol összetétel erősen változik az időben, ezért szükséges volt olyan mintavételi és analitikai technikák alkalmazása, amelyek lehetővé tették a gyors időbeli változás nyomonkövetését. A városi aeroszol forrásainak

jellemzését órás feloldást adó mintavételi technika, nukleáris analitikai módszerek, egyediszemcse-analízis, valamint statisztikai analízis (korreláció számítás, hierarchikus klaszteranalízis, valamint pozitív mátrix faktorizációs modell) kombinált alkalmazásával valósítottam meg.

Dolgozatom első részében áttekintést adok a légköri aeroszolra (1. fejezet), a mintavételezésre, a PIXE módszerre (2. fejezet), valamint a kutatásom során alkalmazott statisztikai módszerekre vonatkozó irodalmi ismeretekről (3. fejezet). Az értekezésem második részében foglalkozom a debreceni városi aeroszol koncentráció időbeli alakulásával, forrásainak azonosításával, valamint azok napi és szezonális váltoásaival (4. fejezet). Az 5. fejezetben az egyediszemcse-analízis során kapott eredményeket ismertetem, amit az emissziós epizódokat mutató mintákon, valamint azokon, amelyek esetében a makro-PIXE vizsgálatok alapján nem sikerült a forrást pontosan azonosítani (pl. a Cl esetében) végeztünk. Befejezésül a 6. fejezetben bemutatom a 2011 novemberében elrendelt szmogriadó ideje alatt azonosított aeroszol forrásokat és forrásterületeket.

1. fejezet

A légköri aeroszol

A gáznemű közegben finoman elosztatott szilárd vagy folyadék halmazállapotú részecskék együttes rendszerét aeroszolnak nevezzük [Mészáros, 1997, Hinds, 1982]. Amennyiben maga a gáz közeg a levegő, légköri aeroszolról beszélünk, melynek szerepe számos optikai, geológiai, biológiai, mechanikai, meteorológiai, biogeokémiai körfolyamatban és légköri multifázisú vagy katalitikus reakciókban jól ismert [Andrea, 1997; Mészáros, 1999; Raes, 2000]. Jellemzésük rendszerint nemcsak időbeli- és térbeli eloszlásuk, hanem kémiai összetételük, méreteloszlásuk és fizikai tulajdonságuk (pl. reakciós indexek, morfológia) részletezését is magába foglalja.

A részecskék viselkedését leíró hipotézisek a gömb alakú aeroszolt képesek kezelni, így bevezettek egy idealizált méret fogalmat, amelyet ekvivalens aerodinamikai átmérőnek (D_{ae}) nevezünk. Ez egy olyan egységnyi – vízzel azonos – sűrűségű, gömb alakú részecske átmérőjeként definiált méret, melynek aerodinamikai viselkedése a légkörben megegyezik a kérdéses aeroszol viselkedésével. Ennek értékét az átmérő és a relatív sűrűség négyzetgyökének hányadosa adja meg [Hinds, 1982]. A légköri aeroszol részecskék mérete tág intervallumot ölel fel. A $10\ \mu\text{m}$ -nél ($D_{ae} < 10\ \mu\text{m}$) kisebb aeroszol részecskék esetében megkülönböztetünk egy finom ($D_{ae} < 2,5\ \mu\text{m}$) és egy durva ($D_{ae} = 2,5-10\ \mu\text{m}$) frakciót. Másfajta csoportosítás alapján az $1\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű részecskék tartoznak a durva tartományba. Az $1\ \mu\text{m}$ alatti tartományban akkumulációs ($D_{ae} = 0,1-1\ \mu\text{m}$), Aitken ($D_{ae} = 0,01-0,1\ \mu\text{m}$) és nukleációs ($D_{ae} < 0,01\ \mu\text{m}$) módust különböztetünk meg [Raes, 2000]. A méreteloszlás logaritmikusan normális eloszlásfüggvényekkel írható le. Az akkumulációs módust további két frakcióra lehet osztani, kondenzációs ($D_{ae} = 0,1-0,5\ \mu\text{m}$) és cseppmódusra ($D_{ae} = 0,5-1\ \mu\text{m}$) [Meng, 1994]. Az egyes méretfrakciókba eső részecskék fő forrásaikban, képződési mechanizmusaikban, és ezáltal kémiai összetételükben

egyaránt jelentősen különböznek. Mindez befolyásolja a légköri folyamatokban betöltött szerepüket és egészségre gyakorolt hatásukat.

1.1. A légköri aeroszol keletkezése

A légköri aeroszol fő alkotói a szervetlen (szulfát, nitrát, ammónium) és szerves eredetű vegyületek, a korom, a fosszilis tüzelőanyagok és a biomassza tökéletlen égése során keletkező széntartalmú vegyületek, a tengeri só, az ásványi por, valamint a biológiai eredetű aeroszol részecskék [IPCC, 2007]. Keletkezésük alapján megkülönböztünk elsődleges részecskéket, melyek közvetlenül a forrásból emittálódnak és főként mechanikai (mállás, aprózódás) úton képződnek, valamint másodlagos részecskéket, melyek *nukleációs*¹ és kondenzációs folyamatok által képződnek gáz halmazállapotú ún. prekursorokból.

Természetes eredetű elsődleges aeroszol az ásványi por, a vulkáni hamu, a tengeri só, valamint a biológiai eredetű aeroszol részecskék (pl. pollenek, spórák). A másodlagos aeroszol részecskék a növényzet által kibocsátott illékony szerves gázokból képződő szerves aeroszol [Claeys, 2004], illetve az egyes algafajok által kibocsátott dimetil-szulfid (DMS) oxidációja által képződött szulfát aeroszol [Andrea, 1997]. A legjelentősebb antropogén eredetű aeroszol forrás a biomassza égetés, a fosszilis tüzelőanyagok égetése (pl. közlekedés, hőerőmű), a hulladékégetés és az egyéb ipari tevékenységek [Mitra, 2002], melyekből leginkább a másodlagos aeroszol részecskék képződéséhez szükséges gázok (CO₂, SO₂, NO_x) szabadulnak fel. Ugyanakkor a gépjárművekből a tökéletlen égés következményeként jelentős mennyiségű elsődleges koromrészecske is emittálódik. A légköri aeroszol teljes mennyiségének kb. 90%-a természetes eredetű [Kiehl, 1995].

¹ *Légköri nukleációnak* nevezzük azt az elsőrendű fázisátmenetet (légnemű-folyadék vagy légnemű-szilárd fázisváltás), amikor homogén, légnemű légköri összetevők (pl. SO₂) fotokémiai oxidációjával kisebb egyensúlyi gőznyomású, tehát kondenzációra képes gőzök (pl. H₂SO₄) keletkeznek. Ezek további légköri összetevőkkel kölcsönhatásba lépve szilárd vagy folyadék fázis megjelenését, vagyis új aeroszol részecskéket eredményeznek.

1.2. A légköri aeroszol klimatikus hatásai

Az elmúlt évtizedek kutatásai alapján egyértelművé vált a légköri aeroszol globális klímaváltozásban betöltött szerepe, a környezetre és különösképpen az emberi egészségre gyakorolt hatása.

Az antropogén tevékenység eredményeként megnövekedett az üvegházhatású gázok (CO₂, CH₄, N₂O, halogénezett szénhidrogének, troposzférikus ózon) és a légköri aeroszol globális koncentrációja. Miután mindkettő hatással van a Föld sugárzási mérlegére, ezek együttes hatását kell figyelembe venni a globális éghajlatváltozás mértékének megállapításához. Annak érdekében, hogy a Föld klímájában bekövetkező zavarok kvantitatívan összevethetőek legyenek, a kutatók bevezették a *sugárzási kényszer*² fogalmát [Ackermann, 2012]. Ezt a fogalmat alkalmazza az ENSZ Éghajlatváltozási Kormányközi Testülete (IPPC) is. A globális éghajlati modell-számítások legnagyobb bizonytalanságát a légköri aeroszol adja, miután fizikai, kémiai, idő- és térbeli változása igen tág intervallumokkal adható meg. A Föld sugárzási mérlegét közvetlenül a napfény és a hősugárzás szórása vagy abszorpciója által, vagy közvetve a felhők mikrofizikai és optikai tulajdonságainak megváltozásán keresztül befolyásolja a légköri aeroszol koncentráció. Direkt hatást elsősorban méreteloszlásuknak és optikai tulajdonságuknak köszönhetően a szulfát aeroszol, a biomassza égetésből származó korom, a fosszilis tüzelőanyagok égetéséből keletkező szerves részecskék és az ásványi por aeroszol fejtenek ki [IPPC, 2007]. Az IPPC legutóbbi jelentése (AR5) alapján a légköri aeroszol okozta közvetlen sugárzási kényszer (és bizonytalansági tényezője) -0,35 (-0,85-től +0,15-ig) W/m², amely az előző jelentés adataihoz viszonyítva kisebb, azonban nagyobb bizonytalanságú (1. táblázat). Általánosságban megállapítható, hogy a becslések az AR4-hez viszonyítva

² A *sugárzási kényszer* megadja, hogy a Föld energiaháztartásában szerepet játszó komponensek mennyiségének változása milyen következményekkel jár a Föld energiamérlegében, egységnyi területű légoszlopra vonatkoztatva. Mértékegysége W/m², előjele pedig megadja, hogy az adott összetevő melegítő vagy hűtő hatással van-e a Föld komplex éghajlati rendszerére.

sokkal biztosabbak, mivel a modellezésekből származó becslések és a megfigyeléseken alapuló módszerek közötti egyezés sokkal erősebb [IPPC, 2014].

1. táblázat. Az aeroszol sugárzás kölcsönhatás okozta átlagos globális sugárzási energiamérlege az 1750 és 2011 közötti időszakban hét aeroszolkomponensre [AR5]. Az értékek és bizonytalanságok az AR4 és az AR5³ jelentésekből származnak. Figyelemreméltó, hogy az AR4 utolsó éveire tartozó adatok különböznek az AR5-ben szereplő megfelelő értékektől.

	AR4	AR5
Szulfát aeroszol	-0,40 (-0,60-tól +0,20-ig)	-0,40 (-0,60-tól +0,20-ig)
Fosszilis tüzelőanyagból és bioüzemanyagból származó korom aeroszol	+0,20 (+0,05-től +0,35-ig)	+0,40 (+0,05-től +0,80-ig)
Fosszilis tüzelőanyagból és bioüzemanyagból származó szerves aeroszol	-0,05 (-0,00-től -0,10-ig)	-0,09 (-0,16-től -0,03-ig)
Biomassza égetésből származó aeroszol	+0,03 (-0,09-től +0,15-ig)	-0,00 (-0,20-től +0,20-ig)
Másodlagos szerves aeroszol	-	-0,03 (-0,27-től +0,20-ig)
Nitrát	-0,10 (-0,20-től 0,00-ig)	-0,10 (-0,30-től -0,03-ig)
Ásványi por	-0,10 (-0,30-től +0,0-ig)	-0,10 (-0,30-től +0,0-ig)
Összesen	-0,50 (-0,90-től -0,10-ig)	-0,35 (-0,85-től +0,15-ig)

A fenti táblázatból látható, hogy a kutatók a következő aeroszol komponenseket számszerűsítették: a szulfát aeroszol, a fosszilis tüzelőanyag és bioüzemanyag égetéséből származó korom és szerves aeroszol, a biomassza égetésből származó aeroszol, a másodlagos szerves aeroszol, a nitrát aeroszol és az ásványi por. Az öregedés folyamán az aeroszol részecskék egymással keveredhetnek, a kialakult

³ AR4, AR5 az Éghajlatváltozási Kormányközi Testület (IPPC) által megjelentetett értékelő jelentések, melyek célja a tudományos megfigyelések és a kutatási eredmények összesítése és értékelése.

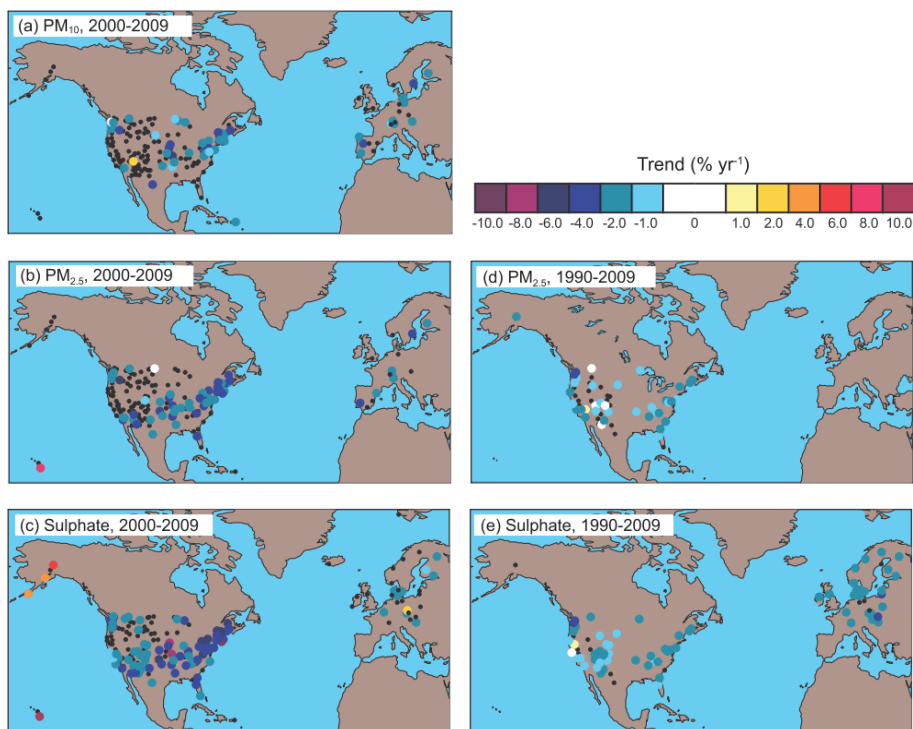
állapot befolyásolja a sugárzási kényszert [Jacobson, 2001]. Az elmúlt évtizedben a korom fényelnyelő képességének mértéke igen vitatott volt. Gyakran a koromrészecskék felületét a légkörben kondenzálódott anyag (víz vagy ammónium-szulfát) vonja be, megváltoztatva a részecskék tulajdonságait és méretét. A bevonat hatására fényelnyelő képességük akár 100%-kal is megnőhet. Az AR5 jelentésbe foglalt eredmények alapján a korom sugárzási kényszere nagyobb, mint az előző tanulmányokban. Nagy valószínűséggel a korom globálisan a második legnagyobb üvegházhatású tényező a szén-dioxid mögött [Tollefson, 2013]. Összességében a légköri aeroszol közvetlen hatásának eredménye, hogy csökkenti a földfelszínre jutó energiát, azaz hűtő hatása érvényesül.

A légköri aeroszol indirekt hatásai – a felhőkről való napsugárzás visszaverő képessége, a csapadékviszonyok, a légköri körfolyamatok, a hőeloszlás és a jégolvadás befolyásolása – sem elhanyagolhatóak. A felhőképződés kialakuláshoz nélkülözhetetlen termodinamikai feltételeket a légköri aeroszol teremti meg, a kondenzációs magvak kialakításában betöltött szerepe által. Vízgőz és nagyszámú antropogén eredetű részecskék kölcsönhatásának eredményeként, azonos mennyiségű vízgőz esetén, több és kisebb effektív átmérőjű felhőcsepp alakul ki. Ebben az esetben a felhők mennyisége és „fehérsége” növekszik, ezáltal a Föld albedója megnő. Ezt első közvetett vagy Twomey-hatásnak nevezik [Twomey, 1977]. Emellett a felhők csapadékot adó aránya kisebb, élettartalmuk nagyobb (második közvetett vagy Albrecht-hatás) [Albrecht, 1989]. Ezek szintén a hűlést befolyásoló faktorok. A felszín hűlése, illetve a légoszlop melegekedése kihat a hőmérséklet vertikális eloszlására (ún. harmadik közvetett hatás), ami befolyásolja a víz globális körforgását vagy más légköri összetevők függőleges transzportfolyamatait, dinamikáját. Az első közvetett hatásból eredő globális éghajlati kényszer (és bizonytalansági tartomány) $-0,45$ ($-1,2$ -től $0,0$ -ig) W/m^2 között becsülhető, a közvetett hatások együttes mértéke azonban jelenleg nem ismert.

A korom a fény elnyelése mellett meghatározó szerepet játszik a jégfelületek olvadásában is. Ez a hatás a Himalája gleccsereinek esetében kritikus, amely akkora földi vízraktár, hogy az emberiség több mint 1/6-ának biztosít elegendő vízkészletet. Továbbá a jégfelületek csökkenése hozzájárul a szabálytalan csapadékeloszláshoz, melynek következményei az aszályok és áradások [Barnett, 2005].

1.3. A légköri aeroszol regionális hatásai

A légköri aeroszol rövid élettartalmának (néhány naptól néhány hétig) köszönhetően erős lokális hatást fejt ki. Az antropogén eredetű (pl. a fosszilis vagy bioüzemanyag égetéséből származó) aeroszol hatása elsősorban az északi féltekén, a sűrűn lakott területekre korlátozódik. Ugyanakkor a természetes eredetű (ilyen a tengeri só, a sivatagi homok, a vulkáni hamu és a bioszféra) szemcsék esetében mind hemiszférikusan, mind lokálisan – a helyi klímától és földhasználatától függően – megfigyelhetők a hatások [Carslaw, 2010]. Az 1.1. ábrán a $PM_{2,5}$, PM_{10} és szulfát koncentráció alakulása látható Észak-Amerikában és Európában 1990-2009 és 2000-2009 között.

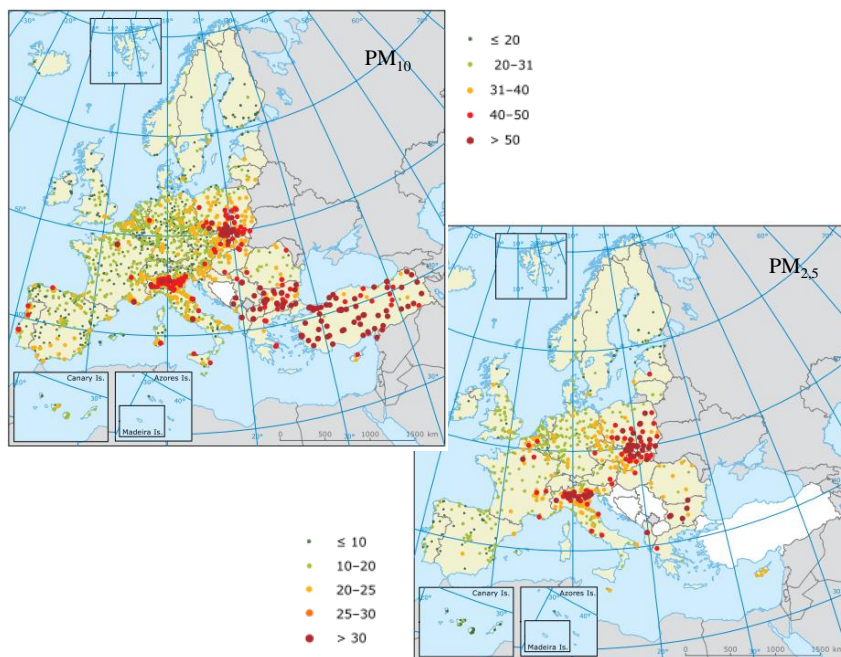


1.1. ábra. A PM_{10} , $PM_{2,5}$ és szulfát koncentráció alakulása Európában és Amerikában 2000-2009 (a, b, c) és 1990-2009 (d, e) között. A szignifikáns trendet mutató területek - 95%-os konfidencia intervallumon belüliek - színes, míg a nem szignifikáns trendet mutató területek fekete ponttal vannak jelölve.

Az EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) [Torseth, 2012] hálózat in situ felszíni mérései alapján Európában a vidéki területeken csökkenő tendencia figyelhető meg a $PM_{2,5}$, a PM_{10} és a szulfát koncentráció esetében egyaránt. 2000 és 2009 között a $PM_{2,5}$ évente átlagosan 3,9%-os szignifikáns csökkenést mutatott 6 mérőállomás esetében, míg további 7 állomáson nem volt megfigyelhető szignifikáns változás. Ugyanebben az időszakban a PM_{10} -es frakciónál évenkénti átlagos 2,6%-os szignifikáns csökkenés észleltek 12 állomásnál. A szulfát koncentrációnál hasonlóan 3,1%/év redukálódást tapasztaltak 26 mérőállomáson 1990 és 2009 között. Markánsabb csökkenés 2000 előtt fordult elő, míg 2000 és 2009 között a tendencia gyengült. Összességében 2000 előtt a jelentett emissziók 65%-os csökkenését, míg 2001-2009 között 28%-os csökkenést tapasztaltak [Yttri, 2011; Torseth, 2012]. Ugyanakkor Amerikában mind PM , mind szulfát koncentráció tekintetében inkább a 2000-es években mutattak ki nagyobb csökkenést. Az IMPROVE (U.S. Inter-agency Monitoring of Protected Visual Environments Network) [Hand, 2011] mérései alapján a $PM_{2,5}$ 2000 és 2009 között átlagosan 4%/év, szignifikáns csökkenést mutatott, míg a PM_{10} -nél 3,1%-os mérséklődés volt tapasztalható. 4 mérőállomásnál azonban erős SO_4^{2-} növekedést figyeltek meg: 11,9%-os emelkedést mértek Hawaii-on, míg 4-7%-osat Délnyugat-Alaszka 3 mérőállomásán.

Az Európai Unió levegőminőségi irányelve 2005-től tette hatályossá a PM_{10} -re vonatkozó egészségügyi határértéket, amely $40 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{év}$, valamint $50 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{nap}$. Ez utóbbi határérték egy évben maximum 35-ször léphető túl. A $PM_{2,5}$ -re vonatkozóan 2010-re célértékként $25 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{év}$ -et tűztek ki, míg 2020-ra a teljesítendő határérték $20 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{év}$. A WHO által megadott értékek szigorúbbak, mégpedig PM_{10} esetében $20 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{év}$ és $50 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{nap}$, míg $PM_{2,5}$ -nél $10 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{év}$ és $25 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{nap}$.

A 1.2. ábrán a PM_{10} és $PM_{2,5}$ -re vonatkozó éves határérték túllépések láthatóak 2011-ben az European Air Quality Database, az AirBase [Mol, 2013] adatai alapján.



1.2. ábra. A PM₁₀ és PM_{2,5} éves határértékeinek túllépései Európában, 2011-ben.

A 2005-től alkalmazott PM₁₀-re vonatkozó éves határérték túllépései – a piros és bordó ponttal jelölt mérőállomásokon – igen gyakoriak voltak elsősorban Lengyelországban, Olaszországban, Szlovákiában, a Balkán régióban, Törökországban és néhány nagyvárosban. A napi határérték – a narancsszínű ponttal jelölt mérőállomások – túllépése az előbb említett országokban, valamint Közép-, Nyugat- és Dél-Európa országaiban is jelentős volt. A PM_{2,5} méréséhez kapcsolódóan 2011-ben 902 mérőállomást regisztráltak, amely eleget tett a 75%-os adatlefedettségnek. Ezek alapján Bulgáriában, a Cseh Köztársaságban, Franciaországban, Olaszországban, Lengyelországban és Szlovákiában a PM_{2,5} koncentrációja meghaladta a 2010-re előírányzott határértéket (lásd a bordó, piros és narancssárga pontokat). Az utóbbi határérték túllépés Budapest esetében is jelentős volt.

Európa-szerte a légköri aeroszoknak változatos a kémiai összetétele [EEA, 2013]. A PM₁₀-es méretfrakcióban nagyobb széntartalom jellemző Közép-Európában, nitráttartalom Északnyugat-Európában, míg több ásványi por tartalom Dél-Európában

[EMEP, 2011; Putaud, 2010]. A tengeri só hozzájárulása a PM_{10} tömegkoncentrációhoz a tengertől való távolság függvénye. Ennek következtében a tengeri só egyes szárazföldi területeken az aeroszol tömeg 0,5%-át adja, míg a tengerpartokon akár a 15%-ot is elérheti [Torseth, 2012]. Az mediterrán térség vidéki régióiban az Afrikából érkező sivatagi por járul hozzá leginkább az aeroszol tömegkoncentrációjához: a PM_{10} tömegkoncentráció 35-50%-át teszi ki. [Pey, 2013]. Az EMEP mintavételi helyeken a PM_{10} tömegkoncentrációjának 10-40%-át a szén (szerves szén, elemi szén, korom és vízoldható szerves szén) [Yttri, 2007], míg a mediterrán térség déli régióiban ez az érték 35-50% között mozog. A SO_4^{2-} és a NO_3^- PM_{10} frakcióhoz való relatív hozzájárulása kifejezett csökkenést mutat, ahogyan a vidéki mintavételi helyektől a városi és közlekedési mintavételi helyek felé haladunk. A széntartalmú részecskék esetében fordított tendencia jellemző [Putaud, 2010].

1.4. A légköri aeroszol egészségügyi hatásai

Az elmúlt két évtizedben zajló kutatások egyértelmű kapcsolatot tártak fel a levegő szennyezettsége, valamint a mortalitás és a morbiditás között [Dockery, 1993; Pope, 1995]. Emellett számos epidemiológiai tanulmány szerint a finom aeroszol részecskék és a közlekedésből származó egyéb légszennyezők erős korrelációt mutatnak súlyos egészségügyi hatásokkal, amelyek eredményeként megnőtt az érrendszeri, légzőrendszeri, allergiás és a halálos kimenetelű megbetegedések kockázata [Bernstein, 2004; Pope, 2004]. Mindemellett városi környezetben a finom frakciójú aeroszol szennyezettség tehető felelőssé a felnőttkori kardiopulmonáris betegségben történő halálozás 3%-áért, a légcső- és hörghurut megbetegedések és a tüdőrákban történő halálozás 5%-áért, valamint a gyermekkori akut légúti fertőzések miatt bekövetkező halálozások 1%-áért [Cohen, 2005].

A 2,5-10 μm -es aeroszol részecskék az orrüregben található csillós hengerhámnak és a nyálkahártyával bélelt garatnak köszönhetően nem érik el a légzőrendszer mélyebb traktusait. A 2,5 μm -nél kisebb méretfrakciójú részecskék

azonban továbbhaladva a hörgőkben és az alveolusokban fejtik ki egészségkárosító hatásukat [Magyar, 1998]. A tüdőben felszívódva a részecskék gyulladós folyamatokat indíthatnak el [Oberdöster, 2005]. Egyes tanulmányok szerint azonban a részecskék szív- és érrendszeri problémák kialakulásában nagyobb szerepet játszanak, mint a légzőrendszeri betegségek esetében [Brimblecombe, 2009]. Az alveolusban lerakódott részecskéket a makrofágok ugyanis bekebelezik, ami citokinin termeléshez és a vér alvadékonyságának növekedéséhez vezet. Ennek hatására vérrögösödés lép fel, valamint változik a koszorúér és az agy mikrocirkulációja, amely végezetül agyvérzést és szívinfarktust eredményez. Az átmeneti fémeket tartalmazó finom módusú részecskék emellett hidroxilgyököket generálva, oxidatív stresszhez vezetnek a makrofágokban. Így ezen oxidatív paraméterek keletkezése is fontos mércéje lehet a részecskék egészségre gyakorolt hatása nyomon követésének [Brimblecombe, 2009]. Az ultrafinom ($D < 100$ nm) frakciójú aeroszol különösen egészségkárosító hatású, miután a légzőrendszer membránjain áthatolva bejut a véráramba, vagy a szaglóidegen keresztül az agyba [Oberdöster, 2005].

Az Európai Unió Clean Air For Europe (CAFE) programjának számítása ad becslést a légszennyezés egész országra vonatkozó hatásáról, amely alapján a 2000. évben a PM_{10} hatására évente 12870 idő előtti halálozás következik be Magyarországon [Watkiss, 2005]. Az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat automata mérőhálózatának méréseiből a 2007. évre vonatkozóan 22 hazai városra végeztek számításokat [Szuhi, 2010]. Az egészségre gyakorolt hatás értékeléséhez háromfajta adatot vettek figyelembe: az expozíció-válasz függvények eredményeit, a vizsgált egészségi kimenetel gyakoriságát, valamint az expozíció mértékét. A légszennyezettségi adatokon túl a települések népesség és mortalitási adatait is figyelembe vették. Az alkalmazott függvény [Dockery, 1993] a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ légszennyezőanyag koncentráció növekedés relatív kockázatát mutatta ki a PM_{10} összhálalozásra gyakorolt krónikus hatásai között. A kapott eredmények alapján a településeken összesen 4891 idő előtti halálozás következik be évente a levegő aeroszol

szennyezettsége miatt. Debrecenben három mérőállomás (melyek a városi háttér, az ipar és a közlekedés hatásait mérik) adatait vették figyelembe. A számítások alapján évente 259 idő előtti halálozás következik be a PM₁₀ szennyezettség következtében a vizsgált városban [Szuhi, 2010].

1.5. A légköri aeroszol forrásainak azonosítására alkalmazott statisztikai modellek, mintavételi és analitikai eljárások

A források felosztására kifejlesztett modellek célja, hogy a monitoring hálózatok nagymértékű adathalmazán rekonstruálni lehessen a különböző források által kibocsátott légszennyezők (pl. az aeroszol) hatásait [Bruinen de Bruin, 2006; Hopke, 1997; Watson, 2002]. A modellek három fő csoportját különböztetjük meg. Az első csoportba a monitoring adatok kiértékelésén alapuló módszerek tartoznak. Ide pl. a szélirány és a mért komponensek közötti korrelációs vizsgálatok tartoznak, melyek segítségével beazonosíthatóak az emissziós területek [Henry, 2002]. A második csoportot az aeroszol kibocsátást, képződést, terjedést és lerakódást szimuláló szóródási modellek alkotják [Eldering, 1996; Visser, 2001]. Harmadikként pedig a receptor modellek különíthetők el, melyek alapja a receptor területek kémiai adatainak statisztikai kiértékelése. Ez esetben a kutatók feltételezik a tömeg és a kémiai összetétel megmaradását, és a tömegegyensúly analízis alkalmazásával azonosítják és osztják fel a forrásokat [Hopke, 2006]. A legtöbbet alkalmazott receptor modellek a főkomponens és a faktoranalízis (pl. principal component analysis-PCA, positive matrix factorisation-PMF, UNMIX), amelyek lehetővé teszik a receptor területen belüli forrásazonosítást korrelációs vizsgálatok segítségével.

2005-ig a modellek alkalmazásáról megjelent publikációk 46%-a a PM₁₀ és 33%-a a PM_{2,5} mérettartományra fókuszált, majd 2006-2007 között a PM₁₀ esetében a publikációk száma 29%-ra esett, míg a PM_{2,5}-nél 38%-ra nőtt. Mindebből látható, hogy a figyelem egyre inkább a finomabb mérettartomány tanulmányozására összpontosul,

ami kapcsolatba hozható azzal, hogy a finom módus meghatározó szerepet játszik az egészségügyi hatások tekintetében [Hopke, 2006; Ilacqua, 2007; Watson, 2002]. A tanulmányokhoz alkalmazott mintavételi eljárások esetében a 24 órás kis térfogatáramú ($1 \text{ m}^3/\text{ó}$) mintavevők a publikációk 31%-ában, míg a nagy térfogatáramúak ($30 \text{ m}^3/\text{ó}$) csupán azok 13%-ában jelentek meg. Új mintavételi eszközök és monitoring módszerek (pl. streaker, részecskeszámláló) használatáról a tanulmányok 50%-a számol be. A publikációk 22%-ában a használt analitikai eljárás az ionkromatográfia (IC), míg a fő- és nyomelemek meghatározására hasonló arányban (9-12%) publikálnak a következő módszerekről: induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES), induktív csatolású plazma tömeg-spektrometria (ICP-MS), részecske/proton indukált röntgenemisszió (PIXE) és röntgenfluoreszcencia (XRF).

1.6. A légköri aeroszol forrásai

A forrásanalízis során kapott eredmények összehasonlítása nehézséget okoz, mivel a szerzők különbözőképpen értelmezik vagy osztályozzák a forrásokat. Mindez visszavezethető arra, hogy a helyi körülmények (meteorológia, speciális források a régióban stb.) befolyásolják a kutató döntéseit. Ilyen problémákat okoz pl. a SO_4^{2-} forrásának értelmezése, mert az a tanulmányokban az ipari emisszió, a másodlagos aeroszol és a regionális háttérszennyezés következményeként is fel van tüntetve [Vianna, 2008]. Mindezek ellenére a forrásanalízisről megjelent publikációk összesítése alapján Vianna és munkatársai [Vianna, 2008] négy fő forrást azonosítottak mindkét frakcióban.

- A közlekedésre jellemző elsődleges elemek a C, Fe, Ba, Zn és a Cu, amelyek mellett gyakran a Br és az NO_3^- vagy ritkán a Cr és a Mn is megjelenik. A közlekedéshez kapcsolják továbbá az út porából származó talajásvány alkotó elemeket (Fe, Ca és Al) is, ha azok a fékek kopásából (Cu, Ba, Sb) [Sternbeck, 2002; Schauer, 2006] és a kenőolaj égetéséből származó elemekkel (Zn, Ca) együtt, egy faktorban jelennek meg. A

vártnak megfelelően a közlekedés legnagyobb hozzájárulása a városokban figyelhető meg.

- A forrásprofilok alapján az Al, Si, Ca és Fe közös forrása a talaj. Egyes analízisek szerint a forrás további karakterisztikus elemei a Ti, Mg és Sr. A földkéreg eredetű elemek „bulk” analíziséhez a speciális analitikai technikák (pl. PIXE, XRF vagy nedves kémiai HF:HNO₃:HClO₄ feloldás) a legalkalmasabbak.
- A Na, Cl és/vagy Mg közös forrásaként legtöbbször a tengeri sót tekintik. A Mg-ot mint nyomjelzőt elsősorban a közép- és észak-európai tanulmányokban írták le. Egyes forrásprofilok szerint a Br, K, SO₄²⁻ vagy a Sr tartalom is jellemző erre a forrásra.
- A legösszetettebb probléma a SO₄²⁻ forrásainak azonosítása. A leggyakrabban előforduló forrásösszetétel a V, Ni és SO₄²⁻. Abban az esetben, ha emellett Pb vagy Cu is megjelenik, akkor a SO₄²⁻ megjelenését regionális szennyeződés eredményének tulajdonítják. Ha azonban a V, Ni és SO₄²⁻ tartalom mellett a NO₄⁺ és Na, OC és K, vagy Zn és Pb elempárok a karakterisztikusak, a kutatók hosszú távú transzportból származónak vagy antropogén szennyeződésnek tekintik a forrást. A ritkább forrásösszetétel a SO₄²⁻, NO₃⁻ és NO₄⁺, amit másodlagos aeroszolként, regionális szennyeződésként, vagy hosszú távú transzport eredményeként értelmeznek.

Ezeken kívül számos helyspecifikus forrást azonosítottak (lásd 2. táblázat), melyek ipari emisszióhoz (cink-, rézkohászat, festékipar, kerámiaipar), valamint biomassza égetéshez kapcsolhatók.

2. táblázat. Különböző lokális források [Vianna, 2008]

Kibocsátó forrás	Nyomjelző elem
Olajtüzelésű erőművek	Cr, Ni, Cu
Biomassza égetés	K, As vagy K, C, O ₃
Rézkohászat	Cu, K, Ca vagy As, Cu, Pb, Ba, Sb
Festékipar	Cr, Ni, Mo, Cu, Co, As
Kerámiaipar	Si, Al, Fe, Li, Sc
Kohászat	Mn, Zn, Pb, Cd

2. fejezet

Alkalmazott mintavételi és analitikai módszerek

A városi aeroszol forrásainak receptor modellekkel történő azonosításához nagyszámú minta minél több komponensének ismerete szükséges. Mivel az egyes szennyező források jellemző kémiai összetételű részecskéket emittálnak, a kémiai (elemi) összetétel meghatározása mérvadó azok azonosításában. Ráadásul sok aeroszol kibocsátás és az aeroszol részecskék keletkezését befolyásoló légköri folyamat néhány óra alatt is jelentősen változik. Ezen változások nyomon követésére órás időfeloldást lehetővé tevő mintavételre van szükség. Esetenként a minél pontosabb forrás szeparáció érdekében a részecskék méretének, morfológiájának ismerete is fontos.

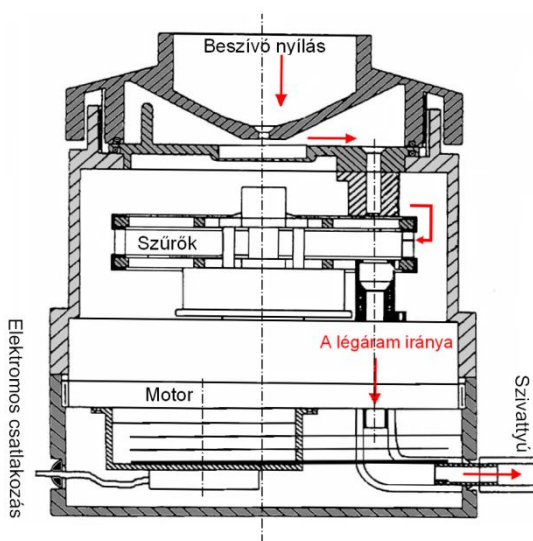
A fejezet keretében ismertettem a források gyors időbeli változásának nyomon követésére használt mintavételi eszköz, az úgynevezett „streaker” működését. Az eredményül kapott nagyszámú minta gyors analizésének elvégzésére a PIXE módszer különösen jól alkalmazható, amely szintén itt kerül bemutatásra. Tematikusan ehhez a fejezethez tartoznak értekezésemben szereplő a további vizsgálatokhoz alkalmazott mintavételi eszközök (kaszkád impaktor) és analitikai módszerek (makro-, mikro-PIXE, SEM) ismertetése is.

2.1. A légköri aeroszol mintavétel

Streaker

Az aeroszol gyors időbeli változásának vizsgálatát teszi lehetővé az ún. PIXE International „streaker” mintavevő (PIXE INTERNATIONAL CORP) (2.1.1. ábra). A berendezés az általunk beállított 2-3 óránként gyűjti az aeroszol mintát egy kör kerülete mentén durva és finom frakciót szeparálva, megadott időintervallumban (1-10 nap). A mintavevő üzembe állítását követően az 1 l/perces sebességgel szívott levegő a középső fűvőkán keresztül először egy álló impaktor felületbe ütközik, ezáltal csak az egy

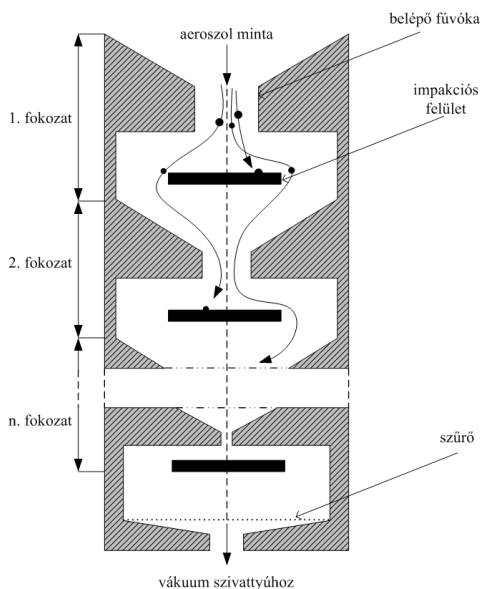
bizonyos méretnél kisebb részecskék juthatnak be a streakerbe. Általában $D_{ac}=10\ \mu\text{m}$ a felső mérethatár, amely függ a szívósebességtől. Ezt követően a léptetőmotor által a szűrőt tartalmazó 82 mm átmérőjű koronggal szinkronban mozgatott impaktorra (kapton fólia) rakódnak le a durva méretfrakciójú ($D_{ac}=2,5-10\ \mu\text{m}$) aeroszol részecskék, majd a finom módusú ($D_{ac}=2,5\ \mu\text{m}$) részecskék $0,3\ \mu\text{m}$ pórusátmérőjű Nucleopore szűrőn gyűlnek össze. Az elrendezés lehetővé teszi a részecskék méret szerinti szeparációját. Az impaktort és a szűrőt egy időzítő motor lépteti az általunk beállított 2-3 óránként egy $1 \times 7\ \text{mm}^2$ nagyságú szívó nyílás felett, melynek eredményeként egy $1 \times 7\ \text{mm}^2$ diszkrét aeroszol minták rakódnak le azok felületén. Az ily módon kapott mintákból az általunk beállított (általában 2-3 órás) időfelbontással nyerhetünk adatokat a légköri aeroszol elemi összetevőinek változásáról.



2.1. ábra A streaker sematikus felépítése [PIXE INTERNATIONAL CORP alapján].

Kaszád impaktor

Inerciális (tehetetlenségi) szeparáció révén méret szerint frakcionált mintasorozatot kaphatunk. Az alkalmazott mintavételi eszköz a kaszkád impaktor (lásd 2.2. ábra), melynek alapja a levegőben lévő részecskék aerodinamikai átmérőjük szerinti osztályozása. Az eszközben az átszivattyúzott levegő egyre nagyobb sebességgel halad keresztül egyre kisebb fűvókákon. Az egyes fokozatokon azon részecskék képesek áthaladni, amelyek átmérője kisebb a fokozat aerodinamikai paramétereitől, az adott fokozat előtti fűvóka méretétől, valamint a fűvóka és az impaktor felületének távolságától. Azok a részecskék, melyek ennek a feltételnek nem tesznek eleget, csapdába esnek a fokozathoz tartozó felületen. Az utolsó fokozaton áthaladó részecskék az utószűrőn rakódnak le. Az impaktor egyaránt alkalmas szilárd és nedves részecskék gyűjtésére. A részecskék könnyen leválaszthatóak a mintatartóról, emellett az egyes méretfrakciók súlya is mérhető.



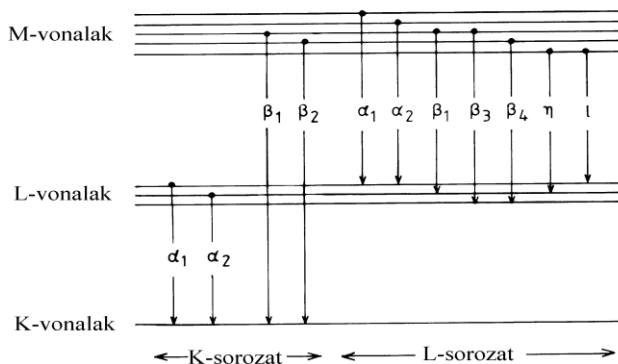
2.2. ábra Kaszkád impaktor sematikus felépítése [PIXE INTERNATIONAL CORP alapján].

2.2. A PIXE módszer elméleti alapjai

Az 1970-es évektől a kutatók által elemanalitikai célokra alkalmazott egyik eljárás a PIXE, mely az aeroszol kutatás területén igen eredményes technikának bizonyult [Johansson, 1970].

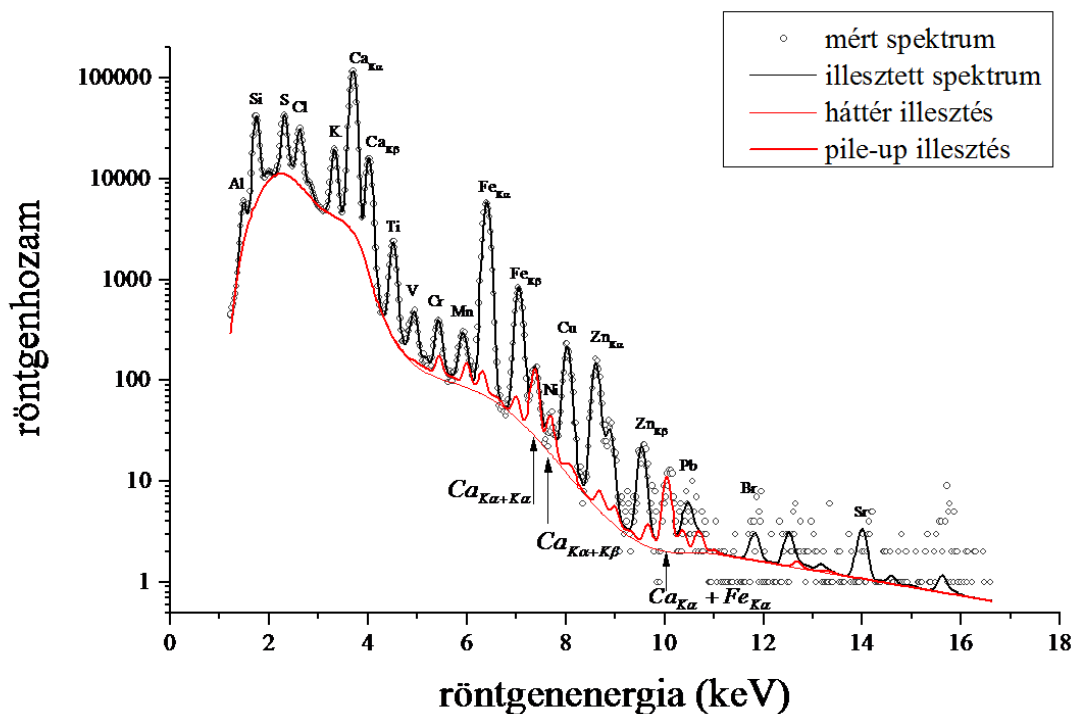
A PIXE elemanalitikai módszer során egy részecske gyorsítóból nyert töltött részecske nyalábbal (pl. proton, hélium, nehezebb ionok) besugározzuk az analizálandó mintát. A kölcsönhatások során végbemenő folyamatok egyike a röntgenemisszió. A töltött részecske az atom belső héjáról kiüt egy elektront (ionizáció), az így visszamaradó lyuk pedig betöltődik az atom egy külső héján lévő elektronjával. A két energiaállapot közötti különbség a vizsgált atomra jellemző karakterisztikus röntgensugárzás formájában emittálódik (*Moseley-törvény*⁴), vagy az energia átadódik egy külső héjon lévő elektronnak, és így az távozik az atomból (Auger-elektron). Az ionizáció egyszerre több héjon is bekövetkezhet, ezért egyetlen elemből álló minta esetén is egyszerre több, különböző energiájú röntgensugár távozik. Attól függően, hogy melyik héjon ment végbe az ionizáció, valamint melyik külső héjról töltődik be, a 2.3. ábrán látható karakterisztikus röntgensugárzásokat (K_α , K_β , L_α , L_β , L_γ ...) különböztetjük meg.

⁴ *Moseley-törvény*: $E_k = \frac{3}{4}Rhc(Z - \sigma)^2$, ahol E_k a Z rendszámú elem K röntgenvonalának energiája, R a Rydberg-állandó, c a fénysebesség és σ egy állandó szám.



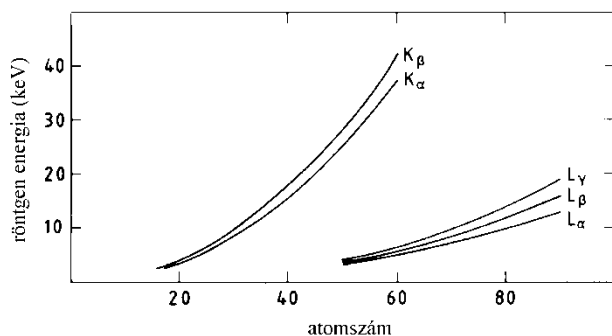
2.3. ábra. Az elektronpályákat és a főbb röntgenvonalakat bemutató sematikus ábra [Johansson, 1988].

A lítiumtól az uránig terjedő elemekre a K_α és K_β vonalak energiája a 0,1-110 keV energiatartományba, míg az L_α , L_β , L_γ vonalaké a cinktől az uránig az 1-21,5 keV energiatartományba esik. Az ilyen energiájú karakterisztikus röntgenvonalak detektálására a leggyakrabban lítium-driftelt szilícium Si(Li) detektort alkalmaznak. A Si(Li) detektor energiafeloldása az 5,9 KeV energiájú csúcs félértékszélességénél van meghatározva, általában 120-150 eV, amely lehetőséget nyújt az egymást követő elemek K vonalainak elkülönítésére (lásd 2.4. ábra).



2.4. ábra. Durva módusú aeroszol PIXE spektruma [PIXEKLMM programmal illesztve].

A 2-4 mm kristályvastagságú detektor detektálási hatásfoka energiafüggő. Az alacsony energiánál történő levágás a kis energiájú röntgensugaraknak a detektor ablakfóliájában, belépő aranyrétegében és a holtrétegben szenvedett abszorpciójának, míg a nagy energiánál a hatásfok csökkenése a nagyobb energiájú röntgensugarak Si(Li) detektorban történő gyenge abszorpciójának tulajdonítható. Abban az energiaablakban, ahol a detektálási hatásfok kismértékben függ a rendszámtól, a $11 \leq Z \leq 92$ rendszámtartományba eső elemek detektálhatók. A detektor detektálási hatásfoka a nehéz elemek K_{α} röntgenvonalaira drasztikusan lecsökken, így önkényesen a 47-nél nagyobb rendszámtartományban az L-vonalak használatosak az elemvizeléshez (lásd 2.5. ábra).



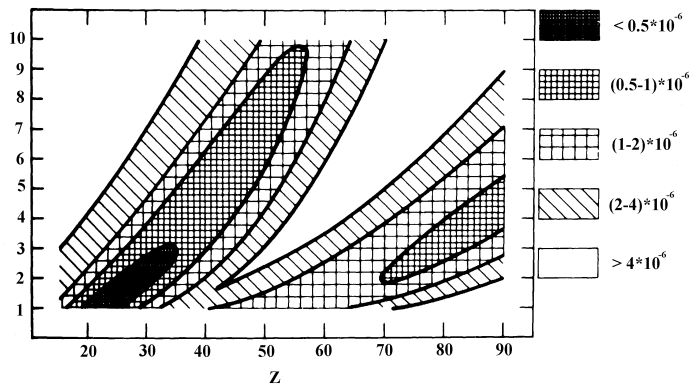
2.5. ábra Karakterisztikus röntgenenergia a rendszám függvényében [Johansson, 1988].

Az 2.4. ábrán jól látható, hogy a karakterisztikus röntgensúcsok egy folytonos háttéren ülnek, amit több fizikai folyamat együttesen okozhat. Lényeges háttérösszetevők a kis röntgenenergiáknál a protonok keltette szekunder elektronok fékezési sugárzása, míg a nagyobb röntgenenergiáknál a mintában lassuló protonok fékezési sugárzása és a magreakciókból származó γ -sugárzás Compton-szórása. A folytonos háttérhez az első folyamat járul hozzá nagymértékben. Mindez meghatározó szerepet játszik az adott elem detektálhatóságában, ugyanis a PIXE módszer esetében a *kimutathatósági határt*⁵ a következő összefüggés határozza meg [Koltay, 1992]:

$$N_Z^i \geq 3\sqrt{N_h}, \quad (2.2.1)$$

ahol N_Z^i a csúcsban lévő beütésszám, N_h a csúcsban lévő háttérimpulzusok száma. Egy csúcsnak a háttér fluktuációjánál 3-szor nagyobbnak kell lennie, hogy röntgensúcsnak tekinthető legyen. Ennek alapján ismert mátrixban, adott protonenergiára a minimálisan detektálható koncentráció a rendszám függvényében adható meg. Kimutatták, hogy vékony szerves anyagú mintában a PIXE módszer a $20 < Z < 35$ és a $75 < Z < 85$ tartományban a legérzékenyebb (lásd 2.6. ábra) [Johansson, 1988].

⁵ *Kimutathatósági határt* ki lehet fejezni abszolút módon, azaz tömegben, vagy relatív módon, azaz koncentrációban, $\mu\text{g/g}$ -ban vagy ppm-ben (10^{-6} g/g).



2.6. ábra Minimálisan detektálható koncentrációk g/g-ban a rendszám és a proton energia (MeV-ben) függvényében egy vékony szerves minta esetében [Johansson, 1988].

Általában a legkedvezőbb érzékenység kisenergiájú protonbesugárzás (2-4 MeV) esetében érhető el, melynek előállításához elegendő egy kisenergiájú (pl. Van de Graaff típusú) gyorsító. A PIXE technika relatív érzékenysége 10^{-6} - 10^{-7} g/g, a minimálisan detektálható anyagmennyiség – a minta jellegétől függően – 10^{-9} - 10^{-12} g, a detektálás hibája pedig 5-10%.

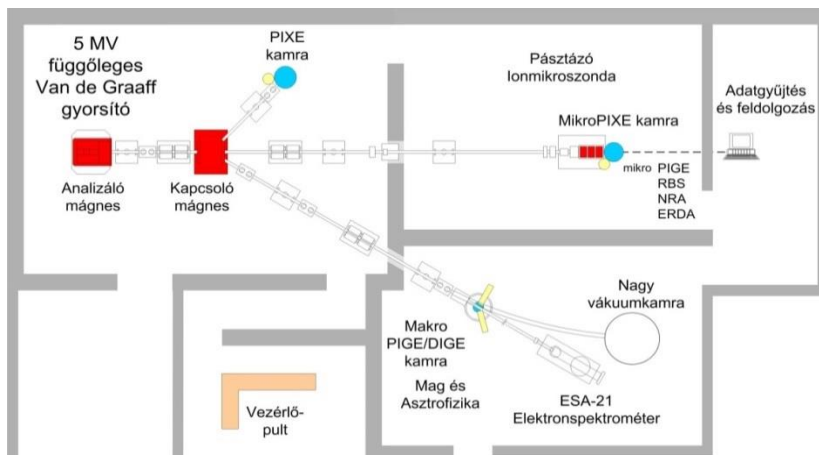
Rendkívül jó érzékenységet lehet elérni a nyalábméret mikronos méretűre csökkentésével, mely esetben mikro-PIXE technikáról beszélünk. A fentebb leírt tulajdonságok itt is igazak kiegészítve azzal, hogy a minimálisan detektálható anyagmennyiség elérheti a 10^{-15} - 10^{-16} g-ot a mikrométeres nyalábnak köszönhetően. A gyorsítóból kilépő nyaláb tárgyréseken keresztül jut a rendszerbe, majd a tárgyrés kicsinyített képét egy két, három vagy négy kvadrupólból álló mágneses lencserendszer leképezi az analizálandó minta felületére, ezáltal akár $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ laterális feloldást elérve. Mindez lehetővé teszi az elemi összetétel meghatározását mikroszkópikus méretű mintákban (pl. sejtek) vagy nagyobb minták kisebb részleteiben. A mikro-PIXE módszer voltaképpen az elektron mikroszkópia megfelelője. A protonok előnye az elektrongerjesztéssel szemben, hogy jóval kevesebb fékezési sugárzást váltanak ki a mintából, így a háttér kisebb, ami pedig kisebb kimutathatósági határt eredményez.

Azonban az elektron optikai minősége jobb, mint a röntgenképe, ugyanis a karakterisztikus röntgensugárzásra vonatkozó kölcsönhatási térfogat nagyobb, mint a szekunder elektron emisszió esetében. Ennek következtében az aeroszol részecskék morfológiai vizsgálatához pásztázó elektronmikroszkópot alkalmaztunk.

2.3. A PIXE nukleáris analitikai technika alkalmazása az MTA Atommagkutató Intézetében

Az MTA Atommagkutató Intézet (MTA Atomki) Ionnyaláb-alkalmazások Laboratóriumában zajló környezeti-, orvosi- és régészeti minták analíziséhez háromféle PIXE-mérőrendszert alkalmazunk: makro-PIXE, mikro-PIXE és kihozott nyalábos PIXE rendszert. Ezek a mérőhelyek az MTA Atomki 5 MV-os Van de Graaff típusú gyorsítójának valamely nyalábsatornájára vannak telepítve. A kutatásomban szereplő aeroszol minták „*bulk*” analízisé⁶ rendszerint a gyorsító baloldali, 45°-os nyalábsatornájára installált makro-PIXE mérőkamrában végeztük. A nem azonosított forrásokat vagy epizódokat tovább vizsgálatuk. Ekkor a részecskék egyenkénti analízisére koncentráltunk, ami a gyorsító 0°-os nyalábsatornájára telepített mikro-PIXE mérőkamrában történt.

⁶ „*bulk*” analízis = tömbi analízis



2.7. ábra A Van de Graaff gyorsítóra alapozott mérőrendszerek [szerkesztette: Dr. Rajta István].

2.3.1. A „bulk” analízisnél alkalmazott makro-PIXE mérőrendszer

A minták „bulk” analíziséhez alkalmazott makro-PIXE mérőrendszert Borbélyné Dr. Kiss Ildikó vezetésével fejlesztették ki az 1980-as években [Borbély-Kiss, 1997, 1999]. A PIXE mérőrendszer három fő részből tevődik össze: a kollimátor rendszer, az analizáló kamra a mintatartóval és a detektorral, valamint a Faradaykalitka.

A kollimátor rendszer

A nyaláb először egy egymásra merőleges réspáron és egy $0,51 \mu\text{m}$ vastag nikkal szórófolián halad keresztül, amely az egyenletes intenzitás eloszlásért felelős. Ezt követően lép be a kollimátor rendszerbe, melynek a feladata kettős. Egyrészt a nyaláb vezetéséért felelős, másrészt a kollimátor elektródákra adott pozitív és negatív feszültségekkel megszüntethető a blendék élein keletkezett szekunder elektronok és szórt protonok árammérést zavaró hatása. A mérendő aeroszol mintától függően a kollimátorblendék alakja kör vagy téglalap. A kör alakú blendék átmérője 4 és 8 mm,

míg téglalap alakú blendék keresztmetszete $1,5 \times 7$ mm. Az alacsonyabb gamma háttér érdekében az alkalmazott blendék anyaga grafit vagy tantál.

A PIXE kamra

Az alumíniumból készült analizáló kamrába a belépő nyaláb a teljes nyalábkeresztmetszeten egyenletes intenzitás-eloszlást mutat. A kamrában pontos és gyors sorozatanalízisek (6-72 minta) végezhetőek anélkül, hogy vákuumát meg kellene szüntetni. A kamra részei: mintatartó, Si(Li) detektor, elektronforrás és szupresszor. A mintatartó helyzete olyan, hogy szükség esetén – pl. amennyiben nagy intenzitású, kis röntgenvonalakat szeretnénk kiszűrni – abszorbens fólia rakható a minta és a detektor közé. A röntgenenergia detektálására Be ablakú (az ablak vastagsága $25 \mu\text{m}$), 30 mm^2 területű, Canberra típusú Super Si(Li) detektort (model szám: SSL 30150) alkalmazunk, melynek feloldása a Mn K_{α} 5,895 keV-os röntgenvonalára 150 eV [Canberra, 2005]. A detektor a nyaláb irányára 135° -os szögben van elhelyezve, ugyanis ez kedvező a szekunder elektronok háttérnövelő hatásának csökkentésére. A mintáról visszaszóró protonok kedvezőtlen hatásai – úgy mint a detektor holtidejének növelése, a detektor károsodása, majd élettidejének csökkenése – miatt egy $24 \mu\text{m}$ vastag Mylar-fólia található a detektor előtt. A fólia miatt a kis energiájú röntgenvonalak elnyelődnek, tehát az Al-nál kisebb rendszámú elemek nem detektálhatóak. A kamra további jellemzője, hogy a szigetelő minták (aeroszol) újra és újra feltöltődnek, ami szintén háttérnövekedést indukál. Ennek kiküszöbölésére elektronforrást alkalmazunk.

A Faraday-kalitka (árammérés)

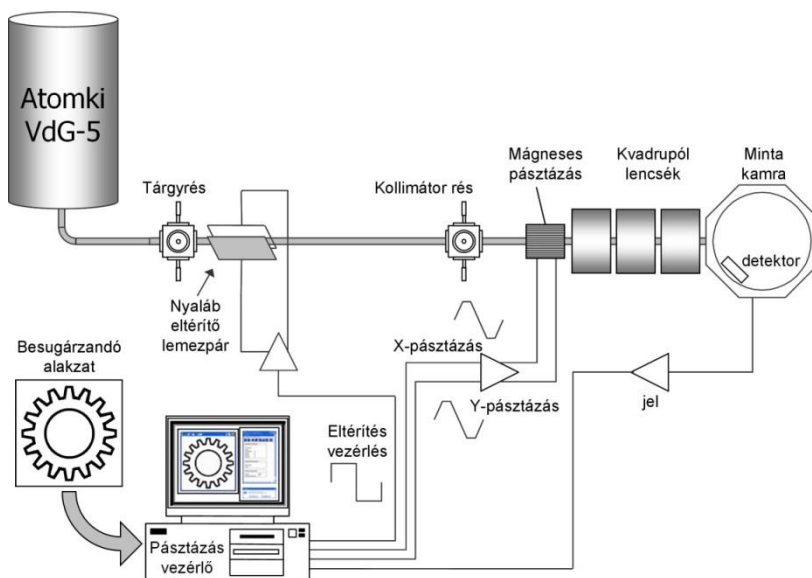
A mérőrendszerben a mintára eső nyaláb pontos árammérése és a bombázó részecskék számának meghatározása a Faraday-kalitka segítségével lehetséges. Az általunk használt egész kamra el van szigetelve a nyalábcsatornától, így a kamra alkalmas a mintát érő protonáram integrált mérésére. A mi esetünkben maga a kamra tölti be a Faraday-kalitka szerepét, ami lehetővé teszi a pontos árammérést vastag

mintákon is. A valódi áram méréséhez meg kell akadályozni, hogy a protonbombázás hatására a mintából kilépő szekunder elektronok által okozott zavaró hatás megjelenjen. Ennek elkerülésére helyeztek a minta közelébe negatív potenciálú szupresszor elektródákat, amelyek visszafordítják az elektronokat az eredeti forrásukba.

Makro-PIXE méréseink során 2 MeV-os protonokból álló – a mintavételi eszköz paramétereitől függően különböző méretű – nyalábot alkalmaztunk, a nyalábáram áramerőssége $\sim 30\text{-}50$ nA volt. A mintákról felvett spektrumokat 30-40 μC ösztöltés eléréséig gyűjtöttük, ami nyalábáramtól függően 15-30 percig tartott.

2.3.2. Az egyediszemcse-analízishez alkalmazott ionmikroszkonda mérőrendszer

A 2.8. ábrán az 1995 óta üzemelő oxford típusú pásztázó proton mikroszkonda sematikus rajza látható [Rajta, 1996].



2.8. ábra Az ionmikroszkonda sematikus felépítése [szerkesztette: Dr. Rajta István].

A megfelelő nyalábátmérő eléréséhez a Van de Graaff gyorsítóból kilépő protonnyaláb egy nyalábformáló rendszeren (egy tárgyrés, egy kollimátor rész, illetve a

fókuszálást végző kvadrupol lencsék) keresztül jut a mérőkamrába. A nyalábfolt mérete tipikusan $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}$, de $0,8 \times 0,8 \mu\text{m}$ nyalábfolt is előállítható kis áramok esetében. Kutatásomban a minták pozicionálását egy VG gyártmányú, HPT típusú, 5 tengelyű goniométerrel végeztük, a mozgatás pontossága a három egymásra merőleges translációs tengely mentén $2,5 \mu\text{m}$ volt. A kamrában az áramerősség széles határok között változtatható. Kis áramú technikák esetében (pl. *STIM*⁷) $\sim 10^{-5}$ pA, míg nagyáramú analitikai módszereknél (*PIXE*, *RBS*⁸, *PIGE*⁹) 10-1000 pA áramerősség alkalmazható. A mintára eső protonok töltésmennyiségének mérését vékony minták esetében egy, a minta mögött elhelyezett (grafitból készült) Faraday-kalitikával oldottuk meg. Ugyanerre a célra a vastag mintáknál szokásosan a nyaláb felőli oldalon elhelyezett nyalábmegszakítót (choppert) alkalmazunk [Bartha, 2000]. A mintából kilépő röntgensugarakat két 30 mm^2 felületű, a nyaláb irányához képest 135° -os szögben elhelyezett, Gresham Scientific Instruments által gyártott [Gresham] röntgendetektor észleli. Az alacsony és közepes energiájú röntgensugárzást (0,2-9 keV) az ultravékony ablakos detektor (modell szám: SIRIUS 30/SUTW/PIXE; ablak típus: UTW-AP3.3), míg a közepes és nagy energiájú röntgenvonalakat a Be ablakos detektor (modell szám: SIRIUS 30/Be/PIXE; ablak típus: 12μ Dura Be) észleli [Uzonyi, 2001]. Méréseink során a detektorok feloldása a Mn K_α vonalára 136 eV volt. A zavaró hatások (szekunder elektronok, visszaszórt protonok) elkerülésére egy permanens mágneszt helyeztünk az ultravékony ablakos detektor elé. A két detektor együttes használatával lehetővé vált a széntől az uránig a minták kvantitatív elemanalízise.

⁷ *STIM*: az angol „Scanning Transmission Ion Microscopy” elnevezés rövidítése

⁸ *RBS*: az angol „Rutherford Backscattering Spectrometry” elnevezés rövidítése

⁹ *PIGE*: az angol Particle Induced Gamma-ray Emission elnevezés rövidítése

2.4. A PIXE módszer által kapott röntgenspektrumok kiértékelése

A kutatások során számos PIXE-spektrum kiértékelő programot fejlesztettek ki, úgy mint: PIXAN [Clayton, 1987], GUPIX [Campbell, 2011], GEOPIXE [Pallon, 2009], PIXEKLIM-TPI [Uzonyi, 2005]. Kutatásom során a spektrumok kiértékeléséhez a dr. Szabó Gyula által 1993-ban kifejlesztett PIXEKLIM program legutóbbi, 9.0 verzióját alkalmaztam [Szabó, 1993 és 2009]. A szoftver segítségével hajtottam végre a spektrumillesztést, valamint a K-, L-, M-vonalakra az ionizációs-, az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszetek és az abszolút koncentrációk kiszámítását. A program figyelembe veszi a jelfeldolgozó rendszer *holtidejét*¹⁰, a *pile-up*¹¹ és az *escape*¹² hatásokat. A koncentráció meghatározás formalizmusát a minta vastagsága szabja meg. Abban az esetben, ha a minta vékony, egyenletes és homogén, a mátrixhatások elhanyagolhatóak. Következésképp az E_b energiájú bombázórészecske energiavesztése és az l elem gerjesztésekor az m-vonalú röntgensugárzás abszorpciója (önabszorpció) elhanyagolható. Vékony minta esetén – pl. aeroszol – a csúcs alatti területet, vagyis az l-dik elem m-dik vonalának röntgenhozamát a következő közelítés adja meg [Szabó, 1993],

$$Y_{lm} = N_p \Omega C_l \frac{N_{Av}}{M_l} \epsilon E_{lm} T E_{lm} \frac{\sigma_{lm} E_b}{\cos \alpha} F dx, \quad (2.4.1)$$

ahol N_p a protonok száma, Ω a detektor térszöge, C_l és M_l az l-dik elem koncentrációja és atomi tömege, N_{Av} az Avogadro-szám, E_{lm} az l-dik elem m-dik vonalának energiája,

¹⁰ A *holtidő*, a detektorban lejátszódó folyamatokhoz, továbbá a keletkezett elektromos impulzusok feldolgozásához szükséges idő.

¹¹ *Pile-up* csúcs alakul ki, ha két röntgenfoton olyan rövid időintervallumon belül érkezik a detektorba, hogy az elektronika nem képes azt feldolgozni. Ekkor a spektrumban megjelenő pile-up csúcs energiája a két foton energiájának az összegével egyezik meg.

¹² *Escape* effektus: a detektorban végbemenő fotoelektromos hatás következményeként a K röntgensugárzás megszökése. Az escape csúcsok az eredeti fotonenergianál a Si K energiájával kisebb energián jelennek meg a spektrumban.

$\varepsilon(E_{lm})$ a detektor hatásfoka, $T(E_{lm})$ a minta és a detektor közötti abszorbens transzmissziója, $\sigma_{lm}(E_b)$ a röntgenkeltési hatáskeresztmetszet E_b bombázó energiánál, α a minta normálisa és a nyaláb által bezárt szög, Fdx a minta vastagsága g/cm^2 -ben. Bevezetve a röntgenkeltési hatáskeresztmetszet definíció szerinti jelölését:

$$W_{lm} = \varepsilon E_{lm} T E_{lm} \frac{\sigma_{lm} E_b}{\cos \alpha}, \quad (2.4.2)$$

így az (1) kifejezés a következőképpen alakul:

$$Y_{lm} = N_p \Omega C_l \frac{N_{Av}}{M_l} W_{lm} Fdx. \quad (2.4.3)$$

Így a spektrumillesztést követően a mintában az l -dik elem abszolút koncentrációja g/cm^2 -ben megadható:

$$C_l Fdx = \frac{Y_l M_l}{N_p N_{Av} \Omega W_l} W_{lm}, \quad (2.4.4)$$

illetve ppm-ben ($10^{-6}g/g$) megadva:

$$C_l = \frac{Y_l M_l}{N_p N_{Av} \Omega W_l} W_{lm}. \quad (2.4.5)$$

Ez utóbbi képlet alapján megállapítható, hogy a PIXE technika során a röntgenkeltési hatáskeresztmetszet és a mérési geometria ismeretében a mintára eső proton töltésmennyiségét és a röntgenhozamokat kell mérni.

2.5 Az egyediszemcse-analízishez alkalmazott pásztázó elektronmikroszkóp mérőrendszer

Egyes aeroszol mintákon a PIXE mérést követően morfológiai és elemanalitikai vizsgálatokat végeztünk a Debreceni Egyetem Fizikai Intézet és az MTA Atomki közös laboratóriumában található HITACHI S-4300 CFE-típusú pásztázó elektronmikroszkóppal. Az előbb említett technikával a streaker kapton fóliájára

lerakódó durva módusú minták (pl. érdekes emissziós epizód) aeroszol szemcséit vizsgáltuk. A Nuclepore szűrőre gyűjtött finom módusú minták esetében morfológiai vizsgálatokat nem tudtunk végezni, miután az aeroszol szemcsék nem különültek el egymástól. A szűrők elektromos töltődését elkerülendő arany réteget párologtattunk a mintákra. A vizsgálatok során másodlagos (SE) és visszaszórt elektron (BSE1) üzemmódban használtuk az elektronmikroszkópot. A pásztázott területtől függően a gyorsító feszültség 15-25 kV között változott.

3. fejezet

Alkalmazott statisztikai módszerek

Az aeroszol kutatásban a források azonosításához elegendően nagy mintaszám esetén vizsgálható az elemek közötti korreláció, ugyanis az erős korrelációt mutató elemek nagy valószínűséggel ugyanazon forrásból erednek. Ahhoz, hogy a kutatók pontosabb képet kapjanak a forrásokat illetően, összetettebb statisztikai módszereket (pl. főkomponens-elemzés, faktoranalízis) használó modelleket fejlesztettek ki, amint azt az 1.5 fejezetben részleteztem. Ezek segítségével meghatározhatóak a forrásprofilok, valamint kiszámítható az egyes források járuléka. A nem azonosított forrásokat vagy epizódokat – amelyeket ki kellett venni az analízisből – egyediszemcse-analízissel próbáltuk tovább pontosítani. Ehhez nagyszámú (több száz) részecske összetételét mértük meg, és azok csoportosítására a hierarchikus klaszteranalízis bizonyult a legjobb módszernek.

3.1. Pozitív Mátrix Faktorizáció (PMF)

Dolgozatomban az EPA (Environmental Protection Agency, US) pozitív mátrix faktorizációs (PMF) modell 3.0-ás verzióját használtam a légköri aeroszol forrásainak jellemzésére [Norris, 2008]. A PMF modell egyike az EPA által kifejlesztett modelleknek, melynek célja a levegő összetételének tanulmányozása és a légszennyezést okozó források azonosítása. A receptormodellek matematikai eljárás segítségével számszerűsítik egy forrás járulékát az adott forrás összetétele vagy a forrás „ujjlenyomata” alapján. A minta összetételét megfelelő fizikai/kémiai analitikai módszerekkel határozzák meg. Az adatbázisnak tartalmaznia kell az egyes forrásokra jellemző nyomjelző összetevőket ahhoz, hogy szét lehessen választani a forrásokat, és megadni azok járulékait.

A PMF egy többváltozós faktoranalízis, mely képes egy kizárólag pozitív elemeket tartalmazó mátrixot, két – szintén kizárólag pozitív elemű mátrix – szorzataként előállítani. A környezeti modellek esetében a kiindulási mátrix a mérések adatait (egy $i \times j$ dimenziós X adatmátrix, amelyben i a minták száma, j pedig a mért elemi/kémiai összetevőket jelenti), míg a számított mátrixok a faktorok profiljait és az egyes faktorokban megjelenő koncentrációkat tartalmazzák, így teremtve lehetőséget a források azonosítására és leírására [Paatero, 1994; Paatero 1997]. A modell alapját a mérési értékeknek a következő lineáris közelítése jelenti:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}, \quad (3.1.1)$$

ahol x_{ij} , az i -edik mintában a j -edik elem mért koncentrációja;

p , a faktorok száma;

g_{ik} , a i -edik forrás járuléka a k -adik minta összkoncentrációjához;

f_{kj} , az k -adik elem j -edik forrásból származó koncentrációja;

e_{ij} , a maradvány.

Ez a közelítés a probléma megoldásakor a negatív forrás-hozzájárulásokat automatikusan kizárja. A továbbiakban a fenti egyenletrendszer megoldása – a mért érték hibájával súlyozott – globális minimumkereséssel történik,

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2, \quad (3.1.2)$$

ahol u_{ij} , a mért érték hibája és Q a célfüggvény. A modell lehetőséget nyújt a hibák többretű kezelésére: egyrészt megadható a mérés konkrét hibája, másrészt lehetőség van a detektálási határ figyelembevételére a megoldás során.

A program alkalmazása előtt szükség van a mérési adatok előzetes ellenőrzésére és az esetleges mérési hibák kiszűrésére. Ezen feladatra a PMF modell három lehetőséget ajánl:

1. A koncentrációk és bizonytalanságaik vizsgálata

A PMF modell képes meghatározni – valamennyi méréshez egyedileg – a jel/zaj arányt (S/N),

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}}, \quad (3.1.3)$$

mely megadja, hogy a mért érték valódi jel, vagy csak a háttérzaj fluktuációjából származik. A kapott érték alapján a jeleket három csoportba osztja [Paatero, 2003]: a jel nem más, mint zaj, ha $S/N < 0,2$; a jel gyenge, ha $2 > S/N > 0,2$; és a mért érték szignifikáns, ha $S/N > 2$. Ez alapján az egyedi értékeket súlyozni lehet, vagy ki is lehet zárni a tényleges faktorizációból.

2. A koncentrációk szóródási diagramjai

Amennyiben két elemkoncentráció szóródási diagramján korreláció mutatkozik, feltételezhetően ugyanabból a forrásból származnak. Ennek tükröződnie kell a PMF modell által szolgáltatott eredményben is, tehát ez egy gyorsesztként szolgálhat az előállított modell jóságának tekintetében.

3. A koncentrációk idősorai

Az elemkoncentrációk idősorainak elemzése lehetőséget teremt a változások mintázatának felismerésére és az esetleges kiugróan eltérő adatok – származzanak azok akár mérési hibából, akár a mérés során bekövetkezett külső eseményből – kiszűrésére. A görbék időbeli lefutásának hasonlósága szintén jelezheti a közös forrást.

Az előfeldolgozási műveletek után van lehetőség a mátrix faktorizáció konkrét végrehajtására. Futtatás során a minimumkeresési eljárást célszerű többször végrehajtani – az analízist többször lefuttatni – hiszen a fázistér különböző pontjaiból indított tajektóriák akár divergenciát is mutathatnak. Az analízis során kizárólag a globális minimumhoz konvergáló megoldásokat lehet figyelembe venni. A kapott Q-érték nem más, mint a „goodness-of-fit” paraméter, mely megadja az analízis jóságát.

A PMF modell futtatásából származó legfontosabb eredmény a profilok és a hozzájuk tartozó eloszlások azonosítása. A program minden forráshoz két grafikont generál, melyek egyrészt megjelenítik a faktor összetevőit, másrészt az összetevők hozzájárulását a faktorokhoz. A megoldás ellenőrzésére rendelkezésre áll (1) a residuál-analízis, melyből meghatározható, hogy milyen minőségben közelítette a választott megoldás a koncentrációkat –; (2) szóródási diagram a becsült és számított koncentrációk között, mely nem elégséges korreláció esetén útmutatást nyújt az összetevők statisztikus súlyának csökkentésére, vagy akár kihagyására az analízisből; valamint (3) a becsült/számított koncentrációk idődiagramjai, melyek szintén téves adatok kiszűrésére szolgálnak. A kapott források/hozzájárulások elemzéséhez a program számos utat kínál:

1. Az összesített eloszlás grafikon lehetőséget kínál az adatok eloszlásának áttekintésére évi, évszakos, illetve napi felbontásban. Az ábrákon, az elemzést segítő, az interkvantilis (25-75%-os) tartomány, az eloszlás (5 és 95%-os percentilis), valamint a medián külön fel van tüntetve.
2. A G-fázistér grafikonok lehetőséget kínálnak annak eldöntésére, hogy a kapott faktorok valóban függetlenek-e egymástól. Amennyiben a fázistér pontjai kitöltik a teljes diagramterületet, a G-fázistér nagy biztonsággal a faktorok függetlenségére utal. Ellenben ha egy tércikkelyre koncentrálnak, és a szóródási diagramra nem realiztikus élek rajzolhatók be – melyek megfelelnek a koordinátatengelyek elforgatott helyzetének – nincs biztosítva a faktorok függetlensége. A PMF program

az adatok utófeldolgozása útján (és mivel a pozitív mátrix faktorizáció lineáris transzformáció) lehetővé teszi forgatási transzformáció alkalmazását és a függetlenség biztosítását.

3. A tortadiagramok részletesen, mérési adatról mérési adatra, bemutatják az elemek százalékos hozzájárulását a különböző faktorokhoz.

A PMF modell kritikus pontja a megoldás hibájának kezelése. A program erre a célra a bootstrap-eljárást alkalmazza. Ennek keretében mintákat generál az adott kezdőértékként kapott mért értékek és hibáinak ismeretében, majd a PMF modell által generált megoldást alkalmazza a mintasokaságra. A bootstrap-eljárásból származó hibák adják meg az eredeti adatokra vonatkoztatott hibák értékeit.

3.2. Klaszterelemzés

Az eljárás alapvető célja az elemzésbe bevont változók alapján a megfigyelési egységek viszonylag homogén csoportokba történő rendezése. A folyamat sikeres, ha az egységek hasonlítanak csoporttársaikhoz, de más csoport elemeitől különböznek. Mivel a kutatóknak általában óriási mintaszámból kell következtetéseket levonni, így pl. a megfelelő adatcsökkentésre a klaszterelemzés rendkívül alkalmas. A klaszterelemzés a faktorelemzéstől abban különbözik, hogy nem a változók, hanem a megfigyelési egységek számát kívánja redukálni, ugyanakkor alkalmas a változók számának csökkentésére is. A folyamat alapvető feladata azon változók megtalálása, melyek a csoportok közötti eltéréseket okozzák. Ennek következményeképpen a kutatók a faktorelemzés során létrejött változók segítségével végzik a klaszterelemzést. A torz eredmények elkerülése végett a feltételek vizsgálata elsődleges az elemzés elvégzése előtt:

1. Azon kiugró adatok feltérképezése, amelyek nem jellemzőek az alapsokaságra, vagy olyan, a mintában előforduló egyedek beazonosítása, melyek alul-

reprezentálják a csoport nagyságát. A torzítás elkerülése egyszerű láncmódszerrel megoldható.

2. Az eltérő skálák kezelése, ami standardizálás alkalmazásával oldható meg. Mindez történhet változók alapján, mikor minden egyes változó értékét standard értékévé (Z) transzformáljuk, úgy hogy az átlagot kivonjuk minden egyes értékből, majd a különbséget osztjuk a szórással (S_x):

$$Z_i = \frac{X_i - \bar{X}}{S_x} \quad (3.2.1)$$

Az így kapott változókat könnyebb összehasonlítani, hiszen mindegyik átlaga 0, szórása 1, a pozitív értékek átlag feletti, míg a negatívak átlag alattiak. Azonban ha a változók egymáshoz képesti relatív fontossága a lényeg, akkor esetek szerint érdemes standardizálni.

3. A korreláció vizsgálata a változók között. Az egymással erősen korreláló (0,9 feletti) változók nagyobb hangsúlyt kapnak az eredményekben, ami torzításhoz vezet. Ennek elkerülése végett célszerű az egyik változót kizárni.

A klaszterelemzés során szükség van olyan mérőszámra, mellyel a hasonlóság és a különbözőség számszerűsíthető. A legegyszerűbb, ha a megfigyelési egységeket páronként hasonlítjuk össze. Metrikus skála esetén két megfigyelési egység akkor hasonló, ha a köztük lévő távolság kicsi és azonos, vagy ha távolságuk nulla. A leggyakrabban használt távolságmértékek az ún. Minkowski-metrikák (vagy L-normák), amelyek a következő szerint értendők:

$$d_{k,l} = \left[\sum_{j=1}^J |X_{kj} - X_{lj}|^r \right]^{\frac{1}{r}}, \quad (3.2.2)$$

ahol $d_{k,l}$: a k és l megfigyelési egység közti távolság,

X_{kj}, X_{lj} : j változó értéke k és l megfigyelési egységek szerint ($j=1,2,\dots,j$),

$r \geq 1$: a Minkowski-konstans.

Ha r helyére eltérő pozitív konstansokat írunk, a távolságmértékek különbözőek lesznek. Amennyiben $r=1$, City Block metrikáról (L_1 -norma), $r=2$ esetén pedig euklideszi távolságról van szó (L_2 -norma). Az, hogy melyik távolságmértéket alkalmazzuk, hatással van a megfigyelési egységek hasonlósági sorrendjére. A leggyakrabban használt a négyzetes euklideszi távolság, mely esetében a négyzetre emelés miatt a nagyobb távolságok még súlyosabbakká válnak. A távolsági mérőszámok mellett számíthatóak hasonlósági mátrixok is. A két típus közötti különbség értelmében a távolságmérték akkor alkalmazható, ha a két egység közötti abszolút távolság az érdekes. Ezzel szemben a hasonlóságmérték akkor alkalmazható, ha a profilok hasonlósága hangsúlyos, függetlenül attól, milyen távol vannak egymástól. A klaszteralgoritmus kiindulópontját a hasonlóság és távolságmátrixok adják. Az eljárások lehetnek hierarchikusak (faszerűek) és nem hierarchikusak (K-közép) [Sajtos, 2007].

3.2.1. A hierarchikus klaszteranalízis

A hierarchikus módszerek lehetnek felosztó, illetve összevonó típusúak [Malhotra, 2002]. Az első esetben minden egyes elem egyetlen klasztert alkot, majd az eljárás során addig osztjuk őket, míg minden elem külön klaszterbe nem tartozik. Az összevonáson alapuló elemzés, amely az előző fordítottja, a leggyakrabban alkalmazott klaszterelemzés. Ezen belül megkülönböztetjük a lánc (egyszerű, teljes, átlagos lánc), a variancia (ward) és a centroidmódszereket:

1. *Az egyszerű láncmódszer* a legkisebb távolság elvén alapul. A két klaszter közötti távolságot mindig a két legközelebbi pont távolsága határozza meg.
2. *A teljes láncmódszer* a legtávolabbi szomszéd elvén működik.

3. Az *átlagos láncmódszer* az összes megfigyelési egység páronkénti távolságának átlagát definiálja.
4. A *Ward-féle módszer* gyakori varianciamódszer. Az eljárás alapja, hogy minden egyes klaszterre kiszámolják az összes változó átlagát, majd minden megfigyelési egységre kiszámítják a négyzetes euklideszi távolságot. Ezután a távolságokat összegzik minden egyes megfigyelési egységre. Minden lépésnél azt a két klasztert vonják össze, amelyeknél a klaszteren belüli szórásnégyzet növekedése a legkisebb.
5. A *centroidmódszernél* a két klaszter közötti távolság a centroidjuk (összes változó átlaga) közötti távolság. A centroidokat minden lépésnél újraszámolják a kutatók.

4. fejezet

Debrecen városi aeroszol forrásai

Az Egészségügyi Világ Szervezet (WHO) adatai szerint a városi lakosság gyakran van kitéve oly mértékű aeroszol terhelésnek, amely meghaladja az általa ajánlott határértéket [WHO, 2005]. Európában az elsődleges PM₁₀ kibocsátás 14%-kal, míg a PM_{2,5} 16%-kal csökkent 2002 és 2011 között. Mindennek ellenére ebben az időszakban a városi lakosság 22-44%-a volt kitéve a PM₁₀ napi határértékét túllépő terhelésnek. Magyarországon a PM₁₀ és egyéb légszennyezők koncentrációinak óránkénti monitorozását a Környezetvédelmi és Természetvédelmi Felügyelőségek regionálisan végzik. Azonban ezek az adatok tájékoztatási jellegűek, és nem szolgáltatnak információt a forrásokat illetően, melyek meghatározásához elengedhetetlen az adott területen az aeroszol részecskék kémiai összetételének és méret szerinti eloszlásának ismerete.

Magyarország második legnagyobb városa Debrecen, a Tiszántúl gazdasági és közlekedési központja. A város éghajlata európai átmeneti típusú, melyben az óceáni, a kontinentális és a mediterrán éghajlati típusok hatása is érvényesül. A várost É-D irányban szeli ketté a futóhomok és löszös talajtípusok közötti határvonal. Mindezen körülmények együttesen befolyásolják a város légszennyezettségének alakulását. A Clean Air for Europe (CAFE, Tiszta Levegőt Európának) program felmérései alapján Debrecen veszélyeztetett területnek minősül aeroszol terhelés tekintetében [Amann, 2005]. Az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat adatai alapján 1998 óta a Debrecenben mért PM₁₀ koncentrációja eddig egy év kivételével minden évben 35-nél többször lépte át a napi 50 µg/m³-es határértéket [OLM, 2011]. A városban – a helyben található ipari, közlekedési, mezőgazdasági és lakossági kibocsátókon kívül – számításba kell vennünk a távoli területeken végbemenő természetes emissziókat (szaharai por, vulkánkitörés stb.) is, amelyek hozzáadódhatnak

a város légköri aeroszol szennyezettséghez. Debrecen légkörében 1991 óta több mint 50-szer észleltek szaharai epizódot [Borbély-Kiss, 2004; Koltay, 2006], amelyet a karakterisztikus elemarányok megváltozása jellemzett.

A kibocsátó források, a receptor területek, valamint a rendkívüli emissziós epizódok feltérképezésére lehetőség van, ha nyomon követjük az aeroszol koncentráció és a meteorológiai paraméterek gyors időbeli változását. Ebben a fejezetben bemutatom Debrecen légköri aeroszol forrásainak időbeli alakulását, napi és szezonális változásait.

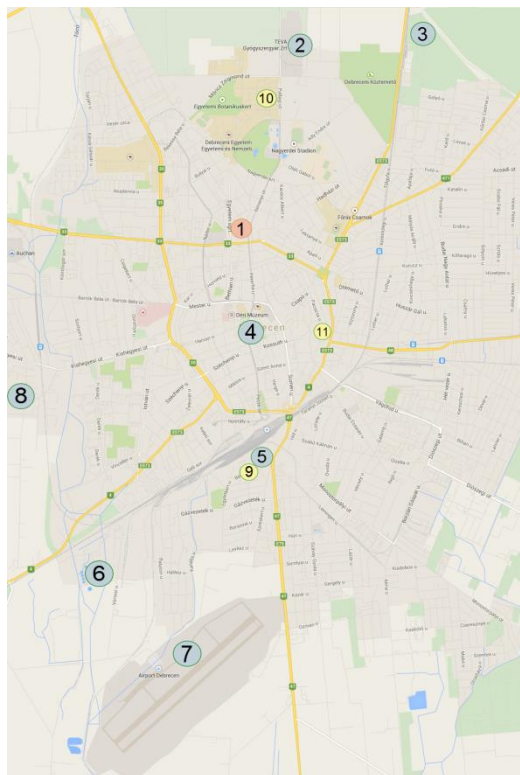
4.1. Debrecen városi aeroszol részecskék mintavétele és vizsgálata

Az MTA Atomki Ionnyaláb-alkalmazások Laboratóriumában több mint 20 éve zajló légköri aeroszol vizsgálatok 2007 októbere óta intenzív kampányokkal bővültek egy folyamatos mintavevővel, amely nagy időbeli feloldással a források pontosabb azonosítását segíti [Kertész, 2009]. Ezzel az eszközzel lehetővé vált a debreceni városi aeroszol koncentrációjában és elemösszetételében bekövetkezett gyors változások vizsgálata. A mintavételezést minden évszakban elvégeztük. Párhuzamosan megfigyeltük a meteorológiai paraméterek (szélirány, szélesség) alakulását is. Általában a megfigyeléseinkhez napos, magas légnyomású, csapadékmentes időszakokat választottunk. A mintavétel az MTA Atomki udvarán, városi háttérterületnek minősülő helyen történt a földfelszíntől 2 m magasságban elhelyezett, szakaszosan léptethető PIXE International „streaker” mintavevő (PIXE INTERNATIONAL CORP) használatával. Egyes kampányok esetében a részecskék méret szerinti eloszlását is vizsgáltuk, amihez PIXE International kaszkád impaktort (PIXE INTERNATIONAL CORP) alkalmaztunk.

A források meghatározása szempontjából fontos ismerni a pontforrásokat, a város közlekedését, kommunális tüzeléstechnikáját, illetve a diffúz légszennyezés adatait. Ebből a szempontból Debrecen fő forrás (4.1. ábra) lehetőségei a következők: a mintavételi helytől (MTA Atomki) észak-keletre eső gyógyszergyár és egy

Debrecen városi aeroszol forrásai

mezőgazdasági tangazdaság, délre a városközpont, a hőerőmű, a szennyvíztisztító telep, a repülőtér, dél-nyugatra az ipari park (ipari vállalkozások, csapágygyár), illetve egy 2009-ig működő hulladékkezelő telep. Miután Debrecen a térség közlekedési csomópontja, így a városhoz minden irányból főútvonal csatlakozik. Nem elhanyagolható a Debrecent övező mezőgazdasági területek szennyező hatása sem. A városban 2010-től indult egy infrastrukturális fejlesztés – a 2. számú villamosvonal építése –, amelyet egy újabb forrás lehetőségeként vettem figyelembe vizsgálataim során.



4.1. ábra Mintavételi hely MTA Atomki (1). Debrecen fő forrás lehetőségei: TEVA gyógyszergyár (2), Tangazdaság (3), Városközpont (4), Hőerőmű (5), Szennyvíztisztító telep (6), Reptér (7), Nyugati Ipari Park (8). Monitoring mérőállomások: Kalotaszeg tér (9), Klinikák (10), Hajnal utca (11).

Az előzetes vizsgálatok alapján a legérdekesebb periódusnak a fűtési időszak kezdete és vége ígérkezett, majd a későbbiekben a mintavételt kiterjesztettük az év többi időszakára is. Disszertációmban a 2007. október és 2011. november között zajló mintavételek (7-10 napos) eredményeit mutatom be. A kampányok a PIXE International „streaker” estében a következők voltak: 2007. október 10-19., 2008. január 24-30., 2008. május 15-24., 2008. augusztus 18-27., 2009. január 13-19., 2009. július 22-30., 2009. augusztus 25. - szeptember 3., 2010. január 18-28., 2010. április 16. - május 17., 2010. november 5-15., 2011. január 31. - február 10., 2011. július 6-12., 2011. október 12-18., 2011. november 2-21. Egyes időszakokban (2010. április 16-19., 2010. április 22-25., 2010. május 10-13., 2011. november 2-5., 2011. november 7-9. és 2011. november 15-17.) párhuzamosan PIXE International kaszkád impaktort is alkalmaztunk.

Az aeroszol lerakódások elemösszetételének meghatározásához a 2.2 fejezetben bemutatott makro-PIXE módszert használtuk, a „*bulk*” analízis alapján kapott eredmények statisztikai elemzését pedig az 3.1. fejezetben bemutatott pozitív mátrix faktorizációs (PMF) modell alkalmazásával végeztem. A BC^{13} meghatározásához reflektométert alkalmaztam. Végül, a lehetséges forrásterületeket a helyi meteorológiai adatok (szélirány, szélesség) figyelembevételével állapítottam meg.

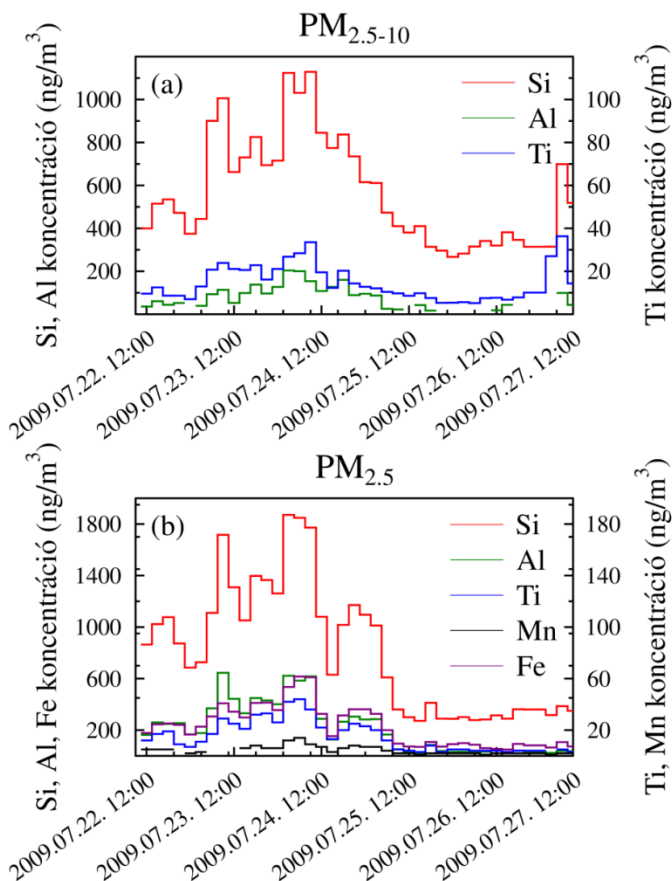
4.2. Debrecen városi aeroszol elemkoncentrációk időbeli alakulása

A kampányok során megfigyeltem, hogy több elem koncentrációjának időbeli változása erős korrelációt mutat mind a finom, mind a durva frakcióban, ami közös forrást feltételez. A következőkben néhány példát ismertetek az időben korreláló elemkoncentrációkra.

¹³ BC = „black carbon”, angol nyelvű elnevezés a „fekete,” avagy elemi szén rövidítésére.

Talajásvány alkotó elemek

Az 1.6 fejezetben bemutatott fő források közül a talajásvány alkotóinak (Al, Si, Ca, Fe, Mn és Ti) időbeli változásában erős korrelációt tapasztaltam több kampány alatt is. Két ilyen idősor látható a 4.2. ábrán.



4.2. ábra A durva (a) aeroszol minták Si, Al, Ti tömegkoncentrációjának és a finom (b) aeroszol minták Si, Al, Ti, Mn, Fe tömegkoncentrációjának változása 2009. július 22-28. között, ahol a hétvége 25-26-ra esett.

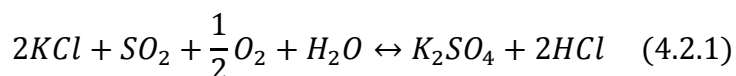
Az 4.2. ábrán látható, hogy hétköznapokon a tömegkoncentrációk menete maximumot mutatott csúcsforgalmi időszakban: reggel 8-10 és este 18-20 óra között.

Ugyanakkor a hétvégéken nem volt megfigyelhető a fentebb említett elemek koncentrációjának időbeli periodicitása. Ezen idősorok azt mutatják, hogy a közlekedés által felvert por jelentős mértékben járul hozzá a város légköri aeroszol szennyezettségéhez. Hasonló idősorokat detektáltunk a következő kampányok alatt: 2007. október 10-19., 2008. január 24-30., 2008. augusztus 18-27., 2009. augusztus 25. - szeptember 3.

Biomassza égetést nyomjelző elemek

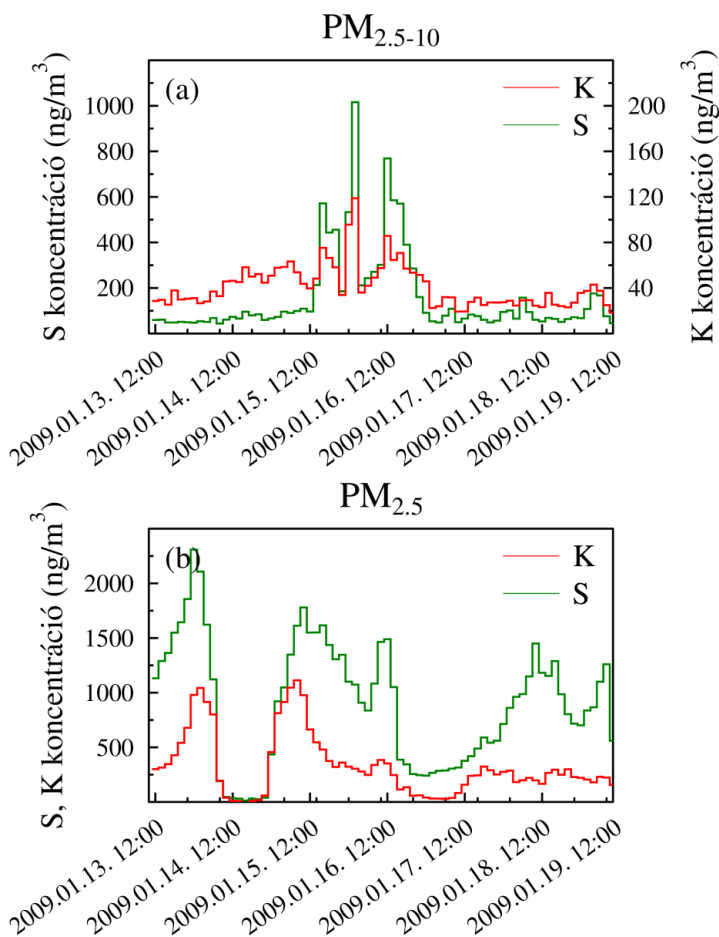
A kén és kálium koncentrációjának időbeli alakulásában korrelációt figyeltem meg a finom módusban 2008. januárban, valamint mindkét frakcióban az eddigi legsúlyosabb gázválság ideje alatt, 2009. januárban (lásd 4.2.2. ábra). Ez utóbbi kampány ideje alatt szinte teljesen megszűnt az orosz gázszállítás, így veszélyeztetve több európai ország gázellátását.

A kénben és káliumban gazdag aeroszol a biomassza és bioüzemanyag égetés eredményeként jelenik meg a városi légkörben. A folyamat során elsősorban KCl, K₂SO₄, KNO₃, szerves és korom aeroszol részecskék képződnek [Christensen, 1998]. Az égetés során először a KCl-ban gazdag részecskék, míg az „öregeedés” folyamán a K₂SO₄-ban dús aeroszol szemcsék a meghatározóak. Tanulmányok szerint a transzport alatt a KCl és SO₂ között bekövetkező fotokémiai oxidáció és vizes fázisú reakció során K₂SO₄ keletkezik HCl felszabadulása közben. A lejátszódó kémiai reakció a következő:



Az égetés során keletkező finom részecskék kialakulását és kémiai összetételét befolyásolják a használt tüzelőanyag fajták tulajdonságai. Pl. a faforgács és a hulladékfa égetése során keletkező aeroszol összetételére vonatkozóan elmondható, hogy míg a faforgács esetében a kálium vegyületeiben (K₂SO₄, KCl, K₂CO₃) gazdag részecskék keletkeznek, addig a hulladékfa esetében a K, S és Cl tartalom felül jelentős

mennyiségben Na-ot, Pb-ot és Zn-et is tartalmaznak az aeroszol szemcsék [Jöller, 2007].

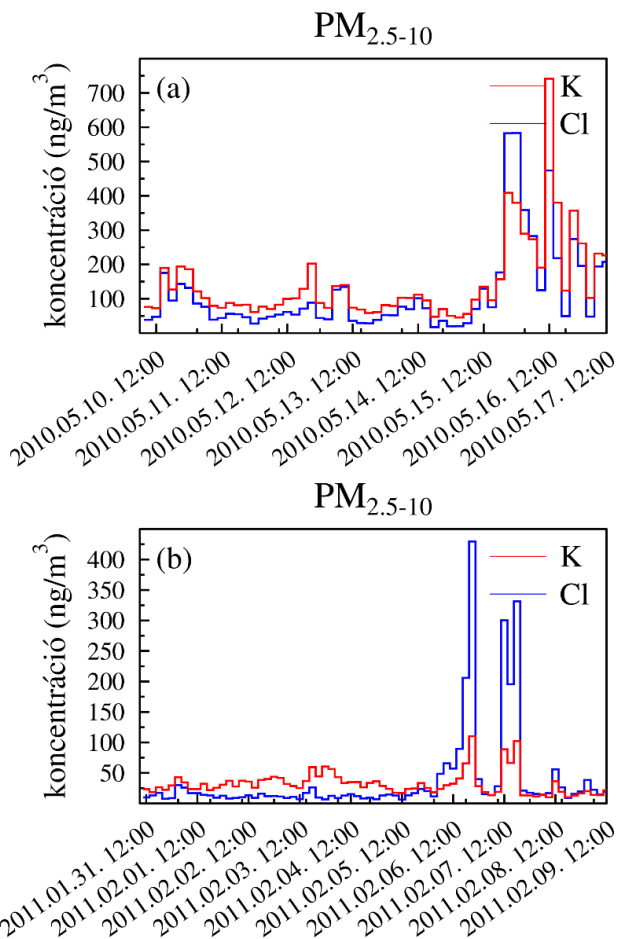


4.3. ábra Durva (a) és finom (b) frakciójú aeroszol minták S és K tömegkoncentrációjának változása 2009. január 13-19. között.

2010. májustól a kálium és klór esetében tapasztaltam hasonló időbeli alakulást a durva frakcióban, amely ezt követően minden kampány (2010. november 5-15., 2011. január 31. - február 10., 2011. július 6-12., 2011. október 12-18., 2011. november 2-21.) során megfigyelhető volt. A fentebb leírtak alapján feltételezhetően a

Debecen városi aeroszol forrásai

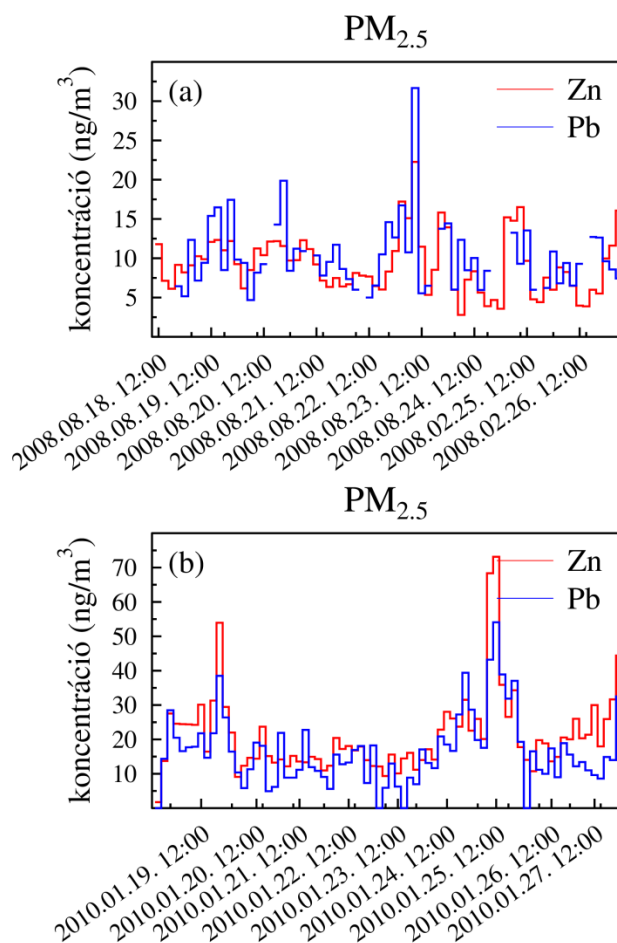
biomassza égetés egy újabb forrása jelent meg. Másrészt a kálium-kloridot legnagyobb mennyiségben műtrágyaként hasznosítják, így mezőgazdaság eredetűnek is tekinthető.



4.4. ábra Durva frakciójú aeroszol minták K és Cl tömegkoncentrációjának változása 2010. május 10-16. (a) és 2011. január 31. - február 9. között (b).

Az ólom és a cink koncentráció

A vizsgálati időszakok egyik legérdekesebb jelensége a cink és az ólom koncentrációk időbeli alakulása volt a finom frakcióban.



4.5. ábra Finom módusú aeroszol minták Zn és Pb tömegkoncentrációjának változása 2008. augusztus 18-27. (a) és 2010. január 18-27. (b) között.

TSP^{14} -ről szóló tanulmányok alapján az ólom és a cink tömegkoncentrációjának egymáshoz viszonyított aránya szerint különböző forrásokat azonosíthatunk. Abban az esetben, ha az arány 4,1-4,4 között változik, akkor a közlekedés [Foltescu, 1996], 1,2-es arány estében az olajégetés [Herut, 2001], 1,8-as érték esetén pedig a kommunális égetés [Polissar, 2001] nyomjelzője az Pb és a Zn. Debrecen esetében ez utóbbi forrás lehetősége a 2009-ben felszámolt üzem miatt azonban nem feltételezhető. Emellett az egyéb égetési folyamatok esetében is kérdéses a forrás azonosítása, ugyanis a két elem közötti korrelációt 2008 májusában és augusztusában is megfigyeltük. Nagyobb Zn és Pb koncentrációkat azonban a fűtési időszakban (2009. január 13-19., 2010. január 18-28., 2011. január 31. - február 10.) gyűjtött mintákban mértünk.

4.3. Debrecen városi aeroszol forrásai 2007 és 2009 között

A gyors időbeli változástól kapott első adatok feldolgozása során öt kampányt (2007. október 10-19., 2008. január 24-30., 2008. május 15-24., 2008. augusztus 18-27., 2009. január 13-19.) vizsgáltunk. Ezen eredményeket mutatom be ebben a fejezetben. Megközelítőleg 360 mintát dolgoztunk fel mindkét frakcióban, és mintegy 23 elem esetében határoztuk meg az elemkoncentrációt „*bulk*” analízis során. A 3. táblázatban mutatom be az egy-egy hosszabb időintervallumra átlagolt elemkoncentrációkat. Ahogy azt korábban említettem, a vizsgálatok szempontjából a fűtési szezon eleje és vége bizonyult a legérdekesebbnek, majd megfigyeléseink kiterjedtek a többi évszakra is. Így lehetővé vált a városi aeroszol forrásainak szezonális összehasonlítása. A hivatalos fűtési szezon október 15-től április 15-ig tart, mely időintervallum a meteorológiai körülményektől függően változhat. A dolgozatban, így az október 15. és április 15. közötti – a továbbiakban „téli időszak” – és az április 16-tól október 14-ig tartó „nyári időszak” kerül összehasonlításra. A táblázatból látható,

¹⁴ TSP = „Total Suspended Particulates”, angol nyelvű elnevezés az „összes lebegő részecske” kifejezésre.

Debecen városi aeroszol forrásai

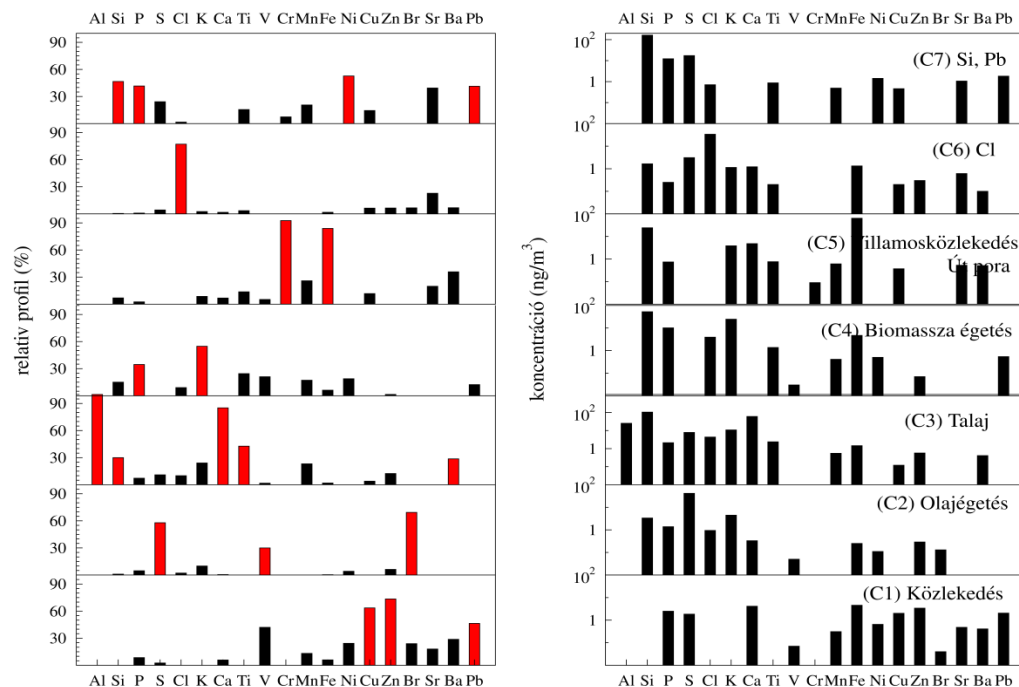
hogy a természetes eredetű elemek közül elsősorban a Si koncentrációja nagyobb a durva mérettartományban mind télen és nyáron, ugyanakkor a finom frakcióban az antropogén forrásból származó elemek, mint a S, K, Zn és Pb átlagkoncentrációja nagyobb a téli periódusban.

3. táblázat Az elemkoncentrációk - ng/m³-ben megadott - átlaga és szórása a téli és nyári időszakban.

	PM _{2,5}		PM _{2,5-10}	
	Tél	Nyár	Tél	Nyár
Al	35 ± 45	64 ± 84	22 ± 40	31 ± 38
Si	54 ± 115	189 ± 197	365 ± 213	342 ± 116
P	<DL	<DL	32 ± 9	26 ± 5
S	686 ± 445	563 ± 331	86 ± 120	49 ± 22
Cl	11 ± 43	8 ± 3	59 ± 70	23 ± 11
K	278 ± 215	78 ± 66	47 ± 23	42 ± 18
Ca	56 ± 76	57 ± 55	67 ± 88	78 ± 70
Ti	3 ± 4	5 ± 6	6 ± 5	6 ± 3
V	<DL	<DL	0,9 ± 0,6	<DL
Cr	3 ± 2	1 ± 0,7	1,2 ± 4	<DL
Mn	3 ± 3	2 ± 1	3 ± 2	2 ± 1
Fe	80 ± 106	80 ± 64	94 ± 141	68 ± 62
Ni	1 ± 0,7	0,7 ± 0,3	4 ± 4	2 ± 1
Cu	6 ± 18	2 ± 2	5 ± 10	2 ± 1
Zn	25 ± 15	9 ± 11	7 ± 15	3 ± 1
Br	4 ± 4	9 ± 5	3 ± 1	<DL
Sr	<DL	<DL	5 ± 4	4 ± 2
Ba	5 ± 4	5 ± 4	4 ± 3	3 ± 1
Pb	19 ± 18	9 ± 7	7 ± 5	4 ± 2
BC	3094 ± 1332	2261 ± 934	<ND	<ND

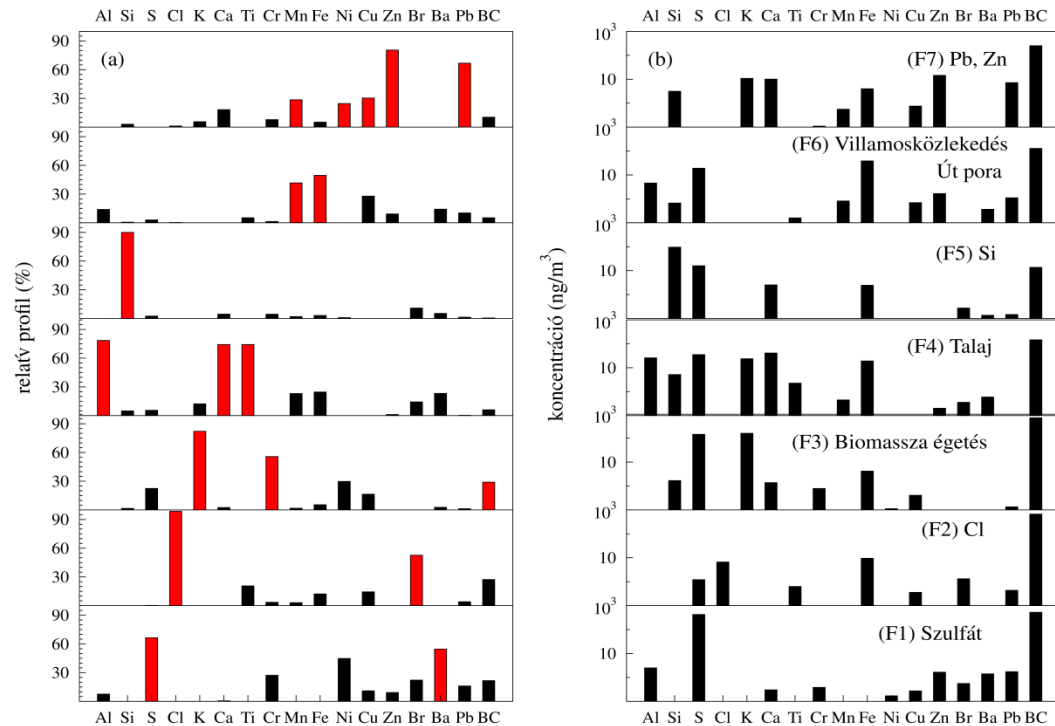
4.4. A PMF modell által kapott források

A források meghatározásához a pozitív mátrix faktorizációs (PMF) [Paatero 1994; Paatero 1999], analízist a finom és a durva frakció adathalmazán külön-külön elvégeztem. Az általunk meghatározott elemi összetevők a $PM_{2,5-10}$ méretfrakcióban az aeroszol tömeg ~ 50 %-át adják, míg a $PM_{2,5}$ esetében ~ 30 % a tömegjárulék. Eredményül 7-7 faktort kaptam, amelyek forrásprofilja a 4.6. és 4.7. ábrákon látható. Az analízisből a kiugró értékeket kizártam, hogy ezek ne okozzanak torzulást az eredményekben. A források járuléka a mért elemek összkoncentrációjára vonatkozik. Az ábrák jobb oldali részén az egy forrásból származó elemek koncentrációit ábrázoltam, míg a bal oldali részén az egyes forrásoknak az elemkoncentrációkhoz való relatív járulékát (%-ban megadva) tüntettem fel. A faktoroknak az elemkoncentrációhoz való relatív járulékának összege 100%.



4.6. ábra A durva frakció forrásprofilja. (a) Az egyes forrásoknak az elemkoncentrációkhoz való relatív járuléka %-ban megadva. (b) Az egy forrásból származó elemek koncentrációi ng/m³-ben megadva. Az azonosított források: (C1) Közlekedés, (C2) Olajégetés, (C3) Talaj, (C4) Biomassza égetés, (C5) Villamosközlekedés – Út pora, (C6) Cl, (C7) Si, Pb.

A durva frakcióban az első faktort (C1) a nehézfémek alkotják, főbb komponensei a Cu, Zn és Pb. A réz a fékek kopásából, a cink a gumik kopásából – a gyártók a vulkanizáláshoz ZnO-t alkalmaznak [Adachi és Tainosho, 2004] – származhat. További forrást jelentenek a szintén a közlekedéshez köthető kenőolajok, melyek egy része cinket is tartalmaz. A C2-ben a magas S koncentráció mellett a V, Ni és a Br tartalom volt a meghatározó. Ezen faktor a már említett gázkrízis alatt volt jelentős. Ebben az időszakban a helyi erőmű gáزرól olajfűtésre kapcsolt, aminek eredményeként a durva frakcióban az olajégetésre jellemző fentebb említett elemek (S, V, Ni) magasabb koncentrációban voltak detektálhatók. A harmadik faktort (C3) talaj eredetűként azonosítottam, melyben jellemzően a talajásványokat alkotó elemek (Al, Si, Ca, Mn, Ti) voltak dominánsak. Emellett az Al/Si arány 0,25 volt, mely elemarány a talajra jellemző [Norris, 2008]. A negyedik faktor (C4) fő összetevője a K és a P. A kálium kb. 60%-ban volt jelen, ez alapján ezt a faktort biomassza égetésnek tulajdonítottam [Osán, 2002]. Feltételezhető egyéb források a mezőgazdaság, azon belül a műtrágyázás, valamint a szántóföldeken a tavaszi és őszi tarlóégetés. A forrás hozzájárulás az év folyamán egyenletesnek tekinthető. Az ötödik faktorban (C5) kiemelkedő volt a Cr és a Fe koncentráció, melynek forrása feltételezhetően a villamosközlekedés és az út pora. A hatos faktorba a klórtartalom 80%-a tartozott, mely főképp a tél folyamán volt megfigyelhető. A feltételezett forrás a téli sózás. A hetedik faktor szilícium és ólom tartalma volt jelentős. Az elmúlt évtizedben az ólmozott benzín betiltása óta csökkent az ólomkibocsátás, azonban az Pb még mindig jelen van az út porában [Kar, 2010]. Debrecenben a forgalmas utak melletti 10 méteres zónában a talaj magas ólomtartalma jellemző [Szegeci, 2007].



4.7. ábra A finom frakció forrásprofilja. (a) Az egyes forrásoknak az elemkoncentrációkhoz való relatív járuléka %-ban megadva. (b) Az egy forrásból származó elemek koncentrációi ng/m^3 -ben megadva. Az azonosított források: (F1) Szulfát, (F2) Cl, (F3) Biomassza égetés, (F4) Talaj, (F5) Si, (F6) Villamosközlekedés – Út pora, (F7) Pb, Zn.

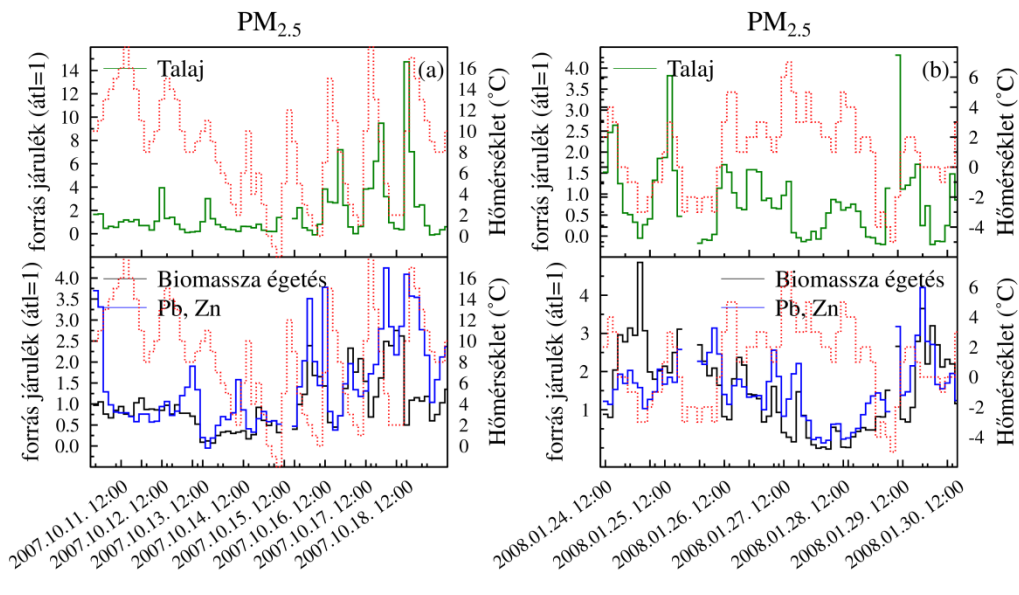
A finom frakció első faktorát (F1) a magas S koncentráció mellett magas Ni és Ba tartalom jellemezte. A kén az aeroszolban az esetek többségében szulfát formájában van jelen, elsődleges forrásai a fosszilis tüzelőanyagok (szén, olaj) égetése és a dízelmotorok [Vianna, 2008]. Általában másodlagos aeroszol, mely különböző oxidációs folyamatok során keletkezik SO_2 -ből. Az említett források szeparálását nehezíti, hogy egyéb nyomjelzők, mint pl. a PAH^{15} -ok meghatározása nem lehetséges az általunk alkalmazott technikákkal [Chan, 2008]. A debreceni légkörben a szulfát aeroszolnak csak kis részét adják lokális források, ehelyett általában hosszú távú transzport eredményeként jelenik meg [Borbélyné-Kiss, 1999]. A második faktor (F2) fő összetevője a Cl (90%), mely mellett a Br és a BC is jelentős. Az F2 eredete még nem tisztázott, ipari forrás feltételezhető. A harmadik faktort (F3) magas S, K és BC koncentrációja miatt biomassza égetésként azonosítottam. Ezek az elemek a mi esetünkben elsősorban háztartási fűtésből származhatnak. Az F4 faktort talajként azonosítottam, mivel a talaj eredetű elemek (Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Ba) koncentrációja volt meghatározó. Az ötödik faktor (F5) – magas Si tartalom – időbeli eloszlás és uralkodó szélirány szerint is elkülöníthető az előző csoporttól. Feltételezhetően a Debrecenre jellemző kétféle talajképző kőzetnek (futóhomok és lösz) köszönhetően jelent meg külön ez a forrás. A másik lehetőség, hogy a vizsgálatainkhoz alkalmazott egyes polikarbonát szűrőkben magas a Si koncentráció, amely megfelelő blank korrekciók ellenére jelenik meg a koncentrációs értékekben. A hatos faktor (F6) fő összetevői a Fe, Mn és a Cu, mely elemek az út porából és/vagy a villamosközlekedésből származhatnak [Mazzei, 2008]. Az utolsó faktort (F7) magas Zn és Pb koncentrációja miatt a Cl faktorhoz hasonlóan először közlekedés eredetűnek tekintettem [Vianna, 2008; Mazzei, 2008], azonban az újabb eredmények alapján a forrás még nem tisztázott. További vizsgálatok szükségesek a pontosabb meghatározáshoz.

¹⁵ PAH=policiklikus aromás szénhidrogén

4.5. A források szezonális, napszakos változása

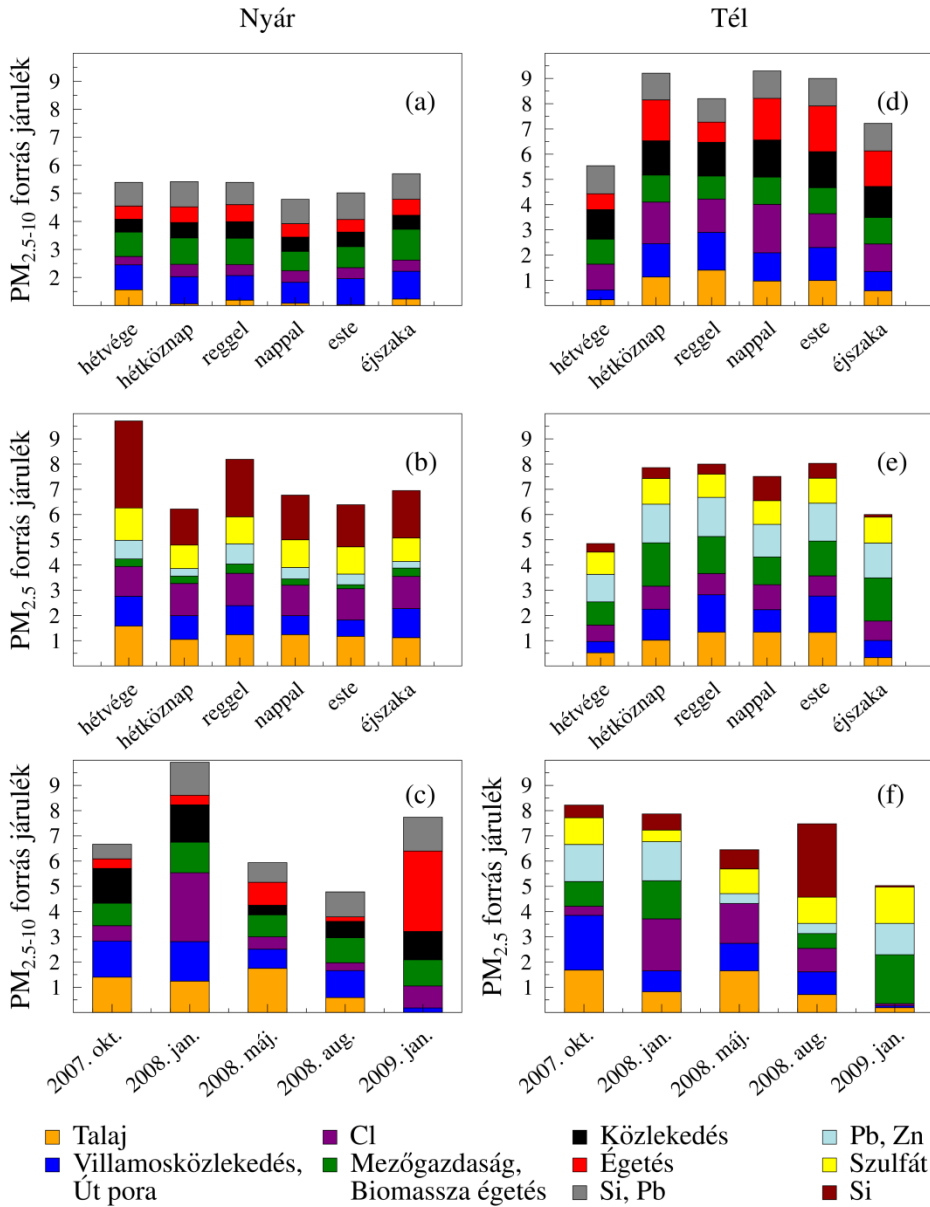
A szezonális, illetve a napszakos változások megállapításához a PMF modell alapján azonosított források járulékaiknak időbeli változásait is megvizsgáltam. Az adatokat normáltam (minden egyes faktorra külön), hogy az adott faktor átlagos hozzájárulása a mérési időszak alatt 1 legyen.

Egyes források hozzájárulása a 2007. október 13-19. és 2008. január 24-30. közötti időszakra látható 4.8. ábrán. A 2007. október 13-19-ei héten a finom frakcióban talajként azonosított források esetében megfigyelhető, hogy hétköznapokon a csúcsok egybeestek a közlekedési csúcsidőkkel. A fémekkel (Pb, Zn) jelzett forrás és a biomassza égetés éjszakai és reggeli maximumai figyelhetők meg. Mindkét forrás október 15-e után vált jelentőssé, amikor a hőmérséklet lecsökkent. Ugyanezek a források a 2008. januári kampány során hasonló tendenciát mutattak.



4.8. ábra Néhány forrás járuléka és a hőmérséklet (piros vonal) időbeli változása 2007. október 13-19. és 2008. január 24-30. között.

Elemeztem az egyes források napi (hétféje, hétköznap), és napszaki (pl. nappal és éjszaka) változását (4.9. ábra) a téli és a nyári időszakokat összehasonlítva. A nemzeti ünnepeket a hétféjéknél vettem számításba, valamint külön megállapítottam a források reggeli (7 órától 10 óráig), nappali (10 órától 16 óráig), esti (16 órától 20 óráig) és éjszakai (20 órától 7 óráig) hozzájárulását is. A durva módusban a közlekedésként azonosított forrás egyenletes napszakos hozzájárulása volt jellemző, elsősorban az őszi-téli időszakban. A C1-ban gazdag forrás is télen volt domináns a durva frakcióban, míg a finom esetében a nyári időszakban (2008. május) is erősebb hozzájárulást figyeltüm meg. A talaj hozzájárulása a durva frakcióban az első három mintavételi kampány ideje alatt volt nagyobb, míg a finom módusban elsősorban ősszel és tavasszal jelent meg. Az alacsonyabb éjszakai és hétféji hozzájárulások a téli időszakra jellemzőek a finom mérettartományban. Az égetés esetében a durva frakcióban, egyértelműen a már említett gázkrízis eredményeként, 2009 januárjában figyeltem meg a legnagyobb hozzájárulást. Ekkor volt kiemelkedő a biomassza égetésként azonosított forrás is a finom frakcióban. Mindkét esetben a legerősebb hozzájárulások hétköznap és az éjszakai órákban jelentek meg. A szulfátként azonosított forrás esetében a 2008. januári kampány kivételével egyenletes hozzájárulást tapasztaltam. Továbbá a finom frakcióban a villamosközlekedésből vagy az út porából származó aeroszol 2007 októberében volt szignifikáns, míg a Si gazdag forrás 2008 nyarán.



4.9. ábra A források hétfégi és hétköznap, valamint napszakos hozzájárulása a durva (a) és a finom (b) frakcióban nyáron, valamint a durva (d) és a finom (e) frakcióban télen. A források hozzájárulása a kampányok alatt a durva (c) és a finom (f) frakciókban.

5. fejezet

A források azonosítása egyediszemcse-analízis alapján

A „bulk” analízist követően azokon a mintákon, amelyeken nem sikerült a forrást pontosan azonosítani (pl. Cl esetében), valamint az emissziós epizódok vizsgálatára, amelyek kimaradtak a forrásanalízisből, egyediszemcse-analízist végeztünk. Az eljárás során elegendő térbeli feloldással az aeroszol szemcsék elkülöníthetők egymástól és a hordozó felülettől, így a kémiai összetétel minden egyes részecskére megállapítható. Az ilyen típusú vizsgálatra a különböző mikroszondák (elektron- és protonmikroszondák) alkalmasak. Az 2.2. fejezetben taglaltaknak megfelelően a részecskék elemösszetétel-vizsgálatához a mikro-PIXE technikát, míg a morfológiai analízishez a pásztázó elektronmikroszkópot alkalmaztuk.

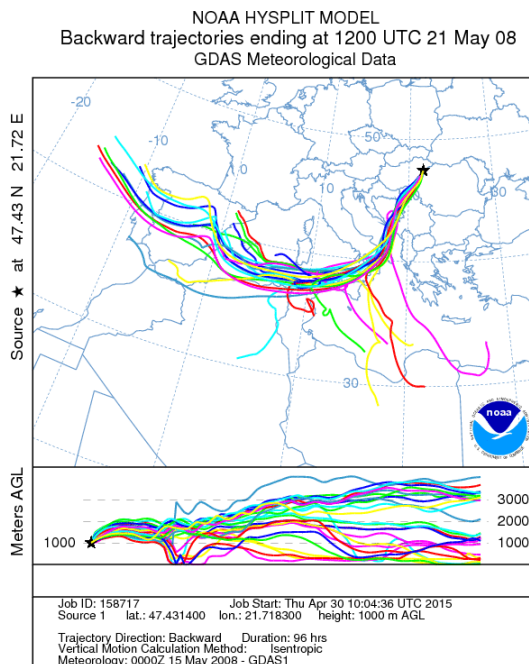
Ebben a fejezetben bemutatom a vizsgálat menetét és az eredményeket a 2007 és 2009 között gyűjtött Cl tartalmú részecskék, valamint a 2007 és 2010 között észlelt emissziós epizódok esetében.

5.1. Emissziós epizódok

Az óras feloldással gyűjtött aeroszol mintákon több olyan eseményt is detektáltunk, amikor egy vagy több elem koncentrációja szignifikánsan megnőtt néhány óra időtartamra. Az ilyen intenzív változásokat emissziós epizódoknak nevezzük, amelyek feltételezhetően regionális vagy lokális emberi tevékenység (pl. ipar, mezőgazdaság, közlekedés) vagy természeti események (pl. vulkánkitörés, szaharai por) hatására hosszú távú transzport eredményeként jelentek meg a városi légkörben. A mintavételi kampányok során mind a finom, mind a durva frakcióban megfigyelhetőek voltak ilyen események.

Természetes eredetű emissziós epizód – szaharai por

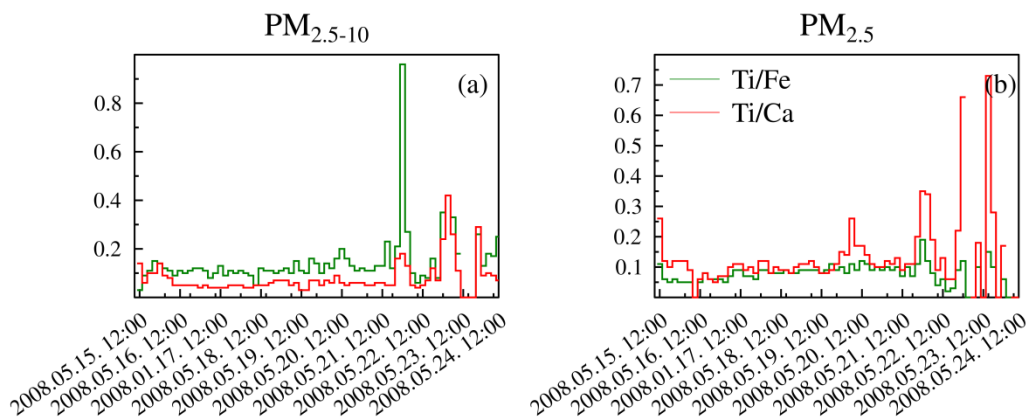
2008 májusának végén egy nagy szaharai eredetű porfelhő érte el Európát [TOMS], amelyet még a skandináv országokban is észleltek. A NOAA HYSPLIT modell backward trajektória számításai alapján, – az 5.1.1. ábrán látható – a három napra visszszámolt légtömegek délről érkeztek.



5.1. ábra a NOAA HYSPLIT három napra visszszámolt trajektóriái. A térképen a 2008. május 20-ra Magyarországra érkező légtömegek láthatóak.

Debrecenben május 20-án délután jelentősen megnőtt az Al, Si, Ca, Fe és Ti koncentrációja a durva frakcióban, ami ennek a szaharai epizódnak tulajdonítható. Sajnos 2008 tavasza meglehetősen csapadékos volt, így a mintavételi kampány során az eső többször kimosta az aeroszolt a levegőből. Azonban a karakterisztikus Ti/Ca és Ti/Fe elemarányokon [Salvador, 2004; Chiari, 2006; Koltay, 2006] keresztül észleltem a szaharai por hatását. A szaharai epizód alatt a Ti/Ca és a Ti/Fe arány esetenként elérte

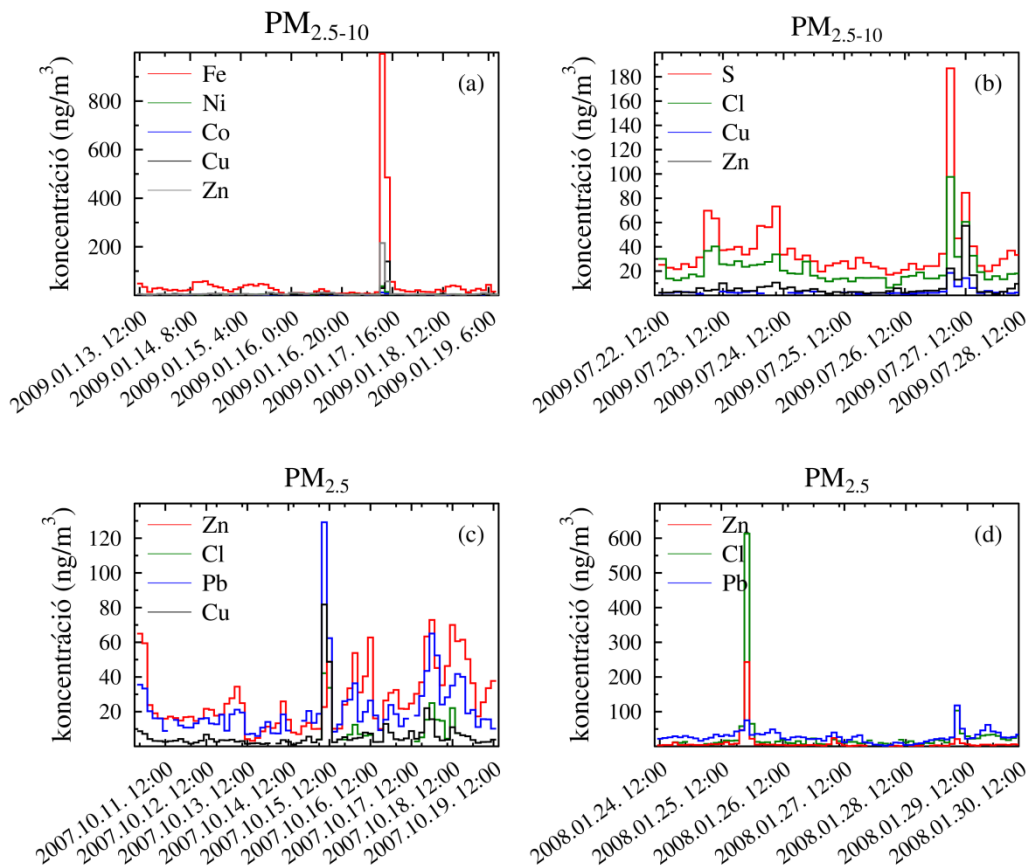
a 0,7, valamint az 1 értéket, szemben az átlagos 0,07, illetve 0,1-es értékekkel (lásd az 5.2. ábrán). Hasonló szaharai epizódok megfigyelhetőek voltak a következő kampányok alatt is: 2008. augusztus 19., 2009. január 15., 2009. július 27.



5.2. ábra a Ti/Fe és a Ti/Ca elemarányok a durva (a) és a finom (b) frakcióban 2008. május 15-24. között.

Antropogén eredetű emissziós epizódok

Néhány antropogén eredetű emissziós epizódot már a 4.2 fejezetben bemutattem. Ezekon felül több olyan szignifikáns koncentrációnövekedést is tapasztaltam, melyek kibocsátó forrásai ismeretlenek. Ilyen emissziós epizódokat tüntettem fel az 5.3. ábrán.



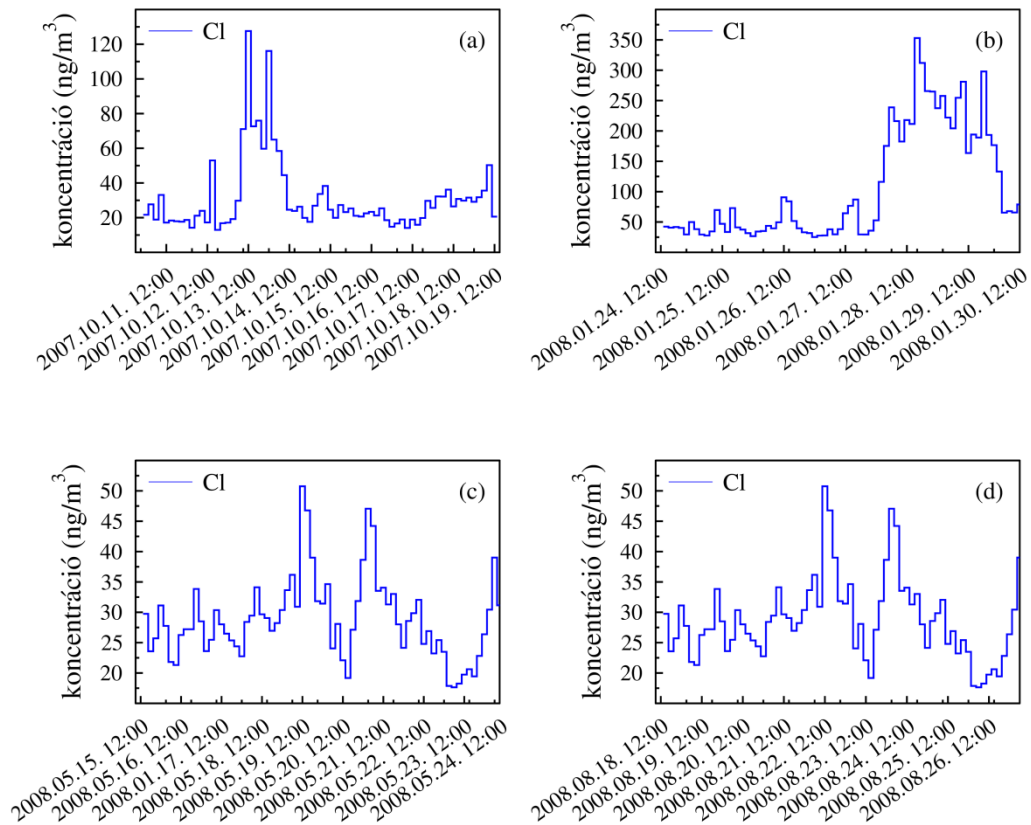
5.3. ábra A durva frakcióban a Fe, Ni, Co, Cu és Zn tömegkoncentráció-növekedése 2009. január 17-én (a), a S, Cl, Cu és Zn növekedése 2009. július 27-én (b), míg a finom frakcióban a Cl, Zn, Cu és Pb tömegkoncentráció-növekedése 2007. október 15-én (c), valamint a Cl, Zn és Pb növekedése 2008. január 25-én (d).

A durva módusban 2009. január 17-én a reggeli órákban a Fe, Ni, Co, Cu és Zn koncentrációjában (5.1.3.a. ábra), míg 2009. július 27-én a délelőtt folyamán a S, Cl, Cu és Zn koncentrációjában (5.1.3.b. ábra) észleltem növekedést. A finom frakcióban a Cl és néhány elem esetében figyeltem meg keskeny csúcsokat. 2007. október 15-én 10 óra tájban a Pb, Cu és a Zn (5.1.3.c. ábra), míg 2008. január 25-én éjfél körül a Cl, Zn és az Pb magas koncentrációit (5.1.3.d. ábra) észleltem. Az 5.1.3.

ábrán látható, hogy a mindkét mérettartományban történő intenzív koncentráció-növekedés igen rövid ideig tartott, ami már a fentebb említett antropogén kibocsátásnak tulajdonítható. A kibocsátó források azonban nem ismertek, így ahhoz, hogy az aeroszol eredetéről információt kapjunk, további vizsgálatokat végeztünk az MTA Atomki pásztázó ionmikroszondáján.

5.2. A városi klórtartalmú aeroszol részecskék vizsgálata

A 4.4 fejezetben ismertetett PMF analízis eredményei alapján 2007. október és 2009. január között zajló mintavételi kampányok alatt a Cl eredetét övezte a legnagyobb bizonytalanság mindkét frakcióban [Kertész, 2009]. Ezen felül a Cl koncentrációjának időbeli alakulása eltérő tendenciát mutatott más elemekétől a durva frakcióban, amely eredmény az 5.4 ábrán látható. Mindennek következtében a pásztázó ionmikroszondán végzett vizsgálatainkat elsősorban erre az elemre összpontosítottuk. Vizsgálatainkhoz 2 finom és 16 durva módusú mintát választottunk ki, melyek közül 11 kapcsolódik magas klór koncentrációhoz, kettő átlagos minta, kettőn magas Zn, Cu, Pb koncentrációt találtunk, és egy minta volt köthető magas K, Ca és S koncentrációhoz. Míg a finom frakción nem szolgáltatott új információt az analízis a Cl tartalmú minták összetételéről, addig a durva frakción igen.



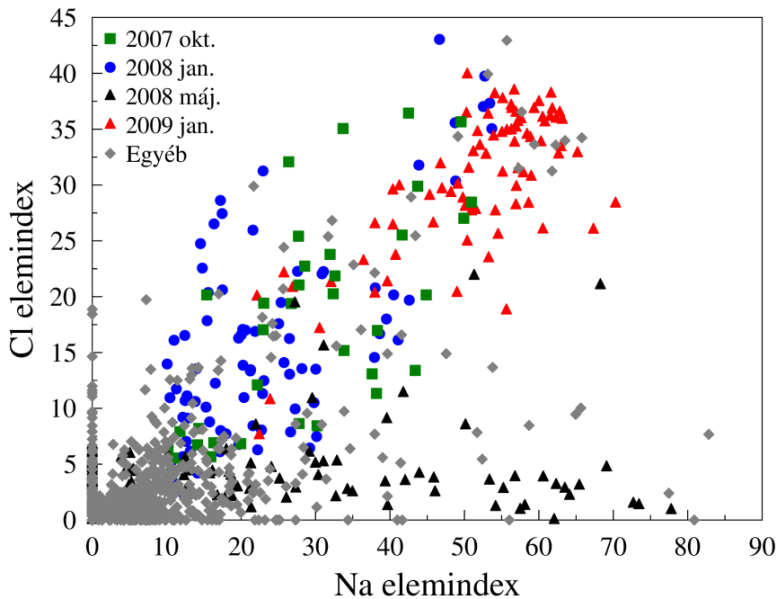
5.4. ábra A Cl tömegkoncentráció időbeli alakulása a durva frakcióban, 2007. októberi (a), 2008. januári (b), 2008. májusi (c) és 2008. augusztusi (d) kampányok alatt.

Az 2.3.2. fejezetben ismertetett pásztázó ionmikroszondán végzett egyediszemcse-analízis során közel 1000 részecskét mértünk meg. A minták besugárzásához ~ 100 pA áramerősségű, $1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$ -es fókuszált, 2 MeV energiájú protonnyalábot alkalmaztunk. A mintákon $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ és $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ felületű elemterképeken azonosított összes részecskén pontméréseket végeztünk, valamint STIM és PIXE spektrumokat vettünk fel. A pásztázott területeken a besugárzási idő 1-1,5 óra, míg a gyűjtött töltés 0,5-0,7 μC volt. Az aeroszol részecskék

elemkoncentrációját a PIXEKLM programmal számoltam. A pásztázott területen minden azonosított részecskének meghatároztam az elemösszetételét. Az aeroszol részecskéket kapton fóliára gyűjtöttük. Miután a szűrő anyagából származó C és O nem tudjuk szétválasztani a részecskékből származóktól, így a Na-tól nehezebb elemeket vettem figyelembe. A részecskék elemösszetételének jellemzésére elemindexeket számoltam [Kandler, 2007]. Egy atom elemindexét a következőképpen számoljuk: az illető elem koncentrációjának és a Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ba elemekre kapott koncentrációk összegének a hányadosa.

5.2.1. A klórtartalmú részecskék korrelációs vizsgálata a durva frakcióban

Az 4.4 fejezetben bemutatott PMF modell eredményei alapján a Cl esetében egy-egy forrást kaptunk mindkét frakcióban. Az előzetes feltételezések szerint forrás a téli sózás. A feltételezéseket igazolandó a mért részecskék esetében vizsgálni kellett a Cl korrelációját más elemekkel. Eredményül azt kaptam, hogy a Cl közepes korrelációt ($r=0,60$, $p<0,01$) mutatott a Na-mal, azonban a két elem közötti ráta minden epizódban más értéket vett fel (lásd 5.5. ábra), ami eltérő eredetre utal.



5.5. ábra A klór korrelációja a nátriummal

Továbbá 2008 augusztusban a Na mellett a Cl közepesen korrelált a K-mal ($r=0,56$, $p<0,01$) is, amely műtrágyázásra utal. 2008 januárban erős ($r=0,72$, $p<0,001$), míg 2009 januárban közepes korreláció ($r=0,62$, $p<0,01$) volt a Na és a Cl között. A téli sózásra alkalmazott kőszó 98%-ban NaCl-ot és kis mennyiségű Ca-ot tartalmaz. 2008 tavaszán és nyarán a Na és a Cl közötti korreláció ($r=0,18$, $p<0,001$) gyenge, míg a Ca és a Cl közötti ($r=0,46$, $p<0,001$) erősebb volt, mint más mérési időszakokban. A CaCl_2 -ot cement-adalékanyagként alkalmazzák építkezéseken. 2008 folyamán a mintavételi hely közelében folyt egy társasház építése, nagy valószínűséggel onnan származott az ebben az időszakban mért Cl.

5.2.2. A klórtartalmú aeroszol részecskék csoportosítása hierarchikus klaszteranalízissel

A részecskék forrásainak minél pontosabb meghatározásához a 3.2 fejezetben bemutatott hierarchikus klaszter statisztikai analízist, azon belül a Ward-féle eljárást alkalmaztam. A közel 1000 részecskén végzett klaszteranalízis során 13 csoportot azonosítottam [Angyal, 2010], az elemzés eredményeit az 4. és 5. táblázatban tüntettem fel.

4. táblázat A klaszteranalízis eredménye a Debrecenben streakerrel gyűjtött mintákon az ATOMKI-ban végzett egyediszemcse-vizsgálatok alapján.

Csoport	Forrás	2007.10.12.	2007.10.13.	2007.10.18.	2008.01.26.	2008.01.27.	2008.05.19.	2008.05.21.	2008.08.21.	2008.08.25.	2009.01.13.	2009.01.17.	
1	Szilikát	35	17	67	6	21	39	180	22	2	0	0	389
2	Kvarc	20	15	30	3	22	6	26	5	1	2	2	132
3	Gipsz	6	8	12	0	1	3	5	0	0	1	0	36
4	Ti-gazdag	0	2	1	1	1	0	2	0	0	1	0	8
5	Fe-gazdag	5	3	13	0	9	3	3	1	1	2	0	40
6	Téli sózás	0	0	0	10	82	0	0	0	0	81	14	187
7	Tengeri só	0	37	7	0	0	20	4	1	0	0	0	69
8	Na-gazdag	0	3	1	3	2	41	7	4	2	5	3	71
9	<i>Biomassza égetés</i>	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	8
10	K-gazdag	0	0	0	0	0	0	0	4	6	0	0	10
11	P-gazdag	0	3	0	0	0	0	8	3	22	0	1	37
12	Ca- és P-gazdag	2	4	4	1	3	2	5	1	2	2	0	26
13	Ca-gazdag	15	7	11	1	6	42	25	13	2	0	0	122
Összesen		83	99	146	25	155	156	265	54	38	94	20	1135

A táblázat oszlopai balról jobbra haladva a csoport azonosító számát, valamint a csoport feltételezett forrásait, végül az adott csoportba tartozó részecskék számát időpont alapján.

5. táblázat A klaszteranalízis eredménye a Debrecenben streakerrel gyűjtött mintákon az ATOMKI-ban végzett egyediszemcse-vizsgálatok alapján. A táblázat oszlopai balról jobbra haladva tartalmazzák a csoport azonosító számát, a csoport nevét és az elemindexeket %-ban megadva.

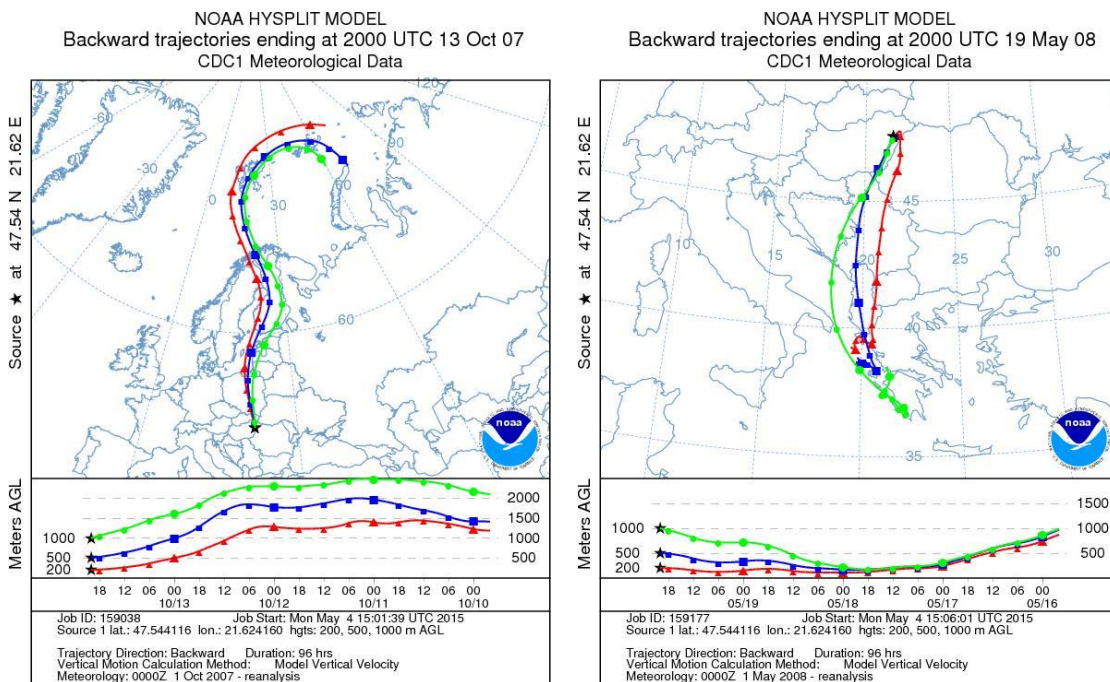
Csoport	Forrás	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn
1	Szilikát	3,94	4,88	19,59	38,36		1,56	1,00	4,65	10,62	0,35		6,43		
2	Kvarc	3,20	2,56	9,85	59,99	0,33	0,96	1,10	2,68	6,87	0,20		4,57		
3	Gipsz	3,69	2,08	7,41	15,43		23,73	1,11	2,21	32,50	0,15		3,64		
4	Ti-gazdag	5,17	1,63	3,59	11,88		0,16	2,35	1,31	3,42	31,85	0,02	3,91		
5	Fe-gazdag	2,15	1,59	5,19	13,27		1,13	1,32	1,33	4,21			51,69		
6	Téli sózás	40,39	2,03	4,10	12,89		1,28	24,75	1,18	3,37			2,04		
7	Tengeri só	22,18	7,11	5,57	15,97	0,44	2,50	9,03	3,45	14,10			2,56		
8	Na-gazdag	34,96	6,26	8,58	17,84		3,07	2,92	2,25	10,02			1,91		
9	Biomassza égetés	14,22	12,95	1,27	6,13	2,24	2,69	13,49	16,63	21,71		3,27	4,79	0,16	0,32
10	K-gazdag				2,90		8,54	10,32	41,62				0,41		
11	P-gazdag		6,65	4,33		19,34	7,64	3,88	17,42	4,02			1,69		
12	Ca- és P-gazdag	1,19	2,03	3,13	13,09	16,08	1,36	2,23	1,52	39,11			2,65		
13	Ca-gazdag	0,55	2,87	7,53	19,46		2,02	2,68	2,19	46,51			3,37		
Összesen		6,80	3,69	11,50	29,15		1,68	2,22	3,25	9,97	0,15		4,63		

A szemcsecsoportok nagy részét Si és Al tartalmú részecskék alkotják, amelyek az alumínium-szilikát (Al_2SiO_5) fő összetevő elemei. A statisztikai program minden esetben erős korrelációt mutatott a fenti két elem között. Ebből következik, hogy a debreceni városi aeroszol fő összetevője az ásványi por. Szilikátokra épülő csoportokon belül megkülönböztettem olyanokat, melyekben a természetes eredetű elemek koncentrációja magasabb, valamint olyanokat, melyekben a szennyeződésre utaló elemek fordulnak elő nagyobb mennyiségben.

A legnagyobb csoportba tartozik a részecskék több mint harmada. Ezt magas Al és Si koncentráció jellemzi, a részecskék eredete pedig a fent említett ásványi por. A második klaszterben az Al és a Si közötti korreláció ($r=0,45$, $p<0,001$) kisebb, míg a Si és az O között nagyobb ($r=0,50$, $p<0,001$) volt, mint az előző esetekben. Ezt a csoportot kvarcként (SiO_2) azonosítottam. A harmadik csoport magas Ca és S tartalma gipsz (CaS_2) jelenlétére utal, melybe a részecskék kis hányada tartozik. Ezen kívül a negyedik csoportban elkülönítettem alumínium-szilikátokat magas Ti tartalommal. A ötödik csoportot magas Fe-koncentráció jellemzi.

A klaszteranalízis eredményeként elsősorban a következő két csoport szolgál magyarázattal a Cl eredetére. A hatos csoportba a télen megjelenő aeroszol részecskék tartoznak, amelyek magas NaCl tartalmuk miatt az utak téli sózásából származhatnak. A síkosság-mentesítéshez Debrecenben 1:5 arányú homok-só keveréket használnak. A kiszórt mennyiség a lemosódásig PM légszennyezést okoz a járműforgalom által. A hetes csoportba a vizsgált aeroszol szemcsék tizede tartozik, amelyeket szintén magas NaCl koncentráció jellemez. Ezeket a részecskéket 2007. október 13-án és 2008. május 19-én gyűjtött mintákban detektáltuk. Az összetétel alapján a részecskék forrását tengervízként azonosítottam, amely hosszú távú transzport eredményeként jelenik meg a debreceni levegőben [Artaxo,1993; Koltay, 2006; Szoboszlai, 2009]. Az 5.6. ábrán a három napra visszszámolt légtömegek láthatóak. A backward trajektória szerint a

Jeges-tenger felől induló légtömegek 2007. október 13-án érték el Magyarországot, míg a Földközi-tenger felől indulók 2008. május 19-én.



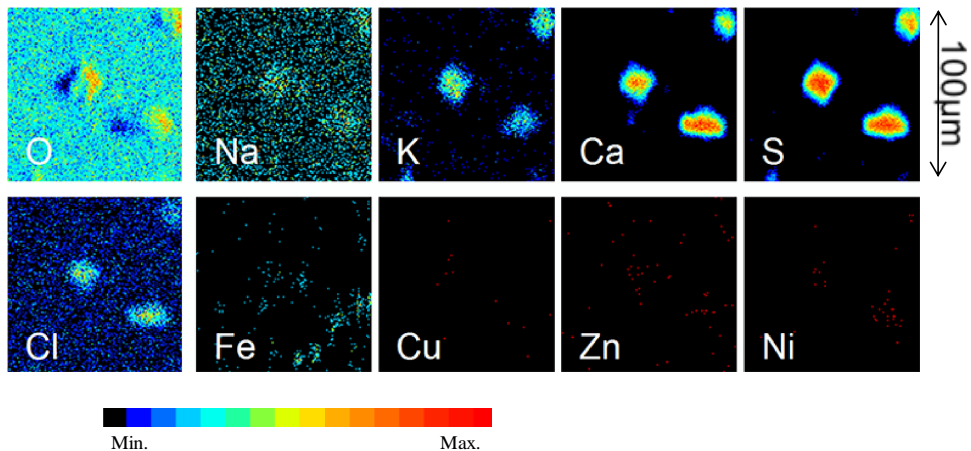
5.6. ábra a NOAA HYSPLIT három napra visszszámolt trajektóriái. A térképen a 2008. május 20-ra Magyarországra érkező légtömegek láthatóak. A színek a trajektóriák érkezési pontjának talajtól számított 200 (piros), 500 (kék) és 1000 m-es (zöld) magasságát jelentik.

Szintén 2008. május 19-én gyűjtött részecskék esetében magas Na tartalmú csoportot azonosítottam. Az aeroszol légköri transzportja során „öregedési” folyamatokon megy keresztül, amelynek következtében fizikai állapota és kémiai tulajdonságai folyamatosan változnak [Fuzzie, 2006]. Valószínűsíthető, hogy a Na nátrium-nitrát (NaNO_3) formában van jelen, ami a tengeri sót alkotó nátrium-klorid és a gáznemű nitrogén-dioxid, esetleg salétromsav kölcsönhatása útján keletkezik, klór/sósav felszabadulása közben. Így az aeroszolban, a tengervízhez képest, Cl hiány jön létre [Mészáros, 1997]. A további azonosított csoportok antropogén eredetűt

feltételezték. A kilencedik csoportot magas Na, Mg, Cl, K és Ca tartalom jellemez. Ezen elemek a biomassza égetés során keletkező hamuból származhatnak. A tizedik csoportot magas K tartalmú, míg a tizenegyes csoportot magas P tartalmú részecskék alkotják. A Debrecen övező mezőgazdasági területeken használt műtrágya összetétele alapján a csoportok forrásaként a mezőgazdaságot feltételeztem. A P foszfát formájában műtrágyaként kerül a talajba. A növények mintegy 20%-át képesek hasznosítani, míg a többi része adszorpcióval és kemoszorpcióval megkötődik a talajkolloidok felületén. A foszfát nagyon nehezen mosódik ki a talajból, általában erózióval, talajszemcsékkel együtt távozik [Obihara, 2006]. A K hasonlóan viselkedik. Eleinte a talajkolloidok felületén adszorbeálódik, majd egy része az agyagásványok rácsaiba is beépül. Gyakran juttatják klorid formájában a talajba. A tizenkettedik Ca-ban és P-ban gazdag csoport feltételezhetően kalcium-foszfát formában szintén a mezőgazdaság eredményeként jelent meg. Az utolsó csoportot Ca-ban gazdag részecskék alkotják, mely kalcium-karbonát (CaCO_3) jelenlétére utalhat. Ezen felül egyes szemcsék esetében erős a Ca és a Cl közötti korreláció. Ezen aeroszol részecskék megjelenését az Atomki-val szomszédos építkezésnek tulajdoníthatjuk.

5.3. Az emissziós epizódok vizsgálata egyediszemcse-analízissel

A 2007 és 2010 között gyűjtött epizódokat mutató mintákon a "bulk" analízist követően egyediszemcse-analízist végeztünk. A kiválasztott emissziós epizódokra láthattunk példát az 5.2 fejezetben. Az egyediszemcse-analízist ezen esetekben is számos $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ -es és $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ -es nagyságú terület protonnyalábos pásztázásával végeztük el. A mérések során közel 500 részecskén vettünk fel elemtérképet (lásd 5.7 ábra), valamint PIXE és STIM spektrumokat.

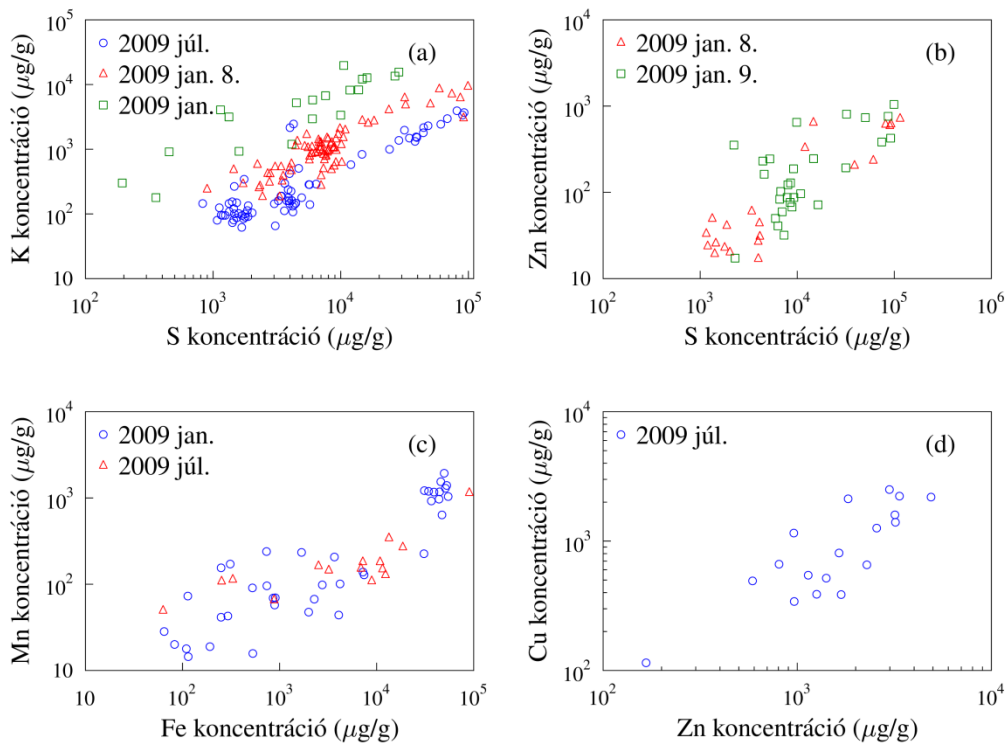


5.7. ábra Az egyediszemcse-analízis során kapott elemtérképek. A PIXE elemtérképein a szín – fekete (min.), piros (max.) – az aeroszol szemcsékben az adott elem koncentrációjának nagyságát mutatja.

Az on-axis STIM ~500 nm-es laterális felbontással megfelelő információt szolgáltat a részecskék méretéről és alakjáról, azonban az aeroszol szemcsék pontosabb morfológiai meghatározásához pásztázó elektronmikroszkópot alkalmaztunk. A pontmérések során megállapítottuk, hogy a vizsgált részecskék fő összetevői: Na, Ca, K, S, P és Fe, valamint a nyomelemek, úgymint Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Co és Pb. A magas kén tartalmú részecskék a téli és a nyári mintákban egyaránt megfigyelhetőek voltak. Továbbá ezen kéntartalmú aeroszol szemcsék esetében nagy koncentrációban voltak jelen a következő elemek is: Na, Ca, K, Fe, Zn. A nyomelemeket (Mn, Cu, Zn és Cr) a Fe-ban gazdag, míg a foszfort a Ca-ban gazdag részecskékben detektáltuk. A nikkelt nagy koncentrációban a V, Fe és S tartalmú, míg az ólmot a Na-ban, K-ban, Ca-ban, Fe-ban, Zn-ben vagy S-ben gazdag aeroszol szemcsékben figyeltük meg. Az előbbi olajégetés, az utóbbi szemcsék feltételezett forrása a hulladékfa égetése volt [Jöller, 2006].

5.3.1. Az emissziós epizódok aeroszol részecskéinek korrelációs vizsgálata

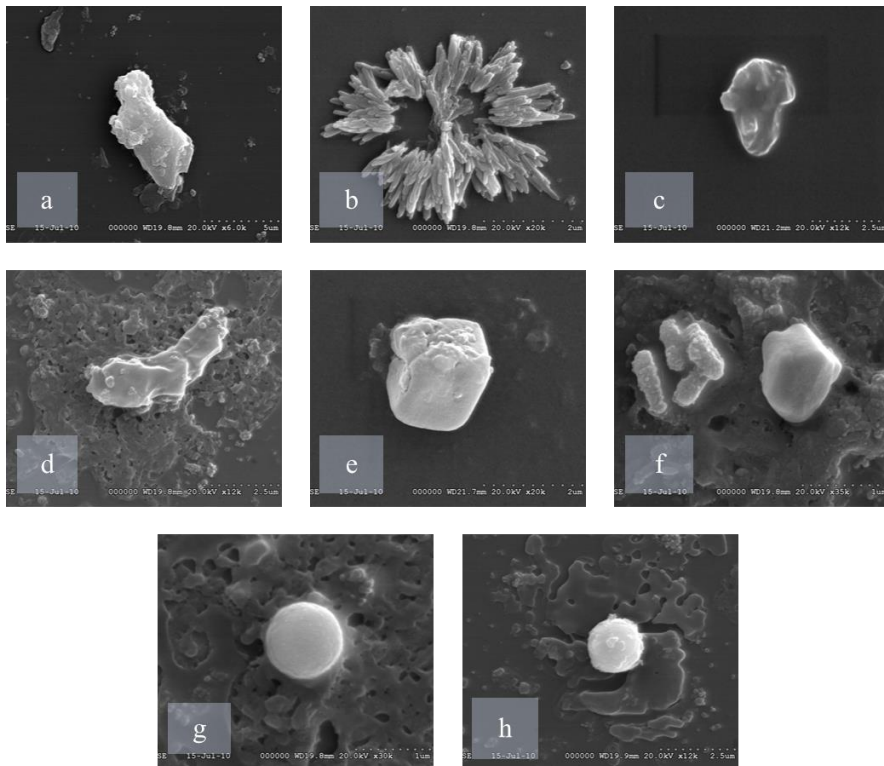
A feltételezéseket igazolandó korrelációs vizsgálatokat végeztem az elemek között, melynek eredményeit az 5.8. ábrán tüntettem fel. Azon részecskék esetében, ahol a S tartalom volt a meghatározó, a S erős korrelációt ($r=0,87$) mutatott a K-mal 2009. januárban, míg 2009 júliusában már gyengébb korrelációt ($r=0,64$) kaptam. Az ábrán jól látható, hogy 2009. januárban két minta esetében is ugyanazt tapasztaltam, mely az 4.2 fejezetben feltételezett biomassza égetést [Török, 2000] mint forrást igazolja a gázkrízis ideje alatt. Továbbá a téli időszakban magas korrelációt ($r=0,73$) mutatott a S és a Zn, valamint a Ca és a P ($r=0,91$) is. A fémek esetében a Fe-Mn ($r=0,79$) 2009. januárban, míg a Zn-Cu júliusban mutattak közepes korrelációt ($r=0,61$). Ezenfelül erős korrelációt ($r=0,78$) tapasztaltam a V és Ni között is, mely elemek esetében az arány 0,4 volt, ami az olajégetésre jellemző 0,33 rátához közelít [Osán, 2000; Watson, 2001]. A hierarchikus klaszteranalízis nem szolgáltatott új eredményeket a vizsgálat során, így nagyobb hangsúlyt fektettem az aeroszol szemcsék morfológiájának megismerésére.



5.8. ábra Korrelációs vizsgálatok a következő elemek között: K és S (a), Zn és S (b), Mn és Fe (c), Cu és Zn (d).

5.3.2. Az emissziós epizódok egyediszemcse-analízise pásztázó elektronmikroszkóppal

Miután egyértelmű kapcsolat tételezhető fel az aeroszol részecskék morfológiája, kémiai összetétele és környezeti hatása között, további vizsgálatokat végeztünk pásztázó elektronmikroszkóppal a pontosabb forrás azonosítás érdekében. Az 5.9. ábrán az azonosított részecskék morfológiája látható.



5.9. ábra Néhány városi aeroszol részecske pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvétele. (a) Al-Si-K-Ca-Fe-ban; (b) S-Ca-ban; (c) Ca-P-ban; (d) S-K-ban; (e) K-Cl-ban, (f) Zn-O-ban (bal) és Zn-S-ben (jobb), (g) Fe-Ni-Cr-Mn-ban, (h) Fe-O-ban gazdag részecskék.

A következő formájú részecskéket azonosítottam:

- *amorf*: Al-Si-K-Ca-Fe-ban, S-K-ban, P-Ca-ban és S-Ca-ban gazdag,
- *kristály*:
 - *NaCl-szerkezetben* kristályosodó NaCl, CaCl és KCl,
 - *köbös-szerkezetben* kristályosodó ZnS [Kittel, 1981],
- *gömb*: FeO-ban és Fe-Ni-Cr-V-gazdag aeroszol szemcséket figyeltem meg.

Az amorf szerkezetű részecskék között volt olyan, amelyet alumínium-szilikátként azonosítottam (5.9.a. ábra). A magas kén és kálium tartalommal rendelkező amorf szemcsék feltételezhetően biomassza égetés [Osán, 2002], pl. télen a fatüzelés, míg nyáron a mezőgazdasági területek tarlóégetésének következményei. Ezen felül kalciumban és foszforban gazdag részecskéket azonosítottam ugyanebben a csoportban (lásd 5.9.c. ábra), amelyek biomasszából eredhetnek. Másrészt a Ca és a P növényi tápanyagként és talajjavítószerként is ismert [Orbernberger, 1996]. Amorf alakot mutatott néhány Ca-ban és S-ben gazdag – gipszként azonosított –, valamint cinkben és oxigénben gazdag aeroszol részecske (5.9.f. ábra balra) is. Ez utóbbi esetben a feltételezett megjelenési forma a ZnO. A hulladékfa égetése során először cink-oxid részecskék képződnek, melyek lehetővé teszik a részecskék felületén hamu formájú összetevők kondenzációját, ezzel elnyomva az alkáli összetevők kicsapódását [Jöller, 2006]. A Zn ezen felül a fékek, valamint az autógumik kopásának eredménye is lehet [Salma, 2006]. A kénben és cinkben (5.9.f. ábra jobbra) gazdag szemcsék megjelenési formája a $ZnSO_4$ vagy a ZnS egyaránt lehet. Maga a cink és a kén együtt köbös kristályszerkezetet alkot. A NaCl-szerkezetben kristályosodó aeroszol szemcsék (5.9.e. ábra) magas nátrium, kalcium és kálium tartalmat mutattak, ezáltal alátámasztva az előző vizsgálatok eredményeit, melyek szerint ezek feltételezett forrásai az utak téli sózása, a tengeri só, a mezőgazdaság és az építkezés. Végül a gömb alakú részecskék között megfigyeltem magas fémtartalmúakat (Fe, Mn, Cr, Ni) a 2009. januári mintákban, s ezek mellett vasban és oxigénben gazdag szemcséket is detektáltam. Maga a gömb alak magas hőmérsékleten történő folyamat eredményeként alakul ki, így tehát ezen aeroszol feltételezett forrása az ipar vagy a közlekedés.

6. fejezet

A városi aeroszol vizsgálata szmog ideje alatt

A városokban a levegőszennyeződés időnként jellegzetes szmog (füstköd) kialakulásához vezet. Leggyakrabban anticiklonális, szélcsendes helyzetben a kondenzációs magok felszaporodnak, illetve sajátos levegőkémiai folyamatok mennek végbe erős napsugárzás hatására a városi levegőben. A levegőben található szennyezőanyagoktól függően megkülönböztetünk ún. *London-típusú*¹⁶ és ún. *Los Angeles-típusú*¹⁷ füstködöt. Napjainkban a fejlett országokban a hatékony levegőtisztaság-védelmi intézkedések miatt a London-típusú szmog már nem fordul elő.

A kialakuló erős téli légszennyezettségi állapot különbözik a tavaszi-nyári időszakban esetlegesen kialakuló fotokémiai szmogtól. Az erős szennyezettséget vagy fotokémiai szmogot eredményező stabil meteorológiai helyzetek földrajzilag több száz, illetve ezer km-re is kiterjednek, a források térbeli eloszlása, a légköri transzport és az aeroszol részecskék hosszú tartózkodási ideje (5-7 nap) miatt magas aeroszol tömegkoncentrációt eredményezve (háttérterületeken is). A közvetlen helyi szabályozás lehetőségei ezért erősen korlátozottak, a tájékoztatáson kívül legfeljebb a helyi aeroszol-légszennyezettség csekély mértékű mérséklésére elégségesek.

(Magyar Aeroszol Társaság, 2009)

Debrecenben a Tiszántúli Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség az alábbi helyszíneken működtet automata mérőállomásokat (lásd 4.1.1. ábra): Kalotaszeg tér, Klinikák és Hajnal utca. A mérőállomások adatai alapján a hivatalos megállapítások a következő tendenciákat mutatták: 2006 és 2010 között a

¹⁶ A *London-típusú*, más néven a redukáló, szmog kialakulásának okai a fosszilis tüzelőanyagok, elsősorban a szén égetése során levegőbe kerülő SO₂ és a korom. A lehűlő levegő eléri a telítettségi állapotot és a nagyszámú kondenzációs magon (koromszemcséken) kicsapódnak a vízcseppek, melyeket a levegő SO₂ tartalma savassá tesz. Ez a szmogtípus a mérsékelt övezetben, a téli félév során, inverziós állapotban, magas relatív páratartalomnál, 1-4 °C-os hőmérsékleten alakul ki.

¹⁷ A *Los Angeles-típusú*, más néven fotokémiai, szmog képződéséért a közlekedési járművek által kibocsátott szennyezőanyagok a felelősek. Elsősorban nyáron, erős UV-sugárzás hatására alakul ki. A fotokémiai folyamatok eredményeként keletkező jellegzetes füstköd komponensei az ózon, a peroxiacetil nitrát (PAN), a salétromsav és a hidrogén-peroxid.

tájékoztatási, elsősorban a *riasztási*¹⁸ esetek száma és az egy évre vonatkoztatott küszöbértékeket meghaladó összes napok száma jelentősen csökkent az előző évekhez viszonyítva. Azonban 2011 októberében és novemberében Közép-Európában tartósan uralkodó anticiklonális időjárásnak köszönhetően több nagyvárosban szmog alakult ki. Így Debrecenben is a meteorológiai paramétereknek (szél, *keveredési rétegvastagság*¹⁹) és az elhúzódo inverziós helyzeteknek köszönhetően egymást érték a PM₁₀ tájékoztatási és riasztási küszöbértéket meghaladó rendkívüli légszennyezettségi helyzetek. November 5-én elrendelték a szmogriadó riasztási fokozatát, ugyanis 3 napig a mérőállomásokon küszöbérték feletti PM₁₀ mennyiséget detektáltak a műszerek. Az ily mértékű feldúsulás oka, hogy az éjszakai órákban kialakuló inverziós réteg megakadályozza a vertikális légcserét. A forrásokból kikerülő szennyezőanyagok a felszínhez közel terülnek szét, majd a nappali órákban táguló keveredési réteg hatására sem hígulnak fel. Így a levegőminőség lényeges javulása nem tapasztalható.

Ebben a fejezetben bemutatom a 2011. novemberi szmogriadó ideje alatt gyűjtött légköri aeroszol forrásait, az elemkoncentrációk és a keveredési rétegvastagság időbeli változásait, valamint a feltérképezett forrásterületeket.

6.1. A szmog ideje alatt gyűjtött aeroszol mintavétele és analízise

2011 novemberében két mintavételi kampányt folytattunk a PIXE International streakerrel és a 10 fokozatú PIXE International kaszkád impaktorról (lásd 2.1 fejezet). A mintavétel a szokásos helyen, az MTA Atomki udvarán, a földfelszíntől 2 m-re zajlott. A streaker esetében a mintavételi kampány november 2-8. és 15-21. között, míg a kaszkád impaktor esetében 2-5., 7-9. és 15-17. között történt. A gyűjtött

¹⁸ A PM₁₀ átlagértékére a 25/2008. (X.17.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelete állapította meg az önálló tájékoztatási (75 µg/m³) és riasztási (100 µg/m³) küszöbértéket, mely 2008 novemberében lépett hatályba.

¹⁹ A földfelszíntől számítva annak a légköri rétegnek a vastagsága, amelyben a szennyezőanyagok – feltételezés szerint – a konvekció miatt átkeverednek.

aeroszol minták „bulk” analízise a már többször említett makro-PIXE módszerrel történt. Összesen 350 minta elemösszetételét határoztuk meg a következő elemekre: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Br és Pb. A BC meghatározásához itt is reflektométert alkalmaztam. A PIXE spektrumok kiértékelése a PIXYKLM programmal történt, majd a kapott eredményeken statisztikai analízist végeztem a PMF modell segítségével. A keveredési rétegvastagság modellezéséhez a következő numerikus időjárás-előrejelző programcsomagokat alkalmaztuk: AROME, AERMOD, WRF [Szintai, 2008].

6.2. A szmog ideje alatt gyűjtött városi aeroszol elemkoncentrációi, az elemkoncentrációk dúsulása és a frakciók aránya

Kiszámítottam az egyes elemek átlagkoncentrációját, földkéregre vonatkoztatott dúsulási tényezőit, valamint a finom és a durva frakció arányát, amely függ az alkotórészek eredetétől. A dúsulási tényezőt a kontinentális földkéreg valamely alkotóelemére (Al, Ti vagy Sc) a következő képlet alapján számítottam [Mason 1966],

$$C_{\text{dús}} = \frac{C_{\text{atm}}^X / C_{\text{Ref}}^X}{C_{\text{kéreg}}^X / C_{\text{kéreg}}^X}, \quad (6.2.1)$$

amelyben a C_{atm} és a $C_{\text{kéreg}}$ az illető elem légkörbeli, illetve földkéregbeli koncentrációját jelenti. Referencia elemként a szilíciumot használtam. A 10-nél kisebb dúsulási tényezőjű elemeket a szakirodalom alapján természetes forrásúnak tekintjük, míg a 10-nél nagyobbakat antropogén eredetűnek [Trots and Van Grieken, 1997]. Egyes tanulmányok nem kéreg eredetű hozzájárulásnak tekintik, ha valamely elem esetében 5-nél nagyobb ezen érték. A kapott eredményeket az 6. táblázatban tüntettem fel.

6. táblázat Az elemkoncentrációk ng/m³-ben megadott átlaga és szórása, valamint az elemkoncentrációk dúsulási tényezője és a finom-durva frakció aránya.

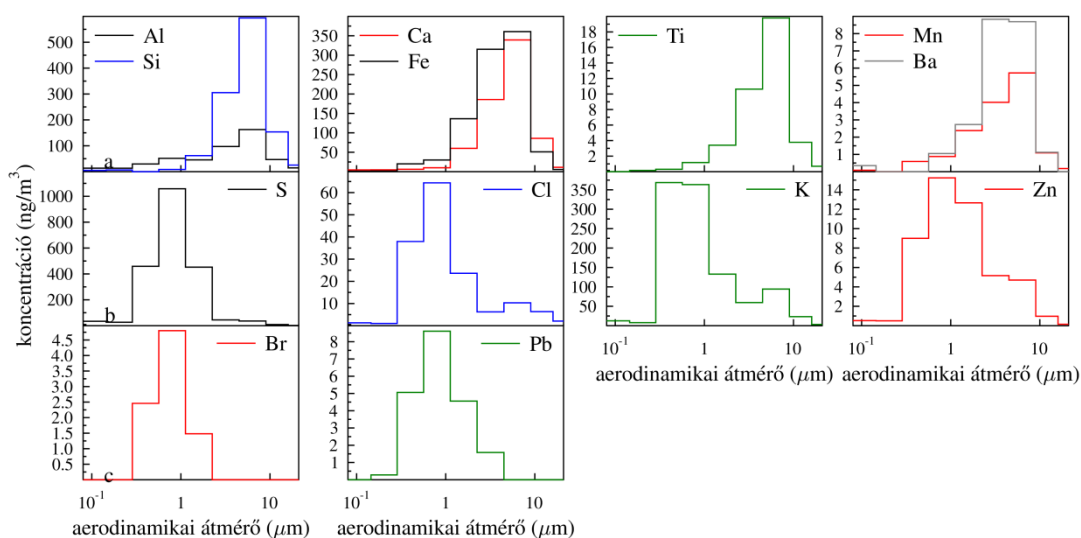
	PM _{2,5}	EF _{2,5}	PM _{2,5-10}	EF _{2,5-10}	PM _{2,5} /PM _{2,5-10}
Al	60±33	1	<DL		
Si	190±70		294±77		0,7
P	<DL		28±8	22	
S	1888±704	11651	141±167	580	25,4
Cl	28±16	313	62±85	485	0,9
K	704±401	41	71±61	3	14
Ca	49±39	2	212±56	6	0,2
Ti	4±2	1	9±5	2	0,5
Cr	5±1		4±1		1,1
Mn	3±1	5	3±1	3	1
Fe	100±61	3	106±51	2	1
Ni	5±1	99	4±1	59	1,1
Cu	6±4	155	8±5	138	0,9
Zn	35±30	766	12±12	171	4,1
Br	17±4		7±1		
Ba	<DL		12±5		
Sr	<DL		16±4		
Pb	26±18	3026	17±7	1205	1,8
BC	6866±4655				

A 6.2. táblázat alapján megállapítható, hogy a PM_{2,5} módusú aeroszol tömegkoncentrációjához legnagyobb mértékben a S, K és BC járult hozzá, míg a PM_{2,5-10} esetében inkább a talaj eredetű elemek (Si, Ca), valamint a S volt meghatározó. A dúsulási tényező tekintetében mindkét frakcióban talajeredetű elemnek tekinthető az Al, Ca, Ti, Mn és a Fe, míg antropogén elemnek a S, Cl, Ni, Cu, Zn és a Pb. Továbbá antropogén eredetű a K a finom és a P a durva módusban. Mindebből arra következtethetünk, hogy mindkét frakcióban hasonlóak voltak az aeroszol források. A PM_{2,5}-PM_{2,5-10} arány megmutatja, hogy egy adott elem a finom vagy a durva frakcióban domináns-e. Amennyiben az előbb említett arány 1-nél nagyobb, az elem a finom

frakcióban a meghatározó. A kampány során a S, K, Zn és az Pb a finom, míg a Si, Ca, Ti a durva frakcióban volt jellemző. Továbbá a két frakcióban közel egyenlő arányban fordult elő a Cl, Cr, Mn, Fe és a Ni.

6.3. A városi aeroszol méreteloszlása szmog ideje alatt

A fentiek mellett megvizsgáltam a mintavételi kampányok alatt kaszkád impaktorról gyűjtött aeroszol elemkoncentrációit a méreteloszlásuk függvényében (lásd 6.1. ábra).



6.1. ábra Néhány elem méreteloszlása szmog ideje alatt 2011 novemberében.

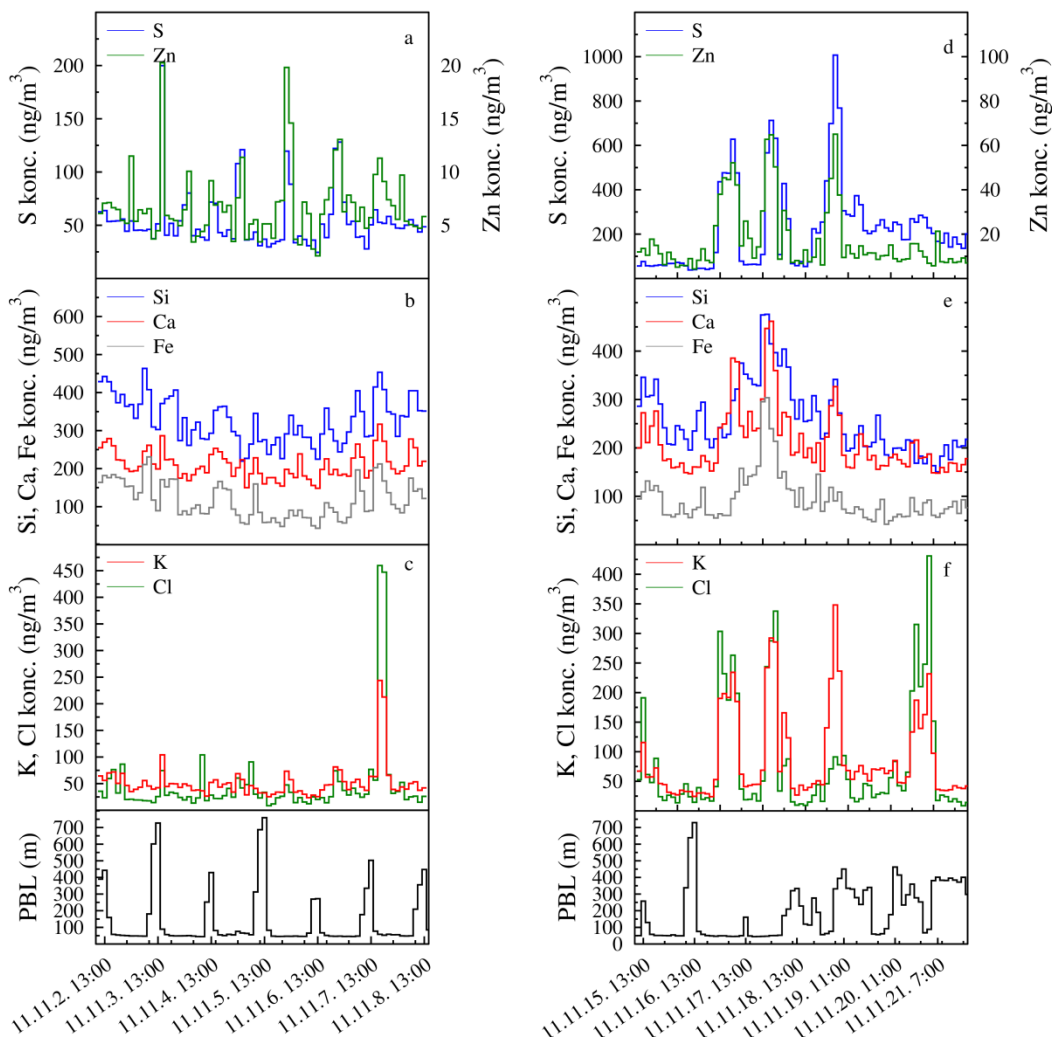
A három mintavétel során az elemeloszlások hasonlóak voltak, így a november 2. és 5. között zajlott gyűjtés eredményeit ismertetem. A méreteloszlásnak megfelelően az elemeket 3 csoportba osztottam. Az első tartalmazza az alumínium szilikát ásványok elemeit (Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe és Ba), melyeknél egy domináns csúcsértéket figyeltem meg a durva frakcióban (4-8 μm). Feltételezhető, hogy ezek mechanikai folyamatok, melyek a talaj vagy az út pora reszuszpenziójának

eredményeként jelennek meg ebben a módusban [Seinfeld and Pandis, 1998]. A második csoport antropogén elemekből áll: S, K, Cl és Zn. Egy szignifikáns csúcs jelent meg a cseppmódusban (0,5-1 μm) és egy kisebb a 4-8 μm mérettartományban. Ezek az elemek magas hőmérsékletű folyamatok – pl. biomassza égetés – során szabadulnak fel. A finom frakciójú aeroszol szemcséknek nagyobb fajlagos felületük van, mint a durva módusúaknak, Emellett a kondenzáció- vagy reakcióképes elemek (K, Na, S, Cl, Zn, Pb) koncentrációja nő az aeroszol részecskék csökkenő méretével [Obernberger, 2006].

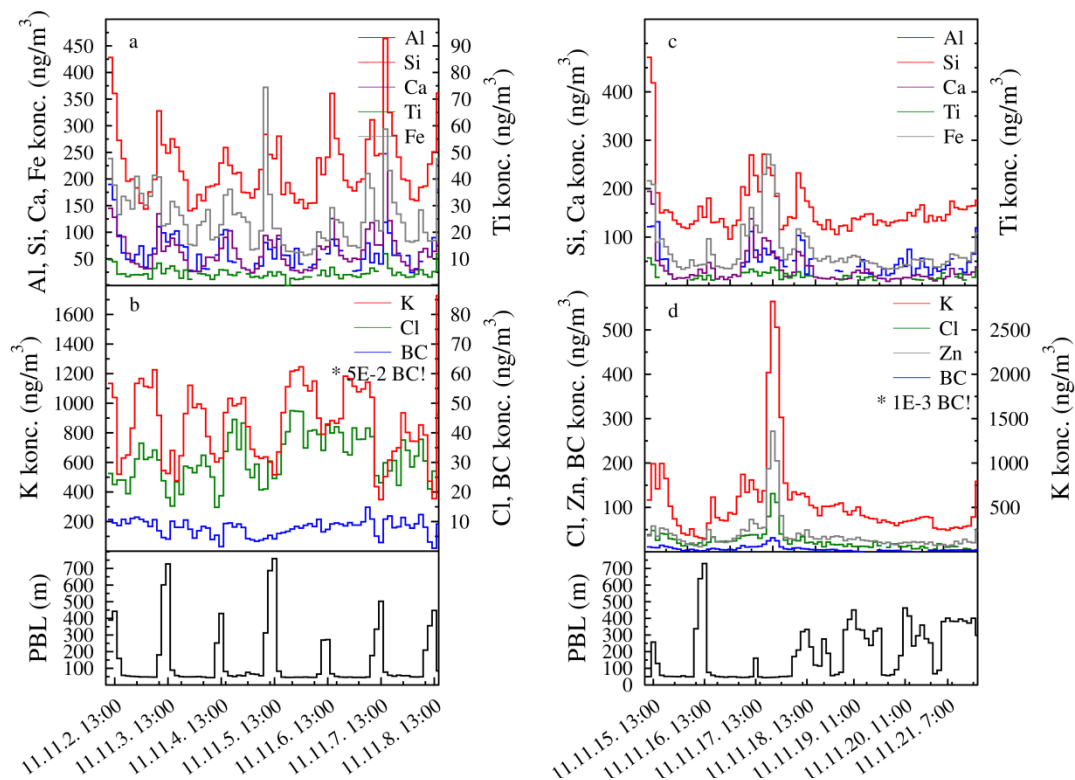
A harmadik csoportban a Br és Pb méreteloszlása volt hasonló. Ezek az elemek alacsony koncentrációja szintén a cseppmódusban (0,5-1 μm) mutatott maximumot. Feltételezett közös forrásuk a gázolaj [Götschi, 2005].

6.4. A városi aeroszol elemkoncentrációk időbeli alakulásának és a keveredési rétegvastagság időbeli változásának összehasonlítása

A 4.2 fejezetben bemutatott városi aeroszol elemkoncentrációk időbeli alakulásánál leírt korrelációkat néhány elem esetében a szmog ideje alatt is megfigyeltem (lásd 6.2. és 6.3. ábra). Ennek alátámasztására – a két mintavételi kampányt összevonva – Spearman korrelációs vizsgálatokat végeztem az adathalmazon. Az eredmények esetleges torzulása elkerülése érdekében a nagyobb emissziókat mutató mintákat kizártam a vizsgálatokból. Erős korrelációt mutattak a durva frakcióban a Si-Ca ($r=0,74$, $p<0,001$), a Si-Fe ($r=0,87$, $p<0,001$), a S-Zn ($r=0,75$, $p<0,001$), a K-Cl ($r=0,75$, $p<0,001$), a Ca-Fe ($r=0,75$, $p<0,001$) és a Cu-Zn ($r=0,72$, $p<0,001$), míg a finom frakcióban az Al-Si ($r=0,71$, $p<0,001$), a Si-Ca ($r=0,93$, $p<0,001$), a Si-Fe ($r=0,85$, $p<0,001$), a K-Cl ($r=0,83$, $p<0,001$), a Cl-BC ($r=0,78$, $p<0,001$), a K-BC ($r=0,74$, $p<0,001$), a Mn-Fe ($r=0,78$, $p<0,001$), a Fe-Cu ($r=0,78$, $p<0,001$), a Cu-BC ($r=0,74$, $p<0,001$), a Fe-BC ($r=0,72$, $p<0,001$) és a Zn-BC ($r=0,74$, $p<0,001$). Ezek alapján a feltételezett források a szmog ideje alatt a talaj, a biomassza égetés és a közlekedés.



6.2. ábra Néhány elemkoncentráció és a keveredési rétegvastagság időbeli alakulása a szmog ideje alatt a durva frakcióban 2011 novemberében.



6.3. ábra Néhány elemkoncentráció és a keveredési rétegvastagság időbeli alakulása szmog ideje alatt a finom frakcióban 2011 novemberében.

Vizsgáltam a kapcsolatot az elemkoncentrációk és a keveredési rétegvastagság alakulása között. A 6.1 fejezetben említett modellek számításai alapján az AROME és a WRF eredményei között közepes korrelációt ($r=0,51$, $p\leq 0,001$) kaptam. Az analízishez a WRF által kapott értékeket alkalmaztam. A keveredési rétegvastagság magassága a déli órákban maximális, majd az éjszakai órákban minimális volt. A korrelációkat az elemkoncentrációk időbeli alakulása és a *keveredési rétegvastagság* (“mixing-layer height”, a továbbiakban *MLH*) között először a két mintavételi kampány adatait összevonva vizsgáltam. A finom frakcióban közepes negatív korrelációt kaptam a $MLH-Cl$ ($r=-0,60$, $p<0,001$), a $MLH-K$ ($r=-0,58$, $p<0,001$) és a $MLH-BC$ ($r=-0,58$, $p<0,001$) között, ami a K, a Cl és a BC koncentrációjának

ellentétes változását jelzi a keveredési rétegvastagság alakulásával. A napi koncentrációváltozás menete ezen elemek esetében a következő volt: maximum az éjszakai órákban és minimum a nappali órákban. Feltételezhető, hogy az éjszakai lakossági fűtés és az alacsony MLH magasság eredményezte ezt a tendenciát.

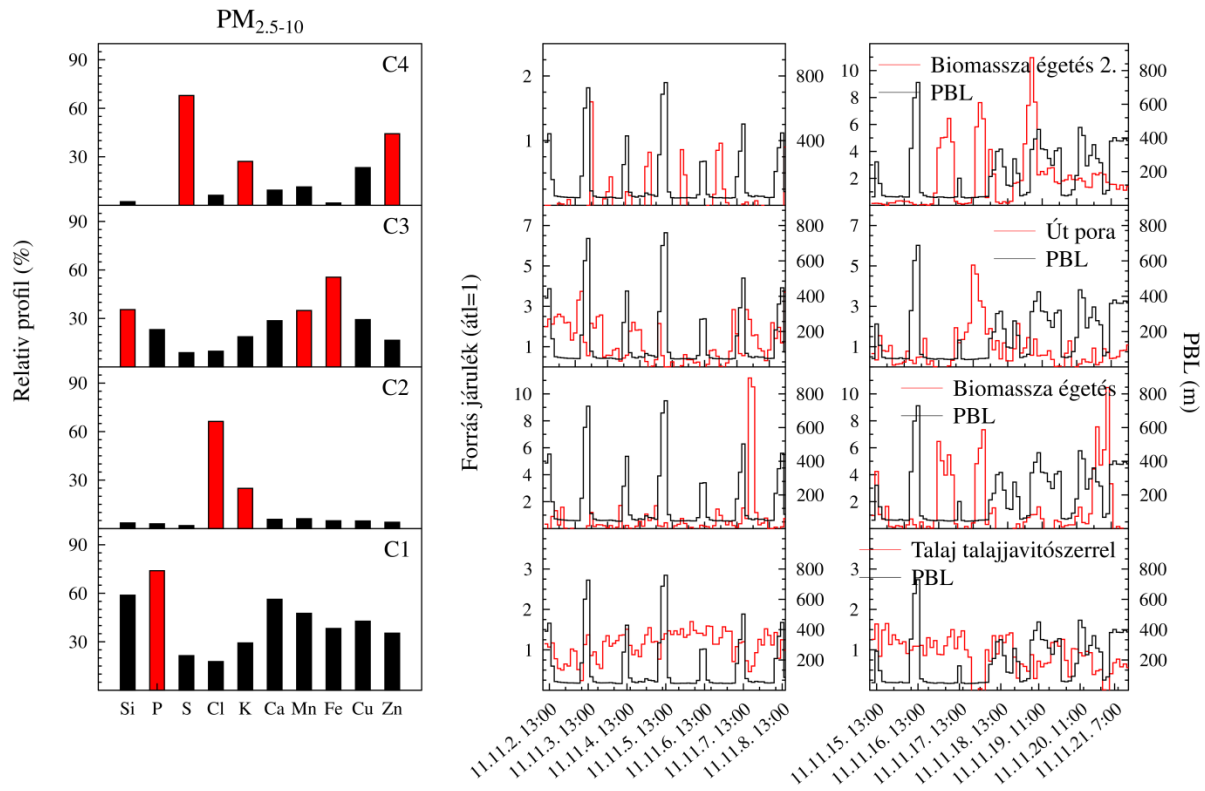
Mivel a második mintavételi időszak alatt a meteorológiai paraméterek (hőmérséklet, páratartalom, keveredési rétegvastagság) megváltoztak, s ez torzíthatta a korrelációt, a két mintavételi kampányt külön-külön is megvizsgáltam. Az így kapott eredmények a 6.3 ábrán láthatóak. Az első mintavételi időszakban a közepes negatív korreláció a MLH és a K ($r=-0,66$, $p<0,001$), valamint a MLH és a Cl ($r=-0,55$, $p<0,001$) között, míg alacsony negatív korreláció volt megfigyelhető a MLH és a BC ($r=-0,30$, $p<0,01$) esetében. Mindez alátámasztja az ellentétes időbeli változást, ami a 6.3.b ábrán látható. Ugyanakkor a talaj ásványalkotó elemeinek koncentráció változása az előzővel ellentétes tendenciát mutatott (lásd 6.3.a ábra). Pozitív közepes korrelációt tapasztaltam a MLH-Al ($r=0,50$, $p<0,001$), a MLH-Si ($r=0,63$, $p<0,001$), a MLH-Ca ($r=0,56$, $p<0,001$) és a MLH-Ti ($r=0,54$, $p<0,001$) esetében, ami az azonos időbeli alakulást bizonyítja. A megjelenő nappali koncentráció-növekedést a közlekedés által felvert por eredményezhette.

A második mintavételi kampány során a finom frakcióban a Zn és a biomassza égetést nyomjelző elemek (K, Cl, BC) közepes negatív korrelációt mutattak a MLH változásával. A kapott korrelációk a következők voltak: MLH-Cl ($r=-0,63$, $p<0,001$), MLH-K ($r=-0,44$, $p<0,001$), MLH-Zn ($r=-0,46$, $p<0,001$) és MLH-BC ($r=-0,63$, $p<0,001$). Emellett a durva frakcióban a MLH szintén negatív korrelációja volt jellemző a talaj eredetű elemek közül a Si-mal ($r=-0,49$, $p<0,001$) és a Ca-mal ($r=-0,43$, $p<0,001$). November 17-én az esti órákban néhány elem szignifikáns koncentráció növekedését figyeltem meg mindkét frakcióban, amikor az MLH a legalacsonyabb (~50 m) volt (lásd 6.3.c. és d. ábrán). A finom módusban a K, Cl, Fe, Cu, Zn, Pb és BC, míg a durva módusban a Si, Ca, Fe, Mn, Cu és Zn koncentrációjában észleltem növekedést.

A pontosabb forrás meghatározás érdekében további vizsgálatok szükségesek a pásztázó ionmikroszondán.

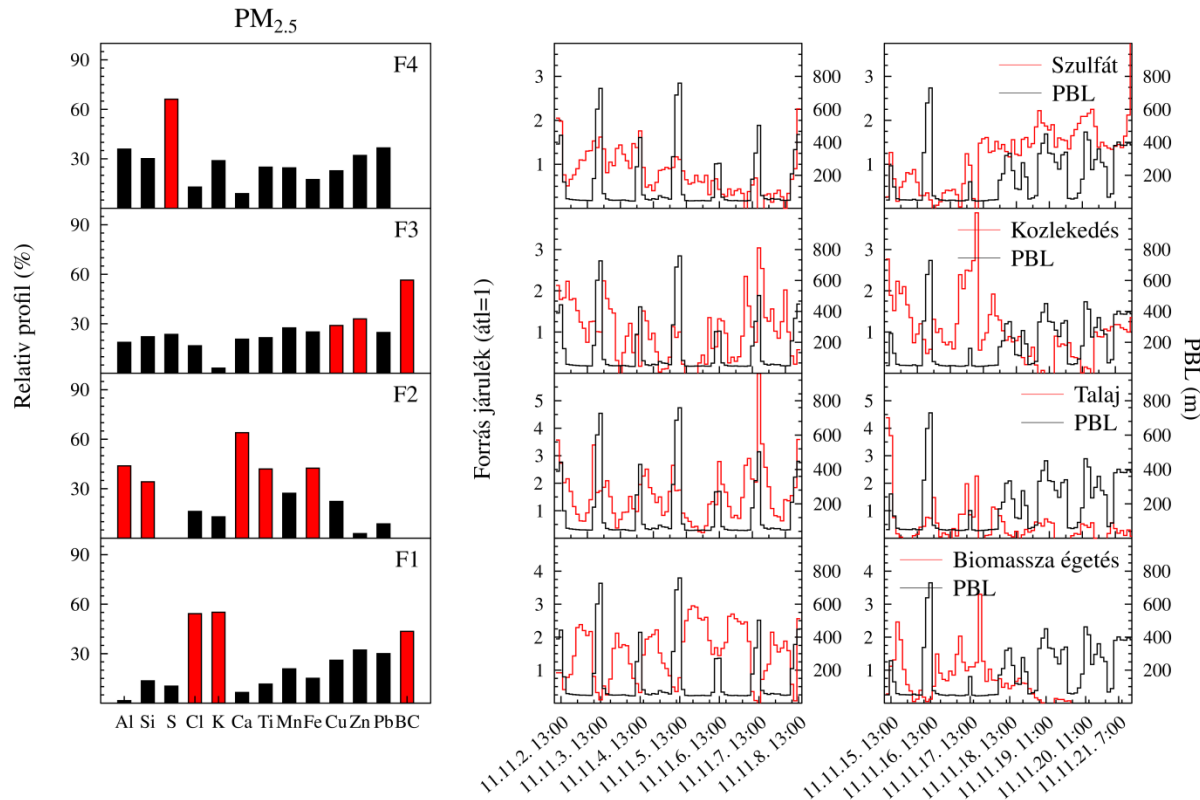
6.5. A városi aeroszol forrásainak azonosítása szmog ideje alatt, PMF modell alapján

A feltételezett források pontos azonosításához a pozitív mátrix faktorizációt alkalmaztam, melynek eredményeként 4-4 faktort kaptam mindkét módusban. Az analízisből a nagyobb emissziókat mutató mintákat ebben az esetben is kizártam. Továbbá a kevés adat miatt néhány elem (Cr, Ni, Br, Ba, Sr) is kikerült a modellezésből. A kapott forrásprofilok, valamint a források járuléka a keveredési rétegvastagság függvényében a durva frakció esetében az 6.4. ábrán, míg a finom módus esetében a 6.5. ábrán láthatóak. Mindemellett a források lokális széliránytól és szélsébségtől való függését is vizsgáltam, amelyet a 6.6. ábrán tüntettem fel. A forrásterületek feltérképezéséhez a források hozzájárulásának a felső 15%-át vettem figyelembe.



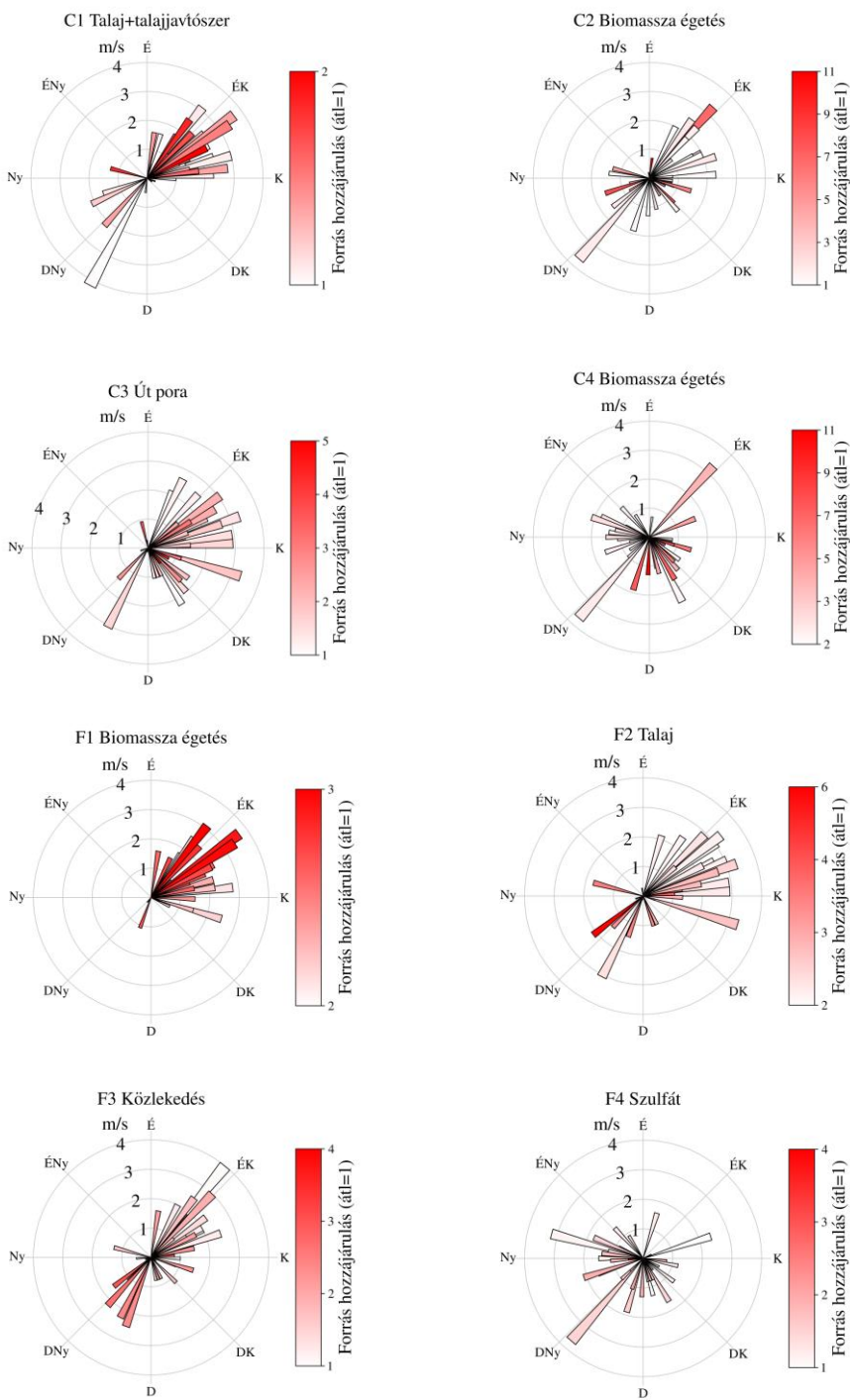
6.4. ábra A durva frakció forrásprofilja (az egyes forrásoknak az elemkoncentrációkhoz való relatív járuléka %-ban megadva) és a források járuléknak alakulása (átl=1) a keveredési rétegvastagság (PBL) időbeli változásával (fekete vonal) együtt. (C1) Talaj talajjavítószerrel, (C2) Biomassza égetés, (C3) Az út pora, (C4) Biomassza égetés 2.

A durva frakcióban az első faktorra jellemző a magas P és talajásvány-alkotó elemtartalom (Si, Ca, Mn). Az 5.2.2 fejezetben már bemutattam, hogy a P foszfát formájában nagyon jól adszorbeál a talajkolloidokon, így a feltételezett forrás a talaj talajjavítószerrel vagy műtrágyával. Ezen forrás esetében az elsődleges szélirány északkeleti volt, amerre Debrecen kertvárosa, tangazdasága, valamint a Dél-Nyírség mezőgazdasági területei találhatóak. A második faktor nagy százalékban a biomassza égetésre jellemző elemekben (K, Cl) gazdag. A maximum hozzájárulások elsősorban az éjszakai vagy a reggeli órákban jelentkeztek, az uralkodó szélirány pedig szintén észak-északkeleti volt. A harmadik faktort az út poraként azonosítottam annak magas Si, Mn, Fe tartalma miatt. A Fe:Mn ráta 56:1 volt, ami az út porára jellemző 50:1-hez közelít [Watson, 1979]. A hozzájárulások napi menetében megfigyelhető, hogy a maximumok nappal jelentek meg az egyik fő útvonal irányából, ahol a villamosvonal újítása is zajlott a vizsgált időszakban. A negyedik faktort a S 68%-a, a Zn 44%-a és a K 27%-a jellemzi, amely együtt a biomassza égetés eredményeként kerülhet a levegőbe. Ebben az esetben is az éjszakai és a reggeli órákban tapasztaltam a hozzájárulás maximumait. Azonban az uralkodó szélirány alapján, amely kelet-délkelettől nyugat-délnyugatig terjedt, megállapítható, hogy más a forrásterület, mint amit az első faktornál kaptam.



6.5. ábra A finom frakció forrásprofilja (az egyes forrásoknak az elemkoncentrációkhoz való relatív járuléka %-ban megadva) és járuléknak alakulása (átl=1) a keveredési rétegvastagság (PBL) időbeli változásával (fekete vonal) együtt. (F1) Biomassza égetés, (F2) Talaj, (F3) Közlekedés, (F4) Szulfát aeroszol.

A finom frakcióban azonosított első faktor a K 55%-át, a Cl 54%-át és a BC 43%-át tartalmazza, amely feltételezhetően biomassza égetés eredményeként jelent meg a városi légkörben. A BC a K mellett tipikus nyomjelzője a biomassza égetésnek (lakossági fatüzelés, a mezőgazdasági földek és a fahulladék égetése, tarlóégetés). A forrás-hozzájárulások az éjszakai órákban voltak szignifikánsak, amely megerősíti az 6.4 fejezetben tárgyaltakat. A szélirány észak-északkelettől keletig változott, ami alapján szintén Debrecen kertváros területeit azonosítottam forrás területként. A második faktort magas Ca (64%) mellett természetes eredetű elemek Al (44%), Fe (43%) és Si (34%) jelenléte jellemzi, amely a löszös talajt reprezentálja. A hozzájárulás napi tendenciája itt is alátámasztja a 6.5. fejezetben írtakat, mely szerint a nappali koncentráció maximumok egybeestek a planetáris határréteg maximumaival. A szélirány a délnyugati vagy északkeleti szektor felől volt domináns. A harmadik faktort elsősorban fémek – főbb komponensei a Mn, Fe, Cu, Zn és Pb – és a BC alkotják. Ezek valószínűsíthető forrása a közlekedés (Vianna, 2008). Az eredetüket illetően a korom a dízelmotorokhoz [Puri et al. 1996], a Cu a fékek kopásához, valamint a Zn a gumik kopásához vagy a kenőolajokhoz köthető. A Mn-t mangán-trikarbonil adalékként alkalmazzák ólommentes benzinekhez [WHO, 1981], a teljesítmény növelése érdekében [Pellizzari, 1999]. Az ólmozott benzin betiltása óta csökkent az ólomkibocsátás az elmúlt évtizedben, azonban az Pb még mindig jelen van az út porában [Kar, 2010]. A hozzájárulás hasonló napi menetet mutatott a talajként azonosított faktoréval. Így feltételezhető, hogy a fő hatás a közlekedés által keltett talaj reszuszpenzió. Az utolsó faktort annak magas kéntartalma (66%) miatt szulfátként (SO_4^{2-}) azonosítottam. Továbbá magas %-ban volt jelen az Pb (37%), az Al (36%) és a Zn (32%) is. A 4.4 fejezetben már említettek alapján a debreceni légkörben a szulfát aeroszoknak csak kis részét adják lokális források, ehelyett az általában hosszú távú transzport eredményeként jelenik meg [Borbélyné-Kiss, 1999].



6.6. ábra A faktorok lokális szélirány szerinti eloszlása.

Összefoglalás

Forgalmas városi környezetben az egyik legkárosabb légszennyező anyag a légköri aeroszol, mert káros hatással van az emberi egészségre és az épített környezetre. Mindezen hatások feltérképezésében lényeges a légköri aeroszol kémiai összetételének, méreteloszlásának, idő- és térbeli alakulásának, valamint forrásainak ismerete. Doktori értekezésemben az MTA Atommagkutató Intézetének Ionnyaláb-fizikai Osztályán 2007 és 2011 között városi aeroszol kutatása terén elért eredményeket mutatom be. Munkám során a városi aeroszol forrásainak, a kibocsátások időbeli alakulásának, napi és szezonális változásának, valamint azok forrásterületeinek meghatározására összpontosítottam. A városi aeroszol forrásainak jellemzéséhez méret szerinti szeparációt és időbeli feloldást lehetővé tevő mintavételi technikákat (kaszád impaktor, „streaker”) alkalmaztam. A minták elemösszetételnek meghatározását PIXE és mikro-PIXE analízissel, míg a források azonosítását statisztikai módszerek (pozitív mátrix faktoranalízis, hierarchikus klaszteranalízis) segítségével végeztem.

1. Debreceni városi aeroszol forrásai

Ebben a munkában a 2007 és 2011 között gyűjtött mintákat vizsgáltuk PIXE módszerrel. A kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy a mintavételi kampányok alatt néhány elemkoncentráció időbeli változása erős korrelációt mutatott egymással. Ezek az időbeli korrelációk többször megjelentek a talajásványt alkotó (Al, Si, Ca, Fe, Mn, Ti), a biomassza égetést nyomjelző (S, K, Cl), valamint az Pb és a Zn elemek esetében.

PMF analízissel (a 2007 és 2009 között gyűjtött minták adatai alapján) megállapítottam, hogy a finom módusban az aeroszol forrásai a szulfát, a biomassza égetés, a talaj, az út pora és villamosközlekedés, a Pb-Zn korrelációval nyomjelzett forrás, Cl-al nyomjelzett és a Si. A durva frakcióban azonosított források a közlekedés,

az olajégetés, a talaj, a biomassza égetés, a villamosközlekedés, a Pb-ban bedúsult talaj, valamint egy Cl-os forrás.

A PMF analízissel feltérképeztem a források szezonális- és napszakos hozzájárulásait. A talaj járuléka az őszi és a tavaszi, míg a közlekedés járuléka az őszi és a téli mintavételi kampányok alatt érte el maximumát. A talaj forráserőssége hétköznapokon és nappal volt maximális. A klórként és a biomassza égetésként azonosított források legnagyobb forrás járulékát télen figyeltem meg. Az égetés esetében éjszakai maximumokat tapasztaltam. A kampányok alatt a szulfát hozzájárulása mind szezonálisan mind napi szinten egyenletes volt.

2. A források azonosítása egyediszemcse-analízis alapján

Kimutattam ún. emissziós epizódokat, amikor egy vagy több elem koncentrációja szignifikánsan megnőtt néhány óra időtartamra. Az ilyen intenzív változásokat mutató mintákon, valamint azokon, amelyek esetében nem sikerült a forrást pontosan azonosítani (pl. a Cl) egyediszemcse-analízissel meghatároztuk az aeroszol részecskék elemkoncentrációit.

Szaharai por jelent meg több mintavételi kampány alatt (2008. május, 2008. augusztus, 2009. január, 2009. július), amelyeket a Ti/Fe és a Ti/Ca elemarányok változásában figyeltem meg. Továbbá több antropogén epizód esetében a Cl fémekkel (Cu, Zn, Pb) való megjelenése volt jellemző 2009-ig, melynek forrása valószínűen a hulladékfeldolgozó üzem.

A hierarchikus klaszteranalízissel megállapítottam, hogy a szemcsecsoportok alapját szilícium és alumínium tartalmú részecskék alkotják. A szilikátokra épülő csoportokon belül megkülönböztettem Al- és Si-ban, kvarcban (SiO_2), gipszben (CaS_2), Ti-ban, valamint Fe-ban gazdag csoportot. Öt olyan részecskecsoportot azonosítottam, mely a városi klórtartalmú részecskék elsődleges forrásait magyarázza. A télen megjelenő magas NaCl tartalmú csoportot téli sózásnak, míg a hosszú távú transzport

eredményeként a debreceni levegőben megjelenő magas Na és Cl tartalmú részecskéket tengeri sóként azonosítottam. Továbbá az építkezésként azonosított Cl-ban gazdag csoport tavasszal, a mezőgazdaság eredetű aeroszol szemcsék nyáron, míg a biomassa égetésből származóak télen jelentek meg.

Azonosítottam az emissziós események forrásait a durva frakción, amelyek a következők: biomassa égetés, olajégetés, közlekedés. Kimutattam, hogy az amorf szemcsék elsősorban biomassa égetésből származnak. Azonosítottam magas hőmérsékletű folyamatok eredményeként kialakuló gömb alakú szemcséket, valamint NaCl-szerkezetben kristályosodó sókat.

3. A városi aeroszol vizsgálata szmog ideje alatt

A 2011 novemberében elrendelt *szmogriadó* ideje alatt gyűjtött mintákat vizsgáltam.

Megállapítottam, hogy a finom módusú aeroszol tömegkoncentrációjához legnagyobb mértékben a S, K és a korom járult hozzá, míg a durva frakció esetében inkább a talaj eredetű elemek (Si, Ca), valamint a kén volt a meghatározó.

Megállapítottam, hogy a földkéreg eredetű elemek méreteloszlása (4-8 μm) a nagyméretű részecskék tartományában mutatott koncentrációnövekedést. Továbbá a méreteloszlást mutató adatokból kimutattam, hogy a S, K, Cl és Zn a cseppmódusban (0,5-1 μm) volt a legnagyobb koncentrációban, míg egy kisebb csúcs 4-8 μm mérettartományban volt megfigyelhető. Magas hőmérsékletű folyamatok – pl. biomassa égetés - során szabadulnak fel ezek az elemek.

PMF analízissel megállapítottam, hogy a finom frakció forrásai a talaj, a közlekedés, a szulfát, a biomassa égetés, míg a durva módus esetén a talaj talajjavítószerrel, az út pora, és a biomassa égetés. A források napi menetében a

biomassza égetés éjszakai maximumait figyeltem meg, mikor a keveredési rétegvastagság alacsony volt. A talaj járuléka azonban azonos tendenciát mutatott a keveredési rétegvastagság alakulásával.

Megmutattam a források lokális széliránytól és szélsébségtől való függését is. Az elsődleges szélirány észak-északkeleti volt, ahol a lakóövezet és a mezőgazdasági tangazdaság található. Ezt azonosítottam forrásterületként több esetben (biomassza égetés, talaj talajjavítószerrel). A közlekedés és a szulfát esetében a dél-nyugati szélirány volt a meghatározó, ahol az ipari park (ipari vállalkozások, csapágygyár) és forgalmas főutak találhatók.

Summary

Atmospheric aerosols (or atmospheric particulate matter, APM) is one of the most hazardous components of the urban air pollution. APM influences the global climate and it has serious negative impacts on human health and on the built environment. In order to understand the effects of atmospheric aerosols, its elemental composition, size distribution as well as its diurnal and spatial variation should be known. The aim of my PhD work was - by joining the atmospheric aerosol research program at the Section of Ion Beam Physics of MTA Atomki - to identify the sources of urban aerosol between 2007 and 2011. During my work I focused on the identification of the urban aerosol sources, the characterization of their diurnal and seasonal variation and their emission areas. The characterization of urban aerosols was achieved by applying sampling methods which could provide good size separation and time resolution (cascade impactor and streaker). The elemental composition of the samples was determined by PIXE and micro-PIXE measurements. Furthermore statistical analysis (Positive Matrix Factorisation, hierarchical cluster analysis) were used to identify the aerosol sources.

1. Identification of the urban aerosol sources in Debrecen

In the frame of this study I examined aerosol samples collected in the period between 2007 - 2011. I showed that the temporal variation of some elemental concentrations – *i.e.* the concentrations of the soil-derived (Al, Si, Ca, Fe, Mn, Ti) elements, the tracer elements of biomass burning (S, K, Cl) and Pb, Zn – correlated during the campaign periods.

Performing PMF (Positive Matrix Factorisation) analysis, the following sources were identified: sulphates originating from combustion and regional background, biomass burning, road dust and tram traffic, a source which can be characterized by strong correlation between Pb and Zn, a source traced by Cl and a

source traced by Si in the fine size fraction. In the coarse fraction the main sources were: traffic, oil combustion, biomass burning, tram traffic, soil with enriched Pb and a source traced by Cl.

I determined the seasonal and diurnal contribution of factors by PMF analysis. The soil showed the highest contribution in spring and autumn while the higher contribution of traffic was detected in autumn and in winter. Biomass burning showed large contributions during the night time. The factor was the most significant in January 2009, this overlaps the time of the “gas crisis” in Europe. The strength of the source of chlorine was significant during winters. The source of sulphate had a relatively uniform distribution in time.

2. Source identification by single particle analysis

During the sample collection periods several special emission episodes were observed in both size fractions, when concentrations of one or more elements significantly increased for a short time interval. The single particle analysis was used to determine elemental composition of all the emission episodes and the samples which can be characterized with high Cl content.

Through the (Ti/Fe, Ti/Ca) elemental ratios, I have shown that the samples collected in Debrecen contained particles of Saharan origin. Such episodes appeared during the following campaigns: May 2008, August 2008, January 2009, July 2009. Furthermore anthropogenic emission episodes identified by elevated Cl and heavy metal concentrations could be connected to the operation of a waste recycling plant.

In order to group the particles hierarchical cluster analysis was carried out on the obtained elemental concentration data set. I could identify thirteen groups altogether. The analysis showed that the majority of the Debrecen coarse mode aerosol is composed of soil minerals. The following particle types were identified: aluminium silicates, Ti-rich, Ca–S-rich (gypsum), Fe-rich, Si–O-rich (quartz). The analysis showed

the presence of five particle groups which explained the sources of Cl. The main source were salting of streets during winter and sea-salt in spring and autumn. This latter was confirmed by backward trajectory modelling, showing that the aerosol particles arrived here by long-range transport processes. Buildings could give the most important source-contribution in springs, the agriculture in summer and the biomass burning in winter.

In the coarse fraction, the following sources of emission episodes were identified: biomass burning, oil combustion, traffic. Amorphous particles could be derived from biomass burning. Furthermore, spherical shape of particles could be created in high temperature processes. NaCl-crystalline particles comprised NaCl and KCl.

3. Urban aerosol investigations during smog episodes

For two weeks in November 2011 a smog-alert was ordered due to the continuous high pollution level in Debrecen. I examined aerosol samples collected during this smog episode.

Sulphur, potassium and black carbon gave the highest contribution in the mass concentration of fine aerosol. At the same time the contribution of the soil-derived elements (Si, Ca) and sulphur were the most relevant in the mass concentration of the coarse aerosol.

The size distribution of the soil-derived elements showed an increase in the coarse fraction with a dominant peak at the 4-8 μm range. In case of some elements (K, Cl, S and Zn), one prevalent peak could be found in droplet mode (0.5-1 μm) and another lower peak at the 4-8 μm aerodynamic diameter size range. High temperature processes such as combustion processes, particularly woody biomass combustion release these elements.

Summary

The PMF analysis resulted four factors in both size fractions. The sources were identified as soil, biomass burning, traffic and sulphate in case of fine fraction while soil with soil improvement agent, biomass burning, and road dust recognised in coarse mode. Diurnal pattern of the biomass burning was the following: the contributions were high during night and low in the afternoon, mainly due to the residual heating and minimum height of PBL (planetary boundary layer) at nights. At the same time the diurnal trends of soil were similar to the variation of the PBL.

The dominant wind direction varied from north-northeast to east, which correspond to the location of the suburb area. This area was identified as the origin of some sources *i.e.* biomass burning, soil with soil improvement agent. In case of traffic and sulphate, the southwest was the prevalent wind direction, where the industrial park and the main roads can be found.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretném megköszönni témavezetőmnek Dr. Kertész Zsófiának, hogy doktori munkám során folyamatos szakmai segítséget nyújtott és értékes tanácsokkal látott el.

Köszönet illeti Dr. Posta Józsefet, aki szintén témavezetőként a megfelelő pillanatokban mindig támogatásáról biztosított.

Köszönöm az Atomki „Aeroszol csoportjának”, közvetlen munkatársaimnak, Furu Enikőnek, Dr. Szoboszlai Zoltánnak és Török Zsófiának azt a rendkívüli támogatást és segítséget, amit kutatómunkám során mindvégig nyújtottak. Nélkületek nem sikerült volna!

Köszönettel tartozom Dr. Szikszai Zitának, aki az évek alatt a statisztikai számításokhoz hasznos tanácsokkal látott el, valamint segített, hogy publikációim megfelelő nyelvi helyességgel jelenjenek meg.

Hála illeti Dr. Halász Zoltánt, aki fáradhatatlan erővel mindvégig segített és támogatott disszertációm elkészítésében. Hálás vagyok továbbá Dr. Kiss Árpád Zoltánnak, hogy bizalommal fordulhattam hozzá, ha éppen megakadtam a disszertációm írásában.

Köszönet az MTA Atomki Ionnyaláb-fizikai Osztályán dolgozó kollégáimnak a segítségért és baráti légkörért, amely hozzájárult munkám sikeres elvégzéséhez. Külön köszönet illeti a „kávé klub” tagjait, hogy mindvégig támogattak.

Hálás vagyok a Részecskegyorsító Centrum munkatársainak, hogy kísérleti munkámhoz a megfelelő körülményeket mindig biztosították.

Végül, de nem utolsósorban hálás vagyok édesanyámnak és páromnak, hogy tanulmányaim során támogatásukra, türelmükre és szeretetükre mindig számíthattam.

Fiaimnak köszönöm, hogy ilyen ügyesen és „türelmesen” kibírták ezt az időszakot.

PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Referált folyóiratban megjelent publikációk:

1. **A. Angyal**, Zs. Kertész, Z. Szikszai and Z. Szoboszlai: *Study of Cl-containing urban aerosol particles by ion beam analytical methods*, NIM B **268**, (2010) 2211-2215. (impakt faktor:1.042; független hivatkozás:1)
2. **A. Angyal**, Zs. Kertész, Z. Szikszai, Z. Szoboszlai, E. Furu, L. Csedreki, L. Daróczi: *Study of emission episodes of urban aerosols by ion beam analytical techniques*, NIM B. **269** (2011) 2399-2403. (impakt faktor:1.211; független hivatkozás:0)
3. Zs. Kertész, Z. Szoboszlai, **A. Angyal**, E. Dobos, I. Borbély Kiss, *Identification and characterization of fine and coarse particulate matter sources in a middle-European urban environment*, NIM B. **268** (2010) 1924-1928. (impakt faktor:1.042; független hivatkozás:8)
4. **A. Angyal**, Zs. Kertész, Z. Ferenczi, E. Furu, Z. Szoboszlai, Zs. Török, Z. Szikszai, *Variation of atmospheric aerosol components and sources during smog episodes in Debrecen, Hungary* (megjelenés alatt).

Magyar nyelvű konferencia közlemények:

1. **Angyal A.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z., Furu E.: *Városi aeroszol emissziós epizódjainak vizsgálata ionnyaláb analitikai módszerekkel*. 6. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Nyíregyháza, 2010. április 22-24. Proceedings. Szerk.: Szabó B., Tóth Cs. (2010) 1:277-282.
2. **Angyal A.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z., Furu E.: *Városi aeroszol forrásai*. 7. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Kolozsvár, Románia, 2011. március 24-27. Szerk.: Mócsy I. A. (2011) 90-94.
3. **Angyal A.**, Kertész Zs., Ferenczi Z., Furu E., Szoboszlai Z., Török Zs., Szikszai Z.: *Debreceni városi aeroszol forrásai szmog ideje alatt*.

11. Magyar Aeroszol Konferencia. Debrecen, 2013. október 28-30. Szerk.: Kertész Zs., Szikszai Z., Angyal A., Furu E., Szoboszlai Z., Török Z. (2013) 78-79.

Rövid közlemények és előadások:

1. **A. Angyal**, Zs. Kertész, Z. Szikszai, Z. Szoboszlai: *Study of Cl containing urban aerosol particles by ion beam analysis*. 19th International Conference on Ion Beam Analysis. Cambridge, UK, 7-11 Sept., 2009.
2. **Angyal A.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z.: *Emissziós epizódok analízise debreceni városi aeroszol mintákon ionnyaláb-analitikai módszerekkel* 9. Magyar Aeroszol Konferencia. Balatonfüred, 2009. április 27-28.
3. **Angyal A.**, Kertész Zs., Szikszai, Szoboszlai Z., Furu E., Csedreki L.: *Study of emission episodes of urban aerosols by ion beam analytical techniques*. 12th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications. Leipzig, Germany, 26-30 July, 2010.
4. **Angyal A.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z., Furu E.: *Városi aeroszol emissziós epizódjainak vizsgálata ionnyaláb analitikai módszerekkel*. 6. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Nyíregyháza, 2010. április 22-24.
5. **Angyal A.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z.: *Study of Cl containing urban aerosol particles by ion beam analytical methods*. International Conference: Natural and Artificial Ecosystems in the Somes, Cris, Mures, Tisa River Basin. Arad, Romania, 7-8 May, 2010.
6. **Angyal A.**, Furu E., Szoboszlai Z., Török Zs., Kertész Zs.: *Debrecen városi aeroszol összetevőinek szélirány szerinti eloszlása*. 10. Magyar Aeroszol Konferencia. Galyatető, 2011. október 20-21.
7. **Angyal A.**, Molnár T., Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z., Furu E.: *Városi aeroszol forrásai*. 7. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Kolozsvár, Románia, 2011. március 24-27.
8. **Angyal A.**, Szoboszlai Z., Furu E., Török Zs., Kertész Zs.: *Study of urban aerosol by ion beam analytical techniques*. Regional Training Course on Air Sampling and Nuclear Analytical Characterisation of Atmospheric Particulate

Matter (APM), including Quality Assurance/Quality Control (QA/QC). Zagreb, Croatia, 4-8 June, 2012.

9. **Angyal A.**, Kertész Zs., Ferenczi Z., Furu E., Szoboszlai Z., Török Zs., Szikszai Z.: *Debreceni városi aeroszol forrásai szmog ideje alatt*. 11. Magyar Aeroszol Konferencia. Debrecen, 2013. október 28-30.
10. **Angyal A.**, Kertész Zs., Ferenczi Z., Furu E., Szoboszlai Z., Török Zs., Szikszai Z.: *Variation of atmospheric aerosol components and sources during smog episodes in Debrecen, Hungary*. 13th International Conference on Particle Induced X-ray Emission. Gramado, Brazil, 3-8 March, 2013.
11. **Angyal A.**, Kertész Zs., Ferenczi Z., Furu E., Szoboszlai Z., Török Zs., Szikszai Z.: *Temporal variation of urban atmospheric aerosol during smog episodes in Debrecen, Hungary*. European Aerosol Conference. EAC 2013. Prague, Czech Republic, 1-6 Sept., 2013.

Egyéb a dolgozat témaköréhez szorosan nem kapcsolódó publikációk:

1. Csedreki L., Szabó Sz, Uzonyi I., Kertész Zs., Szoboszlai Z., **Angyal A.**, Furu E, Kiss Á. Z.: *Felső-tiszai ártér környezeti nevezőfém-szennyeződésinek vizsgálata röntgenfluoreszcens analízissel*. 6. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Nyíregyháza, Proceedings. Szerk.: Szabó B., Tóth Cs. (2010) 289-294.
2. Furu E., Kertész Zs., Borbélyné Kiss I., Dobos E., Szikszai Z., **Angyal A.**, Szoboszlai Z., *Változások és tendenciák a debreceni aeroszol (szálló por) koncentrációjában és összetételében*. 6. Kárpát-medencei Környezettudományi konferencia. Nyíregyháza, Proceedings. Szerk.: Szabó B., Tóth Cs. (2010) 283-288.
3. Furu E., Szoboszlai Z., **Angyal A.**, Török Zs., Kertész Zs.: *Beltéri aeroszol vizsgálat debreceni oktatási intézményekben*. 7. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Kolozsvár, Románia, Szerk.: Mócsy I.A. (2011) 99-103.
4. Török Zs., Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z., **Angyal A.**, Furu E.: *Európa "aeroszol ujjlenyomata" Debrecen város légkörében*. 7. Kárpát-

- medencei Környezettudományi Konferencia. Kolozsvár, Románia, Szerk.: Mócsy I.A. (2011) 95-98.
5. Z. Szikszai, Zs. Kertész, E. Bodnár, I. Borbíró, **A. Angyal**, L. Csedreki, E. Furu, Z. Szoboszlai, Á. Z. Kiss, J. Hunyadi: *Nuclear microprobe investigation of the penetration of ultrafine zinc oxide into human skin affected by atopic dermatitis*. Nucl. Inst. and Meth. B. **269** (2011) 20:2278-2280.
 6. Z. Szoboszlai, Gy. Nagy, Zs. Kertész, **A. Angyal**, E. Furu, Zs. Török, K. Ratter, P. Sinkovicz, Á.Z. Kiss. *Characterization of atmospheric aerosols in different indoor environments*, Acta Physica Debrecina **45** (2011) 207-217.
 7. Szabó Gy., **Angyal A.**, Csikós A., Bessenyei E., Tóth E., Kiss P., Szabó Sz.: *A talajvíz szennyezettségének vizsgálata alföldi településeken*. Földtani Közlöny 134 (2010) 173-187.
 8. Z. Szoboszlai Z., E. Furu, **A. Angyal**, Z. Szikszai, Zs. Kertész: *Investigation of indoor aerosols collected at various educational institutions in Debrecen, Hungary*. X-Ray Spectrometry **40** (2011) 176-180.
 9. Z. Szoboszlai, Zs. Kertész, Z. Szikszai, **A. Angyal**, E. Furu, Zs. Török, L. Daróczi, Á. Z. Kiss: *Identification and chemical characterization of particulate matter from wave soldering processes at a printed circuit board manufacturing company*. Journal of Hazardous Materials **203** (2012) 308-316.
 10. E. Furu, I. Katona-Szabó, **A. Angyal**, Z. Szoboszlai, Zs. Török, Zs. Kertész: *The construction of the Debrecen No2 tramline: Effects on the urban aerosol pollution*. 1. Innovation in Science - Doctoral Student Conference 2014. Szeged, Hungary, 2-3 May, 2014. Szeged, Magyar Kémikusok Egyesülete 0 (2014) 176-177.
 11. Zs. Török, Zs. Kertész, Z. Szoboszlai, **A. Angyal**, E. Furu, Z. Szikszai, I. Borbély-Kiss: *Long range transport and local anthropogenic sources of fine aerosol particles over Debrecen*. 1. Innovation in Science - Doctoral Student Conference 2014. Szeged, Hungary, 2-3 May, 2014. Szeged, Magyar Kémikusok Egyesülete 0 (2014) 189-190.

12. Gy. Szabó, **A. Angyal**, A. Csikós, É. Bessenyei, E. Tóth, P. Kiss, P. Csorba, S. Szabó: Examination of the groundwater pollution at lowland settlements. Stud. Univ. „Vasile Goldis” Ser Stiint vietii **20** (4) (2010) 89-95.
13. Furu E., Katona-Szabó I., **Angyal A.**, Szoboszlai Z., Török Zs., Kertész Zs.: *Aeroszol szennyezettség vizsgálata villamos pályaépítés mentén Debrecenben*. 11. Magyar Aeroszol Konferencia. Debrecen, 2013. október 28-30. Előadások. Szerk.: Kertész Zs., Szikszai Z., **Angyal A.**, Furu E., Szoboszlai Z., Török Z. Debrecen, MTA Atommagkutató Intézete (2013) 76-77.
14. Papp E., Furu E., **Angyal A.**, Szoboszlai Z., Török Zs., Kertész Zs.: *Légköri aeroszol terhelés vizsgálata tömegközlekedési eszközökön*. 11. Magyar Aeroszol Konferencia. Debrecen, 2013. október 28-30. Előadások. Szerk.: Kertész Zs., Szikszai Z., Angyal A., Furu E., Szoboszlai Z., Török Z. Debrecen, MTA Atommagkutató Intézete 0 (2013) 90-91.
15. Szoboszlai Z., Kertész Zs., Szikszai Z., **Angyal A.**, Furu E., Török Zs., Daróczi L., Kiss Á. Z.: *Nyomtatott áramkörök hullámforrasztása során keletkezett aeroszolzrészecskék azonosítása és kémiai jellemzése*. 11. Magyar Aeroszol Konferencia. Debrecen, 2013. október 28-30. Előadások. Szerk.: Kertész Zs., Szikszai Z., **Angyal A.**, Furu E., Szoboszlai Z., Török Z. Debrecen, MTA Atommagkutató Intézete (2013) 50-51.
16. Török Zs., **Angyal A.**, Furu E., Szoboszlai Z., Kertész Zs.: *Fejlesztések Debrecenben: Levegőre kivezetett ionnyalábos mikro-PIXE rendszer aeroszol minták mérésére*. 11. Magyar Aeroszol Konferencia. Debrecen, 2013. október 28-30. Előadások. Szerk.: Kertész Zs., Szikszai Z., **Angyal A.**, Furu E., Szoboszlai Z., Török Z. Debrecen, MTA Atommagkutató Intézete (2013) 36-37.
17. Kozmáné Szirtes K., **Angyal A.**, Szoboszlai Z., Furu E., Török Zs., Kertész Zs.: *Aeroszol vizsgálatok ócsai passzívház-közeli épületekben*. 11. Magyar Aeroszol Konferencia. Debrecen, 2013. október 28-30. Előadások. Szerk.: Kertész Zs., Szikszai Z., Angyal A., Furu E., Szoboszlai Z., Török Z. Debrecen, MTA Atommagkutató Intézete (2013) 48-49.

Irodalomjegyzék

- [Ackermann, 2012] S. A. Ackerman, J. A. Knox, Meteorology, Jones & Bartlett Publishers (2012) 57.
- [Adachi, 2004] Adachi, K., Tainosho, Y., Environment International, **30**, (2004) 1009–1017. p.
- [Albrecht, 1989] B.A., Science **245**, (1989) 1227–1230.
- [Amann, 2005] M. Amann, I. Bertok, J. Cofala, F. Gyarfas, C. Heyes, Z. Klimont, W. Schopp, W. Winiwarter, Baseline Scenarios for the Clean Air for Europe (CAFE) Programme Elerhető itt:
http://ec.europa.eu/environment/archives/cafe/activities/pdf/cafe_scenario_report_5.pdf
- [Andreae, 1997] Andreae, M.O., Crutzen, P.J., Science **276**, (1997) 1052–1058.
- [Angyal, 2010] A. Angyal, Zs Kertész, Z. Szikszai, Z. Szoboszlai, Nucl. Instrum. Methods B **268** (2010) 2211–2215.
- [Angyal, 2011] A. Angyal, Zs. Kertész, Z. Szikszai, Z. Szoboszlai, E. Furu, L. Csedreki, L. Daróczy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **269** (2011) Pages 2399.
- [Artaxo, 1992] Artaxo, W. Maenhaut, R. Van Grieken, Tellus **44B** (1992) 318–334.
- [Artaxo, 1993] Artaxo, M.L.C. Rabello, F. Watt, G. Grime, E. Swietlicki, Nucl. Instr. and Meth. B **75** (1993) 521–525.
- [Barnett, 2005] Barnett, T.P., Adam, J.C., and Lettnmaier, D.P., Nature, **438**, (2005) 303-309.
- [Bartha, 2000] L. Bartha, I. Uzonyi. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **161-163** (2000) 339.
- [Bernstein, 2004] J. A. Bernstein, N. Alexis, C. Barnes, I. L. Bernstein, A. Nel, D. Peden, D. Diaz-Sanchez, S. M. Tarlo, P. B. Williams, J. Allergy Clin. Immunol. **114** (2004), 1116-1123.

- [Borbélyné-Kiss, 1997] Borbély-Kiss I., *Doktori (PhD) értekezés. (in Hung.)* Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem **0** (1997)
- [Borbélyné-Kiss, 1999] Zs. Kertész, E. Koltay, Gy. Szabó, K. Tar, Nucl. Instrum. Methods B **150** (1999) 339-344.
- [Borbély-Kiss, 2004] I. Borbély-Kiss, Á.Z. Kiss, E. Koltay, Gy. Szabó, L. Bozó, Journal of Aerosol Science, 35 (2004), 1205-1224.
- [Brimblecombe, 2009] P. Brimblecombe, The European Physical Journal Conferences 1, (2009) 47-53.
- [Bruinen de Bruin, 2006] Y., Koistinen, K., Yli-Tuomi, T., Kephelopoulos, S., & Jantunen, M. JRC - European Commission. (2006) 54.
- [Campbell, 2011] J.L. Campbell, J.A. Maxwell, S.M. Andrushenko, S.M. Taylor, B.N. Jones, W. Brown-Bury, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **269** (2011) 57.
- [Canberra, 2005] <http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/SiLi-Super-Det-SS.pdf>, 2005 Canberra Industries.
- [Carslaw, 2010] K., Carslaw, S., O. Boucher, D. Spracklen, G. Mann, J. G. Rae, S. Woodward, M. Kumala, Atmos. Chem. Phys., 10, (2010) 1701–1737.
- [Chan, 2008] Chan, D. Cohen, O. Hawas, E. Stelcer, R. Simpson, L. Denison, N. Wong, M.Hodge, E. Comino, S. Carswell, Atmospheric Environment **42** (2008) 374–389.
- [Chiari, 2006] Chiari, P. Del Carmine, I. Garcia Oranella, F. Lucarelli, S. Nava, L. Paperetti, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B **249** (2006) 584–587.
- [Christensen, 1998] Kurt A. Christensen, Michael Stenholm- and Hans Livbjerg J. Aerosol Sci., **29**, (1998) 421—444.
- [Claeys, 2004], Claeys, M., Wang, W., Ion, A.C., Kourtchev, I., Gelencsér, A., Maenhaut, W., Atmospheric Environment **38**, (2004) 4093–4098.
- [Clayton, 1987] E. Clayton, P. Duerden and D.D.Cohen, Nucl. Instr. Meth. B. **22** (1987) 64.

- [Cohen, 2005] Aaron J. Cohen, H. Ross Anderson, Bart Ostra, Kiran Dev Pandey, Michal Krzyzanowski, Nino Künzli, Kersten Gutschmidt, Arden Pope, Isabelle Romieu, Jonathan M. Samet, Kirk Smit, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 68:1–7, 2005.
- [Directive 2008/50/EC] Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe. Official Journal of the European Union, L152/1-44, 11.6.2008.
- [Dockery, 1993] Dockery DW, Pope CA, 3rd, Xu X, et al. *N Engl J Med.* (1993); 329:1753–9.
- [EEA report, 2013] Air quality in Europe. No. 9/2013, ISSN 1725-9177
- [Eberly, 2005] Eberly, Shelly, EPA PMF 1.1 User's Guide, US Environmental Protection Agency National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park, NC 27711, 2005, <http://www.epa.gov/>.
- [Eldering, 1996] Eldering, A., Cass, G. R. *Journal of Geophysical Research*, 101, (1996) (D14).
- [EMEP, 2011] *Transboundary Particulate Matter in Europe: EMEP Status Report 2011*, edited by: Yttri, K. E. et al., European Monitoring and Evaluation Programme Status Report 4/2011.
- [Folkmann, 1974] F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus, and K. Kemp, *Nucl. Instr. Meth.* **116** (1974) 487.
- [Foltescu, 1996] Foltescu, V.L., Selin Lindgren, E., Isakson, J., Oblad, M., Tiede, R., Sommar, J., Pacyna, J.M., Toerseth, K., *Atmospheric Environment* **30**, (1996) 3857–3872.
- [Götschi, 2005] Götschi, Marianne E. Hazenkamp-von Arx, Joachim Heinrich, Roberto Bono, Peter Burney, Bertil Forsberg, Deborah Jarvis, Jose Maldonado, Dan Norbäckh, Willem B. Stern, Jordi Sunyer, Kjell Torén, Giuseppe Verlato, Simona Villani, Nino Künzli, *Atmospheric Environment* **39** (2005) 5947–5958.
- [Grasham] Grasham Scientific Instruments <http://www.gsinst.com/>

[Hand, 2011]: IMPROVE, spatial and seasonal patterns and temporal variability of haze and its constituents in the United States, pub.: Cooperative Institute for Research in the Atmosphere and Colorado University.

[Henry, 2002] Henry, R. C., Chang, Y. S., & Spiegelman, C. H., *Atmospheric Environment*, **36**, (2002) 2237–2244.

[Herut, 2001] Herut B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R., Krom, M.D., *Atmospheric Environment* **35**, (2001) 803–813.

[Hinds, 1982] W. C. Hinds: *Aerosol Technology, Properties, behaviour, and measurement of airborne particles*, John Wiley & Son, Chichester, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982.

[Hopke, 1997] Hopke, P. K., & Song, X., *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **37**, (1997) 5–14.

[Hopke, 2006] Hopke, P. K., Ito, K., Mar, T., Christensen, W. F., Eatough, D. J., Henry, R. C. et al., *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, **16**, (2006) 275–286.

[Ilacqua, 2007] Ilacqua, V., Hänninen, O., Saarela, K., Katsouyanni, K., Künzli, N., & Jantunen, M., *Science of the Total Environment*, **384**, (2007) 77–92.

[IPCC, 2001] *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Fejezet: Aerosols, their direct and indirect effects.* 289-348. Szerk.: Penner, J.E. et al. Cambridge University Press, Cambridge, UK

[IPCC AR4, 2007] Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (szk.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the International Panel on Climate Change, Summary for Policymakers.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

[IPCC AR5, 2013] T.F., Stocker, D., Qin, G.K. Plattner, M. M.B. Tignor, S.K., Allen, J., Boschung, A., Nauels, Y., Xia, V., Bex, P.M., Midgley, *Climate Change 2013: The*

Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

[Ishii, 1990] K. Ishii and S. Morita, *Int. J. PIXE*, 1 (1990) 1.

[Jacobson, 2000] Jacobson, M.C., Hansson, H.-C., Noone, K.J., Charlson, R.J., *Review of Geophysics* 38, (2000) 267–294.

[Johansson, 1970] T.B. Johansson, R. Akselsson, S.A.E. Johansson, *Nuclear Instruments and Methods*, **84** (1970), 141.

[Johansson, 1988] S.A.E. Johansson, J.L. Campbell. *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis* Published by Wiley and Sons, 1988.

[Jöller, 2006] Jöller, T. Brunner, I. Obernberger, *Fuel Process. Technol.* **88** (2007) 1136–1147.

[Kandler, 2007] K. Kandler, N. Benker, U. Bundke, E. Cuevas, M. Elbert, P. Knippertz, S. Rodriguez, L. Scütz, S. Weinbruch. *Atmospheric Environment* 47 (2007) 8058.

[Kar, 2010] Sandeep Kar, Jyoti Prakash Maity, Alok Chandra Samal, Subhas Chandra Santra, *Environ Monit Assess* (2010) 168:561–574.

[Kerényi, 2006] Kerényi A., *Mozaik Kiadó, Általános környezetvédelem* (2006).

[Kertész, 2009] Zs. Kertész, Z. Szoboszlai, E. Dobos, I. Borbély-Kiss, *Acta Geologica Debrecina Landscape and Environment* **2** (2009) 109–119.

[Kertész, 2009] Zs. Kertész, Z. Szikszai, Z. Szoboszlai, A. Simon, R. Huszánk, I. Uzonyi. *Nucl. Instr. and Meth. B* **267** (2009) 2236.

[Kertész, 2010] Zs. Kertész, Z. Szoboszlai, A. Angyal, E. Dobos, I. Borbély-Kiss, *Nucl. Instrum. Methods B* **268** (2010) 1924–1928.

[Kiehl, 1995] J.T. Kiehl, H. Rodhe, *Modeling, Geographical and Seasonal Forcing due to Aerosols*. In R.J. Charlson. and J. Heintzenberg. (eds.) *Aerosol Forcing of Climate*. John Wiley & Sons Ltd. 284-304. (1995).

- [Kittel, 1981] C. Kittel, Bevezetés a szilárdtest-fizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1981).
- [Koltay, 1992] E. Koltay, Ionokkal keltett Auger-elektronok és röntgensugárzás. Akadémiai kiadó, Budapest, 1992.
- [Koltay, 2006] E. Koltay, I. Borbély-Kiss, Zs. Kertész, A.Z. Kiss, Gy. Szabó. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry **267** (2006) 449.
- [Kulmala, 2004] M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.-M. Kerminen, W. Birmili, P.H. McMurry, 2004. Journal of Aerosol Science 35 (2004) 143.
- [Malhotra, 2002] Malhotra N.K., Marketingkutató, KJK-KERSZÖV Jogi és Üzleti Kiadó Kft., Budapest, (2002).
- [Magyar, 1998] A tüdő és a légzőrendszer anatómiája. Magyar, P., Hutás, I., Vastag, E. (szk.), Pulmonológia, 3–13., Medicina, Győr.
- [Mason, 1982] [Mason, B., Moore, C.B., 1982. Principles of Geochemistry, fourth ed. Wiley, New York.
- [Mazzei, 2008] Mazzei, D’Alessandro, F. Lucarelli, S. Nava, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, Science of the Total Environment 401 (2008) 81–89.
- [Meng, 1994] Meng Z., Seinfeld J.H., Aerosol Science and Technology 20, (1994) 253–265.
- [Mészáros, 1997] E. Mészáros, T. Barcza, A. Gelencsér, J. Hlavay, Gy. Kiss, Z. Krivacsy, A. Molnár, K. Polyák, J. Aerosol Science **28** (1997) 1163.
- [Mészáros, 1999] Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1999.
- [Miranda, 2002] Miranda, M.F. Andrade, A. Worobiec, R. Van Grieken, Atmos. Sci. **36** (2002) 345–352.
- [Mitra, 2002] Mitra, A.P., Morawska, L., Sharma, C., Zhang, J., Chemosphere **49**, (2002) 903–922.
- [Mol, 2013] Mol, W. and van Hooydonk, P.R., The European exchange of information in 2012, ETC/ACM Technical Paper 1/2013

NASA TOMS observations, <http://www.nasa.gov>.

[Norris, 2008] Norris, R. Vedantham, K. Wade, S. Brown, J. Prouty, C. Foley, M. Lockheed, EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide, EPA 600/R-08/108 July 2008, <http://www.epa.gov>

[Obihara, 2006] Obihara, E.W. Russell, Eur. J. Soil Sci. **23** (2006) 105.

[Oberdöster, 2005] Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., Environmental Health Perspectives 113, (2005) 823–839.

[OLM, 2011] Országos Légszennyezettség Mérés-hálózat: <http://www.kvvm.hu/olm/>

[Obernberger, 1997] I. Orbernerberger, F. Biedermann, W. Widmann, R. Riedl, Biomass Bioenergy (1997) 211–244.

[Obernberger, 2006] Orbernerberger I., Brunner T., Bärnthaler G., Biomass and Bioenergy **30** (2006) 973-982

[Osán, 2000] J. Osán, Sz. Török, Energy Fuels **14** (2000) 986–993.

[Osán, 2002] J. Osán, B. Alföldy, S. Török, R. van Grieken, Atmos. Environ. 36 (2002) 2207–2214.

[Paatero, 1994] Paatero, U. Tapper, Environmetrics 5 (1994) 111–126.

[Paatero, 1999] Paatero, Computational and Graphical Stat 8 (1999) 1–35.

[Paatero, 2003] Paatero, P., Hopke, P.K., Analytica Chimica Acta 490, (2003) 277- 289.

[Pallon, 2009] J. Pallon, C.G. Ryan, N. Arteaga Marrero, M. Elfman, P. Kristiansson, E.J.C. Nilsson, C. Nilsson Nucl. Instr. and Meth.B **267** (2009) 2080.

[Pellizzari, 1999] Pellizzari, E. D., Clayton, C. A., Rodes, C. E., Mason, R. E., Piper, L.L., Fort, B., et al., Atmospheric Environment, **33**, (1999) 721-734.

[Pey, 2013] Pey, J. Querol, X., Alastuey, A., Forastiere, F. and Stafoggia, M., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13 (2013) 1 395–1 410.

PIXE International Corporation, P.O. Box 2744, Tallahassee, FL 32316

[Polissar, 2001] Polissar, A.V., Hopke, P.K., Poitot, R.L., Environmental Science and Technology 35, (2001) 4604–4621.

- [Pope, 1995] Pope III, C. A., Thun, M.J., Namboodiri, M.M., Dockery, D.W., EVans, J.S., Speizer, F.E., Heath Jr, C.W., Am. J. Resp. Crit. Care Med. (1995) 669–674.
- [Pope, 2004] C. A. Pope, R. T. Burnett, G. D. Thurston, M. J. Thun, E. E. Calle, D. Krewski, J. J. Godleski, *Circulation* (2004) 109.
- [Puri, 1996] Puri, E.S.S., Hansson, H.C., Edner, H., *Atmospheric Environment* 30, (1996) 2795–2809.
- [Putaud, 2010] Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., et al., *Atmospheric Environment* 44 (2010) 1 308–1 320.
- [Rajta, 1996] I. Rajta, I. Borbély-Kiss, Gy Móri, L. Bartha, E. Koltay, Á. Z. Kiss, *Nucl. Instrum. Methods B* 109–110 (1996) 148.
- [Rappaport, 1984] Rappaport J.H. Axley, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48 (1984) 399–401.
- [Raes, 2000] F. Raes, R. Van Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J-P. Putaud, J.H. Seinfeld, P. Adams, *Atmospheric Environment*. 34, (2000) 4215-4240.
- [Sajtos, 2007] Sajtos L., SPSS kutatási és adatelemzési kézikönyv, Alinea Kiadó, 2007.
- [Salma, 2001] Salma, I., Maenhaut, W., Zemplén-Papp, É., Záray, Gy., *Atmospheric Environment* 35 (2001) 4367–4378.
- [Salma, 2006] I. Salma, W. Maenhaut, *Environ. Pollut.* 143 (2006) 479–488.
- [Salvador, 2004] B. Salvador, D. Artinano, G. Alonso, X. Querol, A. Alastuey, *Atmospheric Environment* **38** (2004) 435.
- [Schauer, 2006] Schauer, J. J., Lough, G. C., Shafer, M. M., Christensen, W. F., Arndt, M. F., DeMinter, J. T., et al., *Characterization of metals emitted from motor vehicles*, Health Effects Institute, (2006).
- [Seinfeld, 1998] Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience Publications, New York, (1998).
- [Simon, 2010] A. Simon, R. Huszank, M. Novák, Z. Pintye, *Nucl. Instrum. Methods B* **268** (2010) 2197–2201.

- [Sternbeck, 2002] Sternbeck, J., Sjödin, A., Andréasson, K., *Atmospheric Environment*, 36, (2002) 4735–4744.
- [Szabó, 1993] Gy. Szabó, I. Borbély-Kiss, *Nucl. Instr. and Meth. B.*, **75** (1993) 123.
- [Szabó, 2009] Gy. Szabó. PIXEKLM programrendszer PIXE spektrumok kiértékelésére. MTA ATOMKI, Debrecen, 2009.
- [Szegegyi, 2007] S., *Szegegyi Acta Geographica Debrecina Landscape and Environment Series Volume 1.* (2007) 57-67.
- [Szilasi, 2009] Sz. Szilasi, R. Huszánk, A. Csik, C. Cserháti, I. Rajta, *Nucl. Instrum. Methods B* **267** (2009) 2296–2298.
- [Szintai, 2008] B. Szintai, P. Kaufmann, *COSMO Newsletter* 8, (2008) 2-9.
- [Szoboszlai, 2009] Szoboszlai Z., Kertész Zs., Szikszai Z., Borbély-Kiss I., Koltay E., *Nucl. Instr. and Meth. B.* **267** (2009) 2241-2244.
- [Szuhi, 2010] *Tájökológiai Lapok* 8 (2010) (3): 411–420.
- [Tollefson, 2013] *Nature News* ((15 January 2013).
- [TOMS] R. McPeters, <http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/acdisc/TOMS>
- [Torfs, 1997] Torfs, K., Van Grieken, R., *Atmospheric Environment* 31, (1997) 2179-2192.
- [Torseth, 2012] Torseth, K. et al., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, (2012) 1733–1820.
- [Török, 2000] Sz. Török, B. Alföldy, J. Osán, L. Barna, *Aerosol Science* 31 (Suppl. 1) (2000) S674-S675.
- [Twomey, 1974] Twomey, S.A., *Atmospheric Environment* 8, (1974) 1251–1256.
- [Uzonyi, 2001] I. Uzonyi, I. Rajta, L. Bartha, Á.Z. Kiss, A. Nagy, *Nucl. Instr. and Meth. B.* **181** (2001) 193.
- [Uzonyi, 2005] I. Uzonyi, G. Szabó, PIXEKLM-TPI—a software package for quantitative elemental imaging with nuclear microprobe, *Nucl. Instr. and Meth. B.* **231** (2005) 156.
- [Viana, 2008] M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, et al., *Aerosol Science* **39** (2008) 827–849.

- [Visser, 2001] Visser, H., Buring, E., Breugel, P. B. v.. *Composition and origin of airborne particulate matter in the Netherlands*. National Institute for Public Health and the Environment, RIVM, (2001).
- [Watson, 2001] Watson, G.J., Chow, C.J., *The Science of the Total Environment* 276, (2001) 33–47.
- [Watson, 2002] Watson, G. J., Zhu, T., Chow, J. C., Engelbrecht, J., Fujita, E. M., & Wilson, W. E. *Chemosphere*, 49, (2002) 1093–1136.
- [Watson, 1979] Watson, J.G., Ph.D. Dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, OR. 1979.
- [Watkiss, 2005] Watkiss P., Pye S., Holland M. 2005: CAFE CBA: Baseline Analysis 2000 to 2020. 122. AEA Technology Environment.
- [WHO, 1981] International programme on chemical safety, environmental health criteria 17. Geneva: World Health Organisation (1981).
- [WHO, 2005] Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen, dioxide and sulfur dioxide, Global update 2005, Summary of risk assessment, WHO/SDE/PHE/OEH/06.02, (http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf)
- [Yttri, 2011] Yttri et al., Transboundary particulate matter in Europe, Status Report 2011. In: Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants (Joint CCC, MSC-W, CEIP and CIAM report 2011). NILU-Chemical Coordinating Centre-CCC. http://emep.int/publ/common_publications.htm
- [Yttri, 2007] Yttri, K. E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J. N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M. C., Forster, C., Hanssen, J. E., Hansson, H. C., Jennings, S. G., Maenhaut, W., Putaud, J. P., and Tørseth, K, Elemental and organic carbon in PM10: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP', *Atmospheric Chemistry and Physics*, (7) 5 (2007) 711–5 725.

Melléklet

A dolgozat szereplő rövidítések és idegennyelvű kifejezések jegyzéke.

AR4, AR5 az Éghajlatváltozási Kormányközi Testület (IPPC) által megjelentetett értékelő jelentések, melyek célja a tudományos megfigyelések és a kutatási eredmények összesítése és értékelése.

BC: „black carbon”, angol nyelvű elnevezés a „fekete,” avagy elemi szén rövidítésére.

Bulk analízis: tömbi analízis.

Escape effektus: a detektorban végbemenő fotoelektromos hatás következményeként a K röntgensugárzás megszökése. Az escape csúcsok az eredeti foton energiánál a Si K energiájával kisebb energián jelennek meg a spektrumban.

Holtidő, a detektorban lejátszódó folyamatokhoz, továbbá a keletkezett elektromos impulzusok feldolgozásához szükséges idő.

Légköri nukleációnak nevezzük azt az elsőrendű fázisátmenetet (légnemű-folyadék vagy légnemű-szilárd fázisváltás), amikor homogén, légnemű légköri összetevők (pl. SO₂) fotokémiai oxidációjával kisebb egyensúlyi gőznyomású, tehát kondenzációra képes gőzök (pl. H₂SO₄) keletkeznek. Ezek további légköri összetevőkkel kölcsönhatásba lépve szilárd vagy folyadék fázis megjelenését, vagyis új aeroszol részecskéket eredményeznek.

London-típusú, más néven a redukáló, szmog kialakulásának okai a fosszilis tüzelőanyagok, elsősorban a szén égetése során levegőbe kerülő SO₂ és a korom. A lehűlő levegő eléri a telítettségi állapotot és a nagyszámú kondenzációs magon (koromszemcséken) kicsapódnak a vízcseppek, melyeket a levegő SO₂ tartalma savassá tesz. Ez a szmogtípus a mérsékelt övezetben, a téli félév során, inverziós állapotban, magas relatív páratartalomnál, 1-4 °C-os hőmérsékleten alakul ki.

Los Angeles-típusú, más néven fotokémiai, szmog képződéséért a közlekedési járművek által kibocsátott szennyezőanyagok a felelősek. Elsősorban nyáron, erős UV-sugárzás hatására alakul ki. A fotokémiai folyamatok eredményeként keletkező jellegzetes füstköd komponensei az ózon, a peroxi-acetil nitrát (PAN), a salétromsav és a hidrogén-peroxid.

MLH: “mixing-layer height” angol elnevezés a *keveredési rétegvastagságnak* rövidítésére. A földfelszíntől számítva annak a légköri rétegnek a vastagsága, amelyben a szennyezőanyagok – feltételezés szerint – a konvekció miatt átkeverednek.

Moseley-törvény: $E_k = \frac{3}{4}Rhc(Z - \sigma)^2$, ahol E_k a Z rendszámú elem K röntgenvonalának energiája, R a Rydberg-állandó, c a fénysebesség és σ egy állandó szám.

PAH: policiklikus aromás szénhidrogén.

PIGE: az angol Particle Induced Gamma-ray Emission elnevezés rövidítése.

Pile-up csúcs alakul ki, ha két röntgenfoton olyan rövid időintervallumon belül érkezik a detektorba, hogy az elektronika nem képes azt feldolgozni. Ekkor a spektrumban megjelenő pile-up csúcs energiája a két foton energiájának az összegével egyezik meg.

RBS: az angol „Rutherford Backscattering Spectrometry” elnevezés rövidítése.

STIM: az angol „Scanning Transmission Ion Microscopy” elnevezés rövidítése.

Sugárzási kényszer: megadja, hogy a Föld energiaháztartásában szerepet játszó komponensek mennyiségének változása milyen következményekkel jár a Föld energiamérlegében, egységnyi területű légoszlopra vonatkoztatva. Mértékegysége W/m^2 , előjele pedig megadja, hogy az adott összetevő melegítő vagy hűtő hatással van-e a Föld komplex éghajlati rendszerére.

TSP: „Total Suspended Particulates”, angol nyelvű elnevezés az „összes lebegő részecske” kifejezésre.