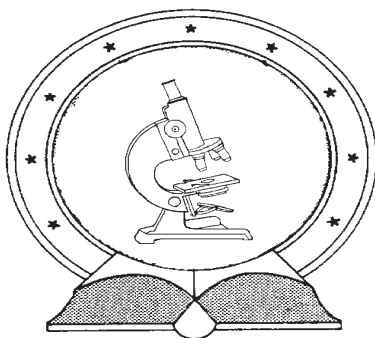


DE TTK



1949

**Kül- és beltéri aeroszol jellemzése nukleáris mikroanalitikai
módszerekkel**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Szoboszlai Zoltán

Témavezetők:
Dr. Kertész Zsófia és
Dr. Kiss Árpád Zoltán

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Debrecen, 2013.

Készült
a Debreceni Egyetem
Fizikai Tudományok Doktori Iskolájának
Fizikai módszerek interdiszciplináris alkalmazásokban 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.

A kutatás szakmailag kapcsolódik a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0024 számú projekthez:

A disszertáció elkészítését a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0024 számú projekt támogatta. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Fizikai módszerek interdiszciplináris alkalmazásokban programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem Természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2013.....

Szoboszlai Zoltán
jelölt

Tanúsítom, hogy Szoboszlai Zoltán doktorjelölt 2007 - 2012 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris alkalmazásokban programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2013.

Dr. Kertész Zsófia
témavezető

Tanúsítom, hogy Szoboszlai Zoltán doktorjelölt 2007 - 2012 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris alkalmazásokban programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2013.

Dr. Kiss Árpád Zoltán
témavezető

Kül- és beltéri aeroszol jellemzése nukleáris mikroanalitikai módszerekkel

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

Írta: Szoboszlai Zoltán okleveles fizikus és okleveles fizika tanár

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája „Fizikai
módszerek interdiszciplináris alkalmazásokban” programja keretében

Témavezető: Dr. Kertész Zsófia és Dr. Kiss Árpád Zoltán

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 2012...

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2013...

„A bölcsesség kezdete az Úrnak félelme”

-Példabeszédek 9,10

Tartalomjegyzék

BEVEZETÉS	1
1. AEROSZOL A TERMÉSZETES ÉS AZ ÉPÍTETT KÖRNYEZETBEN	2
1.1. A LÉGKÖRI AEROSZOL KLIMATIKUS HATÁSAI	4
1.2. A LÉGKÖRI AEROSZOL KÖRNYEZETI HATÁSAI	6
1.3. A LÉGKÖRI AEROSZOL EGÉSZSÉGÜGYI HATÁSAI	7
1.4. A LÉGKÖRI AEROSZOL FORRÁSAI	8
1.4.1. Kültéri durva módusú részecskék forrásai	9
1.4.2. Kültéri finom módusú részecskék forrásai	9
1.4.3. Beltéri környezet főbb aeroszol forrásai	11
1.4.4. Beltéri környezet aeroszolkoncentrációját meghatározó tényezők	13
2. ANALITIKAI MÓDSZEREK AZ AEROSZOLKUTATÁSBAN	17
2.1. TÖMEG MEGHATÁROZÁS	17
2.2. ANIONOK-, ÉS KATIONOK ANALÍZISE	18
2.3. ELEMISZÉN, ILLETVE SZERVES SZÉN MEGHATÁROZÁSA	19
2.4. SZERVES ÖSSZETEVŐK SPECIÁCIÓS ANALÍZISE	20
2.5. RONCSOLÁSOS ELEMENANALÍZIS	20
2.6. RONCSOLÁSMENTES ELEMENANALÍZIS	21
2.7. EGYEDIRÉSZECSCKE-ANALÍZIS	25
3. ALKALMAZOTT MINTAVÉTELI ÉS ANALITIKAI MÓDSZEREK	27
3.1. AEROSZOL MINTAVÉTELI MÓDSZEREK	27
3.2. PIXE ANALITIKAI MÓDSZER ALKALMAZÁSA AEROSZOLMINTÁK VIZSGÁLATÁRA AZ MTA ATOMMAGKUTATÓ INTÉZETBEN	29
3.2.1. A makro-PIXE mérőrendszer	30
3.2.2. Egyediszemcse-analízis az ATOMKI pásztázó ionmikroszondáján	32
3.2.3. PIXE módszerrel felvett röntgenspektrumok értelmezése aeroszol minták esetén	39
3.3. EGYEDI SZEMCSÉK VIZSGÁLATA PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPPAL	43
4. SZAHARAI EREDETŰ AEROSZOL RÉSZECSKÉK VIZSGÁLATA	44
4.1. HELYI FORRÁSOKBÓL ÉS HOSSZÚ TÁVÚ TRANSPORTBÓL SZÁRMAZÓ AEROSZOL RÉSZECSKÉK MINTAVÉTELE ÉS VIZSGÁLATA	45
4.2. A SZAHARAI AEROSZOL NYOMJELZŐI	47
4.3. AEROSZOL RÉSZECSKÉK CSOPORTOSÍTÁSA HIERARCHIKUS KLASZTERANALÍZISSSEL	48
4.4. EGYEDI SZEMCSÉK NYOMELEM-ANALÍZISE	52
5. BELTÉRI AEROSZOL VIZSGÁLATOK DEBRECENI OKTATÁSI INTÉZMÉNYEKBEN	54
5.1. AEROSZOL MINTAVÉTEL OKTATÁSI INTÉZMÉNYEKBEN	55
5.2. AEROSZOL TÖMEGKONCENTRÁCIÓ A VIZSGÁLT OKTATÁSI INTÉZMÉNYEKBEN	57
5.3. AEROSZOL FORRÁSAI A TANTERMEKBEN	60
5.3.1. Finom módusú antropogén eredetű aeroszol óvodai és iskolai környezetben	65
5.3.2. Durva méretfrakciójú emissziós források óvodai és iskolai környezetben	67
5.4. BELTÉRI AEROSZOL MÉRETELOSZLÁSA AZ OKTATÁSI INTÉZMÉNYEKBEN	72
5.5. A BELTÉRI AEROSZOL TUDÓBENI KIÜLEPEDÉSE	76
6. BELTÉRI AEROSZOL VIZSGÁLATA MUNKAHELYI KÖRNYEZETBEN	82

6.1. MUNKAHELYI AEROSZOL MINTAVÉTELE ÉS ANALÍZISE	83
6.2. AZ ÜZEMCSARNOKBAN ELŐFORDULÓ AEROSZOL RÉSZECSKÉK FORRÁSAI	84
6.2.1. <i>Hullámforrasztók aeroszolemissziójára utaló elemösszetételek</i>	86
6.2.2. <i>A nyomtatott áramkörök fluxálására utaló elemösszetételek</i>	87
6.3. AZ ÜZEMCSARNOK AEROSZOLJAINAK MÉRETELOSZLÁSA	87
6.4. EGYEDISZEMCSE-ANALÍZIS PROTON-MIKROSZONDÁVAL ÉS PÁSZTÁZÓ ELEKTRON- MIKROSZKÓPPAL	90
7.ÖSSZEFOGLALÁS.....	93
8.SUMMARY	97
KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS.....	101
AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK	102
IRODALOMJEGYZÉK.....	106

BEVEZETÉS

Az aeroszol kifejezés levegőben szuszpendált, szilárd vagy folyékony részecskék együttes halmazát jelenti. A légköri aeroszol hatással van a Föld éghajlatára, az emberi egészségre, az ökológiai rendszerekre és a kulturális örökségre is. Az aeroszokra irányuló kutatásokban kiemelt figyelmet fordítanak az antropogén hatásokra, ugyanis az emberi tevékenység jelentős mértékben befolyásolja a légköri aeroszol részecskék mennyiségét és összetételét. Egészségünk és környezetünk védelme érdekében kulcsfontosságú, hogy ismerjük az aeroszol tulajdonságait és emissziós forrásait és amennyire csak lehet, csökkentsük a káros hatású aeroszol kibocsátását. Mivel az emberek többsége idejének jelentős részét épületekben tölti, szükséges, hogy ne csak a kültéri, hanem a beltéri aeroszolt is vizsgáljuk.

Doktori értekezésemben az MTA Atommagkutató Intézetének Ionnyaláb-fizikai osztályán 2007 és 2012 között kül- és beltéri aeroszol kutatása terén elért eredményeimet mutatom be. Kutatásom célja hosszú távú transzportból, oktatási intézményekből és munkahelyi környezetből származó aeroszol jellemzése és forrásainak meghatározása volt.

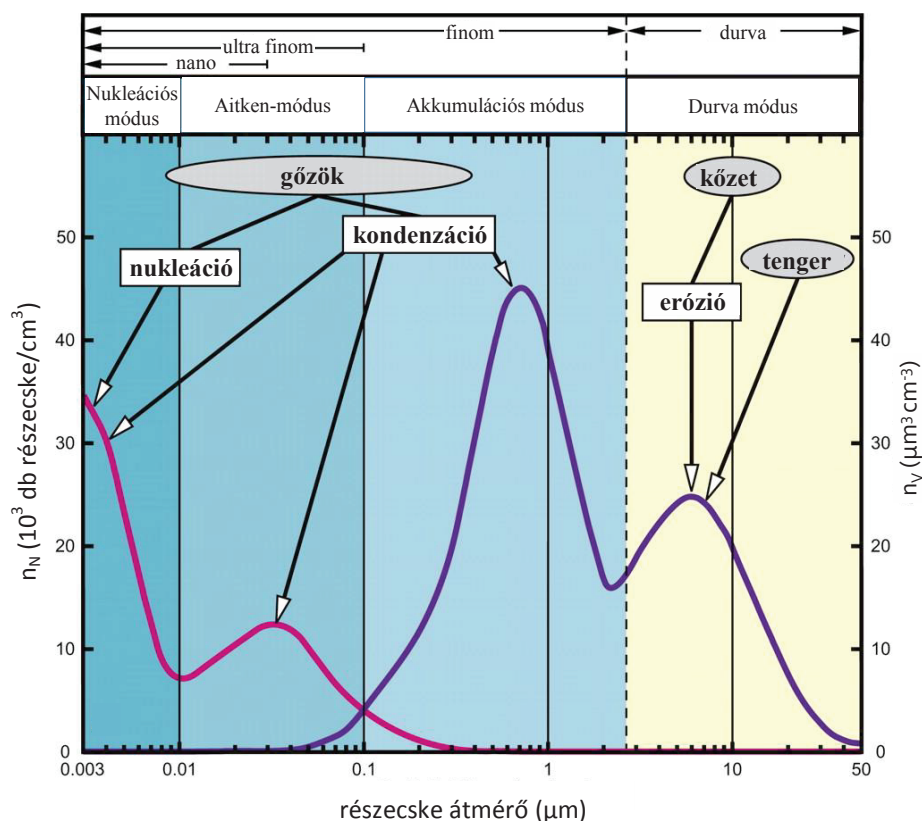
A hosszú távú transzportból származó aeroszokra irányuló vizsgálataim célja az volt, hogy a Magyarországon észlelt szaharai epizód során gyűjtött mintákon szaharai eredetű aeroszol részecskéket mutassak ki, valamint az, hogy követeztetni tudjak a részecskék emissziós forrására és a hosszú távú transzport során bekövetkező esetleges módosulásukra.

A közoktatási intézményekre, valamint munkahelyi környezetre irányuló kutatásom során célul tűzttem ki, hogy meghatározzam a beltéri aeroszol elemösszetételét, méreteloszlását, szezonális változását, kültéri aeroszollal való kapcsolatát, forrásait és tüdőbeni kiüledésének valószínűségeit.

1. fejezet

AEROSZOL A TERMÉSZETES ÉS AZ ÉPÍTETT
KÖRNYEZETBEN

Az aeroszol kifejezés valamilyen gázközegben finoman eloszlott, szilárd vagy folyékony részecskék¹ együttes halmazát jelenti [Baron, 2005]. Abban az esetben, ha ez a gázközeg a levegő, akkor légköri aeroszorról beszélünk. Az aeroszol részecskék tulajdonságaik szerint többféleképpen csoportosíthatók, például: alakjuk, keletkezésük, forrásaik vagy összetételük alapján. Az egyik leggyakrabban alkalmazott szempont a méret szerinti csoportosítás. Az 1970-es évek óta az aeroszol részecskéket méretük szerint



1.1. ábra Aeroszol részecskék tipikus méreteloszlásai. A bordó színű görbe a részecskeszám koncentrációt (n_N), míg a lila színű görbe a térfogati koncentrációt (n_V) ábrázolja a részecskék átmérőjének a függvényében [Giere, 2010].

¹ A részecske kifejezést dolgozatomban nem részecskefizikai értelemben, hanem kolloidkémiai értelemben használom.

két nagy csoportba sorolják: durva és finom részecskék méretfrakciója (1.1. ábra) [Whitby, 1978]. A durva méretfrakcióba a 2,5 μm -nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű részecskék, míg a finom méretfrakcióba a 2,5 μm -nél kisebb aerodinamikai átmérőjű részecskék tartoznak. Az aerodinamikai átmérő: annak a vízzel azonos sűrűségű, gömb alakú részecskének az átmérőjét jelenti, amelynek aerodinamikai viselkedése levegőben megegyezik a tényleges részecske viselkedésével [Hinds, 1982]. Az aerodinamikai átmérő és a fizikai átmérő közötti kapcsolatot a következő összefüggés adja meg [Baron, 2005]:

$$D_a = D_p \sqrt{\frac{C_{c,D_p}}{C_{c,D_a}}} \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}}$$

ahol D_p a részecske fizikai átmérője, ρ_0 a standard részecske sűrűsége (1000 kg/m^3), C_c a Cunningham-féle csúszási korrekciós faktor. Azokat a részecskéket, amelyek aerodinamikai átmérője kisebb, mint 1 μm , szubmikronos részecskéknek nevezi a szakirodalom. Amint az az 1.1.-es ábrán látható, a szubmikronos részecskéket méretük alapján további három csoportra lehet osztani: nukleációs módus (<0,01 μm), Aitken-módus (0,01-0,1 μm) és akkumulációs módus¹ (0,1-1,0 μm). Kutatásokban és a környezet ellenőrzési vizsgálatokban gyakran használják a PM (particulate matter) rövidítést is, a 2,5 μm -nél ($\text{PM}_{2,5}$), illetve a 10 μm -nél kisebb (PM_{10}) aerodinamikai átmérőjű részecskékre.

Az aeroszol részecskék keletkezésük szerint két nagy csoportot alkotnak: egy részük közvetlenül kerül a levegőbe (elsődleges részecskék), más részük pedig a levegőben levő gázokból keletkezik átalakulási folyamatok révén (másodlagos részecskék). A légkörben a nukleációs módus részecskéi találhatók meg a legnagyobb számban, amelyek főként gázok kondenzációjával [Korhonen, 2004] keletkeznek. A gáz-részecske fázisátalakulást általában gázfázisú kémiai reakciók előzik meg, amelyek eredményeképpen kondenzációra képes gőzök jönnek létre. Levegőben a vízgőzön kívül elsősorban a kénsav, salétromsav és egyes szerves gőzök cseppfolyósodnak [Mészáros, 1997]. A levegő nukleációs módusú részecskéi Brown-mozgást végeznek, így gyakran ütköznek és egyesülnek egymással (koaguláció). Ezáltal egyre nagyobb átmérőjű részecskék jönnek létre, elérve az akkumulációs tartományt. Az így keletkezett részecskék aerodinamikai átmérője általában nem növekszik 1 μm fölé. Ennek oka, hogy amint a részecskék átmérője eléri az 1 μm -es átmérőt, mind a koaguláció, mind a gőzök kondenzációjának mértéke lecsökken [Kulmala, 2004].

¹ Az akkumulációs módus felső határaként a 2, illetve 2,5 μm -es tartományt is említi a szakirodalom [Baron, 2005].

1.1. A légköri aeroszol klimatikus hatásai

A Föld éghajlatát számos légköri összetevő és a közöttük fellépő komplex fizikai és kémiai folyamatok alakítják. Civilizációnk fenntartható fejlődése érdekében rendkívül fontos, hogy e folyamatokról és összetevőkről pontos és megbízható ismerettel rendelkezünk. A Föld jövőbeni klímájának modellezését nehezíti, hogy bolygónk éghajlata egy rendkívül sokváltozós rendszer és az ismereteink is hiányosak. Ezért a klímaváltozással foglalkozó kutatók, annak érdekében, hogy a Föld éghajlatát érő perturbációkat kvantitatívan is összehasonlíthatóvá tegyék bevezették a sugárzási kényszer fogalmát [Ackerman, 2012]. A sugárzási kényszer mértékegysége W/m^2 , előjele pedig kifejezi, hogy egy adott tényező melegítő vagy hűtő hatással van-e a Föld globális éghajlatára. Ezt a fogalmat vette át az éghajlatváltozással foglalkozó ENSZ szervezet, az IPCC¹ is a Föld energiamérlegére gyakorolt hatások összehasonlítására (1.2. ábra) [IPCC, 2001].

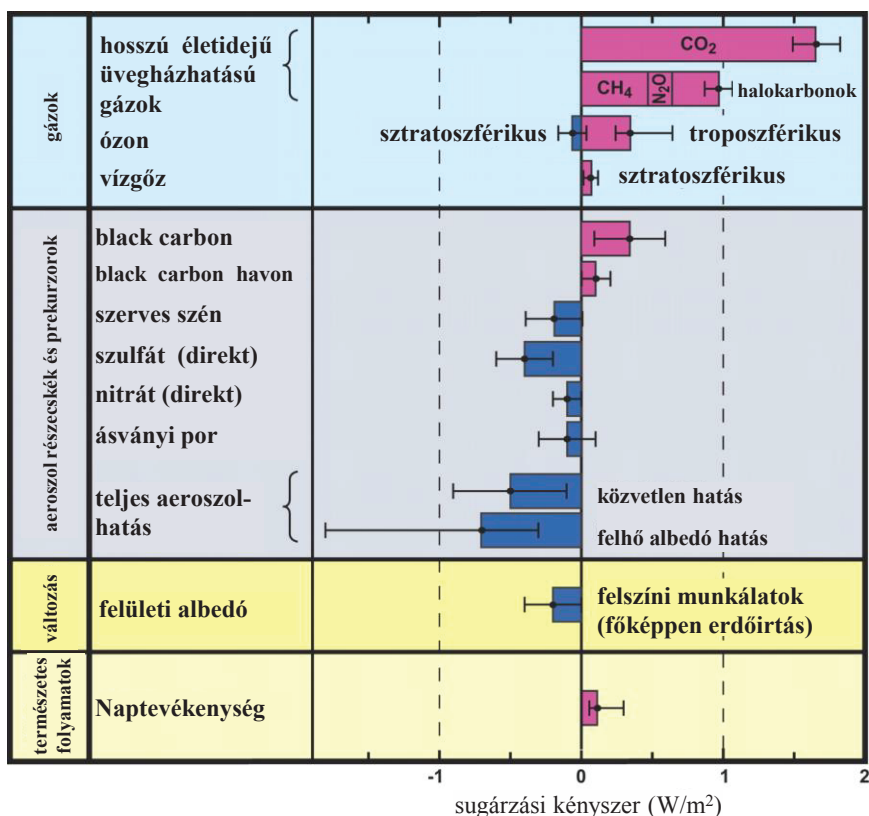
Az 1.2. ábrán látható, hogy az aeroszol – annak ellenére, hogy a légkör elenyésző tömeg-százalékú összetevője – jelentős befolyással van a Föld energiamérlegére. Az aeroszol okozta sugárzási kényszerre az is jellemző, hogy a többi alkotóelemhez képest igen nagy a bizonytalansága. Ez a tényező okozza a klímaváltozással foglalkozó modellek fő bizonytalanságát is [Durant, 2009]. Mindez a légköri aeroszol nagymérvű fizikai, kémiai, térbeli és időbeli változékonyságával magyarázható.

Az aeroszol globális éghajlatra gyakorolt hatását elsősorban a Föld sugárzási egyensúlyának megváltoztatásán keresztül fejti ki, amely történhet direkt és indirekt módon. A légköri aeroszol részecskék közvetlen hatást fejtenek ki azáltal, hogy a Napból érkező (rövidhullámú), illetve a Föld felszíne által visszavert (hosszúhullámú) elektromágneses sugárzás egy részét szórják, illetve abszorbeálják. Az aeroszol részecskék nagyobb hányada (főképpen a szulfátokból, nitrátokból, „világos színű” szerves vegyületekből felépülők) a Napból érkező sugárzást szórják. Mindez azt jelenti, hogy az ilyen típusú aeroszol részecskék csökkentik a Föld felszínét elérő Napsugárzás fluxusát, ami a felszíni hőmérséklet csökkenését idézi elő (1.2. ábra). Ezt példázzák azok a földtörténeti idők során előforduló természetes vagy antropogén eredetű, extrém nagy aeroszol kibocsátások is (pl. vulkánkitörések, nagy kiterjedésű tüzek), amelyek az átlaghőmérséklet csökkenését okozták. Példaként a Pinatubo vulkán 1991-es kitörése említendő, ami (a levegőbe kilövellt hamu és SO_2 által) a globális átlaghőmérsékletet $0,6\text{ }^{\circ}C$ -al csökkentette a kitörést követő években [Kiss, 2003].

¹ IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change – Éghajlatváltozási Kormányközi Testület

A Föld sugárzási egyensúlyára szintén direkt hatást fejtenek ki azok a „sötét színű” aeroszol részecskék (pl. korom, feketeszen), amelyek elnyelik a napsugárzás jelentős részét. A sötét színű részecskék az üvegházhatású gázokhoz hasonlóan a légkör közvetlen felmelegedését segítik elő azáltal, hogy az elnyelt energiát továbbadják a légkör gázrészecskéinek. Az ilyen típusú részecskék további felmelegedést okozhatnak azáltal, hogy a Föld felszínének fehér felületeire (hó, jégtakaró) leülepedve csökkentik a planetáris albedó¹ értékét.

Mivel az aeroszol részecskék (kondenzációs magként) hatással vannak a felhők mennyiségére, élettartamára, mikrofizikai és optikai tulajdonságaira,



1.2. ábra Természetes és antropogén folyamatokból származó gázok és aeroszol részecskék okozta sugárzási kényszer. A pozitív (bordó színnel jelölt) sugárzási kényszer az átlagos felszíni hőmérséklet növekedését eredményezi, míg a negatív (kék színnel) jelölt értékek a hőmérséklet csökkenését okozza [Giere, 2010]. (A táblázatban szereplő „black carbon” azon széntartalmú részecskék gyűjtőneve, amelyek a Napból érkező elektromágneses sugárzás rövid hullámhosszú tartományát abszorbeálják.)

¹ A Föld sugárzás-visszaverő képessége a Napból érkező elektromágneses sugárzásra vonatkozóan. Az albedó értéke megadja, hogy a Föld által visszavert elektromágneses sugárzás fluxusa hány százaléka a Napból érkezőnek.

közvetve is képesek befolyásolni a Föld sugárzási egyensúlyát és ez által az éghajlatot. Az aeroszol fizikai tulajdonságai, kémiai összetétele, részecskeszám-koncentrációja és a környezeti feltételek egyaránt szerepet játszanak a felhőképződés folyamatában [IPCC, 2001]. A felsorolt tényezők függvénye, hogy milyen vastagságú és élettartamú felhők keletkeznek. Például az aeroszol részecskeszám koncentráció növekedése (állandó vízpára tartalom mellett) a kisméretű felhőcseppek számkoncentrációjának a növekedését okozza, ami által megváltozik a felhő optikai tulajdonsága is. Mivel a folyamat a felhő albedójának növekedését okozza (1.2. ábra) az effektust „felhő albedó hatásnak” vagy „elsődleges indirekt hatásnak” nevezi a szakirodalom¹ [IPCC, 2007]. A felhőcseppek méretcsökkenésének további következménye, hogy megnövekszik a csepp tömegegységére jutó felület nagysága is. Mindez azt eredményezi, hogy a cseppek tovább maradnak a légkörben és ez által meghosszabbodik a felhő élettartama. Ezt a másodlagos indirekt hatást „felhő élettartam” hatásnak nevezik [Giere, 2010]. Mindkét hatás a globális hőmérséklet csökkenését segíti elő.

A fentiek alapján látható, hogy az aeroszol részecskék globális hőmérsékletre gyakorolt hatása lehet melegítő vagy hűtő is, attól függően, hogy milyen típusú részecskékről beszélünk. Az 1.2. ábra alapján azonban elmondható, hogy globálisan a légköri aeroszol hűtő hatása dominánsabb mértékben érvényesül. A klímaváltozás kiszámíthatóságának egyik gátja az aeroszol okozta sugárzási kényszer bizonytalansága, ami nagyban összefügg azzal, hogy hiányosak az aeroszolforrásokról való ismereteink. Ezért a klímaváltozás jobb előrejelezhetősége érdekében alapvető fontosságú, hogy kutassuk és minél jobban megismerjük az aeroszol részecskék forrásait.

1.2. A légköri aeroszol környezeti hatásai

Az aeroszol okozta hőmérsékletváltozás komplex folyamatokon keresztül kihathat egyéb légköri folyamatokra is, mint például csapadékképződés vagy szélviszonyok, befolyásolva ezzel a környezetet. A természetes folyamatokhoz és az emberi tevékenységekhez kapcsolódó aeroszolkibocsátások környezeti perturbációkon keresztül akár károsan is befolyásolhatják az ökológiai rendszereket és a kulturális környezetet. Mivel az aeroszol nagy távolságokra képes eljutni, ezért az ökoszisztémára kifejtett hatás több száz vagy akár több ezer kilométerre is megjelenhet az aeroszol eredeti forrásától. Ily módon az aeroszol főképpen kiüledése által fejti ki hatását, amely nemcsak negatív, hanem pozitív is lehet egy adott ökorendszerre vonatkozóan. Ez utóbbira példa, hogy a szél által nagy távolságokból az óceánok felületére szállított vastartalmú aeroszol részecskék

¹ Ezt a hatást szokták még „Twomey-hatásnak” is nevezni.

(pl. sivatagi aeroszol részecskék) serkentő hatással vannak a fitoplanktonok növekedésére. Ez pozitív hatásnak vehető, ha figyelembe vesszük, hogy a fitoplanktonok elősegítik a CO₂ kivonását a légkörből [Jickells, 2005]. Ezzel szemben más elemeket (pl. réz) tartalmazó aeroszol részecskék óceánokba hullva gátolják a tengeri fitoplanktonok növekedését [Paytan, 2009]. Nagy mennyiségű aeroszol, illetve por szárazföldre való ülepedése pedig negatívan hathat a mezőgazdaságra is. Például növényekre rakódásuk következtében akadályozhatják azok fotoszintetizáló aktivitását, csökkentve ezzel a csemeték növekedését vagy a növények termés hozamát.

Egy-egy ökoszisztémára gyakorolt hatás hatékonyabb megbecslésére céljából tehát szükséges, hogy ismerjük az aeroszol forrásait és azt, hogy a transzport során az aeroszol részecskék milyen kémia átalakuláson mentek keresztül. A probléma komplexitásából adódik, hogy megoldásához több tudományág tudósainak (geológusok, kémikusok, fizikusok, klímakutatók, aeroszolkutatók) együttműködő munkája szükséges [Grassó, 2010].

Az aeroszol a természetes környezeten kívül jelentős károkat okozhat az épített környezetben és a kulturális örökségben is. Ez a hatás elsősorban abban jelentkezik, hogy az épületekre és a kültéri tárgyakra (pl. szobrok, lámpaoszlopok) kiülepedett aeroszolzrészecskék egyes összetevői reakcióba lépnek az épületek, illetve a tárgyak anyagával. Ez az épületek és a szobrok elszíneződését vagy mállását idézheti elő. Például a levegőbe kerülő korom az épületek feketedését, a szulfáttartalmú aeroszol részecskék az mészkőből készült falak, szobrok mállásának folyamatát felgyorsíthatják [Brimblecombe, 2008].

1.3. A légköri aeroszol egészségügyi hatásai

Az aeroszolkutatás további forrópontja az emberi egészségre gyakorolt hatás. A probléma fontosságát jelzi, hogy a Föld legtöbb iparosodott országában már hatósági szinten is szabályozzák az aeroszolszennyezettség mértékét [US EPA, 2013], mivel erős összefüggés van a nagyvárosokban és iparvidékeken lokálisan megnövekedett megbetegedési, illetve halálozási arány és a légköri aeroszol koncentrációja között (pl. [Reichardt, 1995]). A légzés útján emberi szervezetbe jutott aeroszol részecskék okozta hatás természetét és annak súlyosságát számos tényező kombinációja határozza meg: (i) a részecskék méreteloszlása és a légzőszerv felépítése (meghatározza hol ülepednek ki a részecskék a légutakban), (ii) a légszennyezők koncentrációja, (iii) a részecskék morfológiája és kémiai tulajdonsága (meghatározza a szövetekre gyakorolt hatást). Az aeroszol részecskék légzőrendszerben való kiülepedésének a valószínűsége a légzőrendszer egyes részeiben eltérő. Ezért a részecskék depozíciója szempontjából az emberi légzőrendszert három részre szokás osztani: (1) feji rész (extrathorátikus

régió), amely tartalmazza az orrot, a szájüreget, a garatot és a géget, (2) légcső-hörgő tájék (tracheobronchiális régió), amely tartalmazza a légutak első 11 generációját, (3) tüdő (acináris régió), amely tartalmazza a légutak 12-21 generációját és az alveolusokat, ahol a gázcsere történik [ICRP 66, 1994]. Légzés során az extrathoritikus régióban marad a 10 μm -nél nagyobb részecskék közel 100%-a, valamint az 5-10 μm aerodinamikai átmérőjű részecskék 60-80%-a. Az 5 μm -nél kisebb részecskék nagy része mélyen behatol a tüdőbe. Ez alapján nem meglepő, hogy epidemiológiai és toxikológiai kutatások korrelációt figyeltek meg a $\text{PM}_{2.5}$ méretfrakció okozta aeroszol-szennyezés és a halálozások, légzőszervi-, és érrendszeri megbetegedések számának lokális növekedése között [Jones, 1999; Koenig, 2005; Horak, 2007]. Ennek megfelelően a levegőtisztasági szabályozások külön határértékeket határoznak meg a PM_{10} és a $\text{PM}_{2.5}$ méretfrakciójú aeroszolra vonatkozóan¹. A PM_{10} -es méretfrakció azt az aeroszol mennyiséget reprezentálja, ami bejuthat az ember légzőrendszerébe, míg a $\text{PM}_{2.5}$ méretfrakció pedig a betegségek kialakulását elősegítő aeroszolváladékra ad információt. Amint azt a következő fejezetben részletezni fogom, városi környezetben a durva méretfrakciójú aeroszol részecskék forrásai főképpen a mechanikai folyamatok (szélerózió, közlekedés okozta reszuszpenzió, építkezések stb.), míg a tüdő mélyebb régióiba eljutó finom részecskék főképpen égési folyamatokból származnak. Jellemzően a következő betegségek kialakulását szokták kapcsolatba hozni az aeroszolszennyezéssel: krónikus hörghurutgyulladás, tüdőátágulás, krónikus tüdőbaj, asztmasúlyosbodás, fibrózis, tüdőfejlődési rendellenességek (gyermekeknél), tüdőrák, valamint szív- és érrendszeri megbetegedések.

Mivel az iparvidékek agglomerációját nagyszámú lakosság jellemzi és nem ritkák a finom és ultra-finom modulusú antropogén eredetű részecskék forrásai sem, ezért a betegségek és halálozások számának csökkentése érdekében szükséges az aeroszol források pontos feltérképezése.

1.4. A légköri aeroszol forrásai

Az aeroszol részecskék forrásait többféleképpen csoportosíthatjuk: lehetnek kiterjedt vagy pontforrások, stacionárius, vagy mozgó források, illetve beltéri-, vagy kültéri források. A továbbiakban az utóbbi csoportosítás szerint tárgyalom a lehetséges forrásokat, mivel értekezésem későbbi fejezeteiben hosszú távú transzportból származó légköri aeroszol, illetve beltéri aeroszol forrásainak meghatározásával foglalkozom.

¹ Az Európa Unióban a PM_{10} -re vonatkozó napi határérték $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, amely érték nem léphető túl 35-nél többször egy éven belül, míg a $\text{PM}_{2.5}$ -re vonatkozó éves átlag határérték: $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

1.4.1. Kültéri durva módusú részecskék forrásai

A durva módusú ($>2,5 \mu\text{m}$) részecskék jelentős része természetes forrásokból, főként a földkéreg mechanikus aprózódásával jön létre. Ezek a részecskék szélrózsió útján jutnak a levegőbe, és méretüktől függően hosszabb-rövidebb ideig ott is maradnak. A részecskék elemösszetétele megegyezik a szél által erodált talaj, illetve kőzet elemösszetételével, azaz főleg ásványokat, karbonátokat, szulfátokat és oxidokat tartalmaznak (pl. SiO_2 , CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 , Al_2O_3 , ZnO stb.) [Barótfi, 2000]. További durva méretfrakciójú aeroszol származik még a tengerekből, a vulkánkitörésekből és a növényekből is. A tengeri eredetű aeroszol elemösszetétele megegyezik a tengeri sóéval (jellemző alkotók: Na, Cl, Mg K, Ca, Br, és Sr), míg a vulkáni eredetű részecskék összetétele (a magmától függően) vulkánonként változó lehet [Martí, 2005]. Ezek a részecskék jellemzően szilikátokat, kénsavat, szulfátokat, nitrátokat, kloridokat tartalmaznak. A vulkáni eredetű részecskék egy része közvetlenül (vulkáni hamu) jut a levegőbe más része, pedig a vulkanikus gőzökből (pl. SO_2 , H_2S) keletkezik. A növények által kibocsátott biológiai aeroszol (pl.: pollen, spórák) elemprofilja hasonlít a növények elemi összetételére (pl. P, S és K) [Kiss, 2003].

A természetes eredetű aeroszol dúsulását gyakran okozhatják emberi tevékenységek is, mint például a közlekedés (a reszuszpendáló hatása által), a mezőgazdasági munkák, vagy a felszíni bányászat [Maenhaut, 1989]. Emellett a finom méretfrakciójú aeroszolt emittáló antropogén források hatása is megjelenhet a durva módusú tartományban azáltal, hogy a kiülepedett finom méretfrakciójú részecskék hozzátapadnak a nagyméretű, kéreg eredetű részecskékhez. Ennek gyakori esete az, amikor a közlekedés eredetű finom módusú aeroszol hozzátapad az út porához. Antropogén eredetű durva méretfrakciójú aeroszol kerülhet a levegőbe a gépjárművek gumijainak [Hjortenkrans, 2007] és fékbetéteinek kopásából [Sansalone, 1997], vagy az ipar különféle emissziójából. Ez utóbbi esetben az alkalmazott technológiától és a feldolgozott nyersanyagtól függően a legkülönbözőbb összetételű részecskék származhatnak. Például az építőiparra magas Ca tartalmú, míg a fémiparra különféle fémötvözet összetételű részecskék jellemzőek.

1.4.2. Kültéri finom módusú részecskék forrásai.

A légkörben előforduló finom módusú részecskék egy része a fent említett természetes források finom méretfrakciójú emissziójából és a nagyobb részecskék további szétaprózódásából jön létre. Így ebben a méretfrakcióban is megtalálható a kéregre jellemző elemösszetétel. Városi környezetben a finom

méretfrakciójú részecskék legfőbb forrásainak az emberi tevékenységhez köthető égési folyamatok tekinthetők [Morawska, 2002]. A részecskék egy része különféle közlekedési eszközök (gépjárművek, hajók, repülők) motorjainak üzemanyag-égetéséből származik. Másik részük pedig olyan stacionárius források kibocsátásához köthetők, mint erőművek, ipari üzemek, finomítók vagy hulladékégetők. Emellett figyelembe kell még venni a lakossági szén-, olaj-, és fatüzelést, illetve a mezőgazdasági égetést is. A felsorolt forrásokból származó aeroszol részecskék elsődleges részecskék, amelyek a tüzelőanyag, vagy a nyersanyag égése közbeni párolgásból, illetve a tökéletlen égésből (korom, szálló pernye) származnak. Az égések során kibocsátott légszennyezők összetételét az elégetett anyagok alkotóelemei alapvetően meghatározzák. Például az üzemanyagok mindegyike tartalmaz szén- és hidrogént, illetve nyersanyagtól függően tartalmazhatnak még oxigént, ként, nitrogént, vizet és ásványi anyagokat [Fenger, 1998]. A legtöbb esetben az égési folyamatok emissziójából származó részecskék egy vagy több nyomelemet is tartalmaznak, amelyek ujjlenyomatként azonosítják kibocsátó forrásukat (1.1. táblázat). Egészségügyi szempontból igen kritikus, hogy bizonyos ipari tevékenységek számos fémösszetételű elsődleges aeroszolt is képesek kibocsátani. Ezek a részecskék elsősorban magas hőmérsékletű olvasztási folyamatok során keletkeznek az elpárolgott fémgőzből.

1.1. táblázat. Különböző égési folyamatok nyomjelzői [Morawska, 2002].

Kibocsátó forrás	Jellemző elem
Olajtüzelésű erőmű	V, Ni
Gépjárművek	Br, Pb, Ba
Hulladékégetés	Zn, Sb, Cu, Cd, Hg
Széntüzelés	Se, As, Cr, Co, Cu, Al
Finomítók	V
Színesfémolvasztók	As, In, Ni, Cu
Növényvédőszerek alkalmazása	As
Vas-, és acél művek	Mn
Mn tartalmú vegyszereket gyártó üzemek	Mn
Rézolvasztók	Cu

Az atmoszféra finom méretfrakciójú részecskéinek másik nagy csoportját a másodlagos részecskék alkotják, amelyek forrásának a légkörben előforduló különféle gázok tekinthetők. Az egyik ilyen folyamat, amikor valamilyen gázból alacsony telítettségi gőznyomású gőz jön létre. Ilyen például a légkörben előforduló SO₂ oxidációja kénsavvá, amiből később másodlagos aeroszol részecskék keletkeznek nukleációs és koagulációs folyamatok révén [Mészáros, 1997]. A kén-dioxid természetes forrásainak

főképpen a bioszféra által kibocsátott redukált kénvegyületek oxidációja és a vulkáni tevékenységek tekinthetők. Ezt a természetes emissziót azonban többszörösen is meghaladhatja a nagyvárosi környezetben előforduló fosszilis tüzelőanyag égetéséből származó SO_2 -kibocsátás.

A légkör meghatározó másodlagos aeroszolkai még a nitrogén-oxidokból (NO_x) képződő részecskék. Ennek egyik példája a NO_2 oxidációja salétromsavvá (HNO_3), ami ammóniával reakcióba lépve finom méretfrakciójú ammónium nitrát keletkezésével jár [Ohlström, 2000]. A városi környezet legfőbb NO_x forrása a közlekedés. A legtöbb NO_x emisszió motorokból (főképpen szikragyújtásúakból) származik, NO formájában, míg a dízelüzemű motorok által emittált NO_2 a nitrogén-oxidok emissziójának mintegy 30%-át teszi ki [Fenger, 1998].

A másodlagos részecskék további fontos csoportját alkotják a reaktív szerves gázokból (pl. VOC^1) képződő részecskék. Ezen vegyületek biogén (főképpen erdőkből és fitoplanktonokból) illetve antropogén forrásokból származnak. A természetes kibocsátások általában jóval meghaladják az antropogén eredetű emissziókat. Városi környezetben az antropogén eredetű VOC kibocsátásokért 90%-ban a közlekedés a felelős.

1.4.3. Beltéri környezet főbb aeroszolforrásai

Fejlett országokban az emberek többsége idejének kb. 80-90%-át épületeken belül tölti, ami azt jelenti, hogy az aeroszol expozíció túlnyomó többségét is beltérben szenvedni el. Az egészségre gyakorolt hatás szempontjából tehát különösen fontos, hogy ne csak a kültéri, hanem a beltéri aeroszol koncentrációját meghatározó forrásokat és mechanizmusokat is ismerjük. A következő alfejezetekben a beltéri környezetben előforduló főbb aeroszol forrásokat részletezem.

1.4.3.1. Égési folyamatok.

Korábbi kutatások alapján kijelenthető, hogy a beltéri forrásból származó aeroszol részecskék legnagyobb hányada valamilyen égési folyamat eredményeként jön létre. Nagyszámú szubmikronos részecskét emittálnak a következő, égési folyamatokhoz köthető tevékenységek és források: dohányzás, főzés, gyertyák és különböző füstölők égetése, tűzhelyek, kandallók és kályhák üzemelése. A felsoroltak közül a dohányzásból és a főzésből származik a legnagyobb mértékű beltéri emisszió.

Az emberi egészség szempontjából egyik legkárosabb beltéri emisszióforrás a dohányzás. Több mint 4000 kémiai komponens (köztük több

¹ Volatile Organic Compounds – Illékony Szerves Vegyületek

mint 70 rákkeltő) található meg a dohányfüstben, amelyek közül a legfontosabbak: a nikotin, aceton, benzol, fenol, toluol és benzo[a]pirén [Kleeman, 1999]. Számos összetevő gázfázisban található meg a frissen kifűjt dohányfüstben, amelyek általában rövid időn belül abszorbeálódnak nagyobb részecskéken, illetve felületeken.

Egy átlagos háztartásban a beltéri forrásból származó aeroszolkibocsátás legnagyobb része a főzésből vagy sütésből származik. Ennek egyik oka, hogy ez a tevékenység naponta többször és gyakran órákon keresztül folyhat. Ráadásul a főzés során finom és ultrafinom méretfrakciójú aeroszol részecskék kerülnek a levegőbe, amelyek magas részecskeszám-koncentrációja akár 14 órán keresztül is megmaradhat [Morawska, 2003]. Az étel elkészítéséhez használt alapanyagoktól (pl. zöldségek vagy húsok), és zsiradékoktól függően változhat a kibocsátott aeroszol kémiai összetétele. Főzés során számos szerves eredetű kémiai komponenst (pl. alkánokat, zsírsavakat, policiklusos aromás szénhidrogéneket (PAH), szteroidokat, aldehideket és ketonokat) tartalmazó részecske kerülhet a levegőbe [He, 2004].

A kandallók és kályhák emissziójából gáz- és részecske fázisú szerves vegyületek jutnak a levegőbe. Az emittált finom méretfrakciójú aeroszol részecskék kémiai összetétele függ a felhasznált tüzelőanyagtól. Különböző nyomjelzők meghatározásával azonosítani lehet az elégetett fa típusát. Bizonyos fából származó metoxifenolok alkalmasak ilyen nyomjelzőnek (például a sziringol vegyületek a bükkfára és eukaliptuszra jellemző, míg a gvajakol vegyületek a fenyőfára) [Schauer, 2001].

1.4.3.2. Épületek anyagai, berendezési tárgyak.

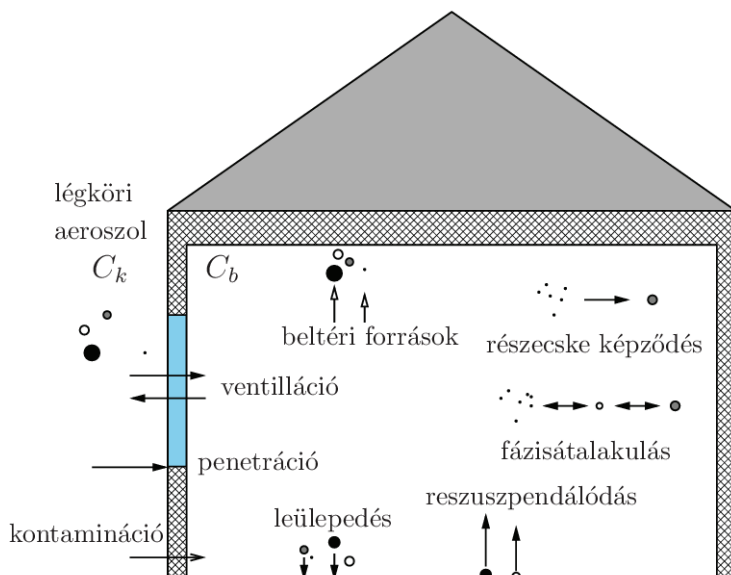
A falak, a bútorok és egyéb berendezési tárgyak többféle szerves összetevőjű gázt (köztük illékonyakat is) bocsátanak ki [Missia, 2010]. Azonban ezen összetevők megjelenhetnek az aeroszol részecskékben is azáltal, hogy a gázfázisú illékony szerves összetevők elérhetik a túltelített állapotot és aeroszol részecskékre, illetve felületekre kondenzálódhatnak [Butt, 2004]. Sűrűlódások által pedig durva módusú részecskék közvetlenül is kerülhetnek a levegőbe (főképpen falakról). Ezen aeroszol részecskék összetétele a borításokhoz használt festékektől függően változhatnak. Például a meszelt falak esetében Ca, vagy az egyes régebben használt festékekből, akár veszélyes, fémtartalmú (Pb, Cd) aeroszol is kerülhet a levegőbe. A legtöbb durva méretfrakciójú aeroszol a különféle renoválási munkák során kerül a beltéri helyiségekbe.

1.4.3.3. Háztartási tevékenységek.

A főzésen kívül még számos olyan beltéri tevékenység van, ami aeroszol kibocsátással járhat. A leggyakoribb a takarítás, mosás, szárítás és a vasalás, amelyek során megnövekedhet a helyiség levegőjének relatív páratartalma. Ennek következménye lehet az aeroszol részecskék méreteloszlásának megváltozása. A tisztítószer alkalmazásával CI-tartalmú aeroszol részecskék és számos szerves illékony vegyület kerül a levegőbe. A porszívózás során pedig megnő a reszuszpenzió útján levegőbe kerülő részecskék aránya. Több, beltéri tevékenységeket összehasonlító kutatásban is kimutatták, hogy a porszívózás okozza az egyik legnagyobb beltéri koncentráció-növekedést [Ruzer, 2005]. A porszívózás hatása még súlyosabb, ha a porszívóban nem használják a finom méretfrakciójú aeroszolt is gyűjtő szűrőt.

1.4.4. Beltéri környezet aeroszolkoncentrációját meghatározó tényezők

Az épületek beltéri környezete egy komplex rendszernek tekinthető, amelynek aeroszol terhelését számos tényező befolyásolhatja (pl. az épület anyaga, szerkezete, szellőzése, vagy a bent tartózkodók száma, aktivitása). Alapvető fontosságú az épület külső környezetének aeroszol szennyezettsége is, mivel a légköri aeroszol különböző transzportfolyamatok révén bejuthat a beltéri környezetbe. Kutatások szerint a beltéri aeroszol koncentráció kb. 70%-áért a kívülről bejutott aeroszol a felelős [Özkaynak, 1996; Janssen, 1998].



1.3. ábra A beltéri aeroszol-koncentráció kialakulását meghatározó folyamatok. C_k , a kültéri, C_b a beltéri aeroszol koncentrációját jelenti [Ruzer, 2005].

Alapvetően a következő transzportfolyamatok révén juthatnak az aeroszol részecskék a beltéri helyiségekbe: mesterséges és természetes szellőzés, illetve repedéseken és nyílásokon (pl. rosszul szigetelt nyílászárókon) keresztüli beszűrődés (1.3. ábra) [Chen, 2011]. Emellett jelentős mennyiségű részecske juthat be az emberek ruháira és cipőjére tapadva is. A beltéri részecskék a kültéri aeroszolhoz hasonlóan emissziós forrásokból, vagy fázisátalakulások során is keletkezhetnek a helyiségek levegőjében. A beltéri terhelés szempontjából további fontos tényező az épületek anyagi minősége és az épületeken belüli szennyező források jelenléte. Számos felület és tárgy azonban nemcsak forrásként, hanem nyelőként is befolyásolja a beltéri aeroszol koncentrációját.

Aeroszollal foglalkozó kutatások gyakran használják az úgynevezett infiltrációs faktort (F_{inf}), vagy a beltér-kültér koncentráció arányt (I/O) az épületeken belüli aeroszol forrásainak vizsgálatakor. A beltér-kültér arány az azonos időben mért beltéri és kültéri aeroszol koncentrációjának aránya: $I/O = \frac{C_b}{C_k}$, míg az infiltrációs faktor reprezentálja a kívülről bejutott és a helyiség levegőjében maradt aeroszol részecskék egyensúlyi frakcióját [Long, 2001]. Az infiltrációs faktor a következő összefüggéssel írható le: $C_b = F_{inf}C_k + C_s$, ahol C_b a beltéri, C_k a kültéri aeroszol koncentráció, míg C_s a beltéri forrásokból származó aeroszol koncentrációt jelenti. Kutatások szerint mind az I/O arány, mind az infiltrációs faktor a következő három mechanizmustól függ:

- ventiláció (a), ami a külső környezet és a beltéri helység közti levegőkicserélődést jelenti
- a részecskék kiüledése (K)
- penetrációs faktor (P)

Ezekkel a paraméterekkel az infiltrációs faktor (a beltéri emissziót nem számítva) így adható meg: $F_{inf} = \frac{aP}{a+K}$ [Chen, 2011]. A továbbiakban a beltéri aeroszol koncentráció kialakulásáért felelős alapvető mechanizmusokat részletezem.

1.4.4.1. Beszűrődés (penetration)

A penetrációs faktor arra a transzportfolyamatra jellemző, ami az aeroszol részecskéket a külső környezetből az épület beltéri helyiségeibe szállítja. Ez történhet természetes úton az épület burkolatán (hézagokon és repedéseken) keresztül, vagy mesterségesen, szellőztetőrendszeren keresztül. Míg a szellőztetőrendszeren folyó aeroszol transzport szűrő alkalmazásával viszonylag jól ellenőrizhető, addig a természetes légáramlatokat a repedések geometriai adatainak ismerete hiányában igen nehéz megbecsülni. A becslést az

is nehezíti, hogy a légáramlat a repedéseken keresztül a külső és a belső hőmérséklet közötti különbség és a szélmozgás okozta nyomáskülönbség eredményeként jön létre [Ruzer, 2005], amelyek időjárásfüggőek. Ráadásul nem minden hasadékon keresztül történik aeroszoltranszport. Azokban a helyiségekben lehet számítani a legnagyobb ki- és beáramlásra, ahol nagyobb nyílások vannak, például tűzhelyek és kazánok kéményei. A penetrációs faktorra irányuló kutatások szerint az épületekbe szivárgott aeroszol 35%-a falakon és a talapzaton, 15%-a a mennyezeten és 15%-a az ajtók és ablakok melletti repedéseken keresztül jut a helyiségekbe [Wallace, 1996].

1.4.4.2. Ventilláció (air exchange rate)

A ventilláció a felelős a kültéri és a beltéri aeroszolkoncentráció időbeli eltolódásáért [Morawska, 2001]. Például, ha a ventilláció megfelelően gyors, akkor a beltéri aeroszol koncentráció szintje nagyon hamar eléri a kültéri környezet aeroszolkoncentrációját. A ventilláció mértékét nyilvánvalóan meghatározza az épület felépítése, a szellőzés fajtája (ablakokon, vagy mechanikus szellőztetőn keresztül), illetve az időjárás körülményei. Másrészt a következő tényezők szintén befolyásolhatják: penetrációs faktor, ülepedési ráta, beltéri források, illetve a kültéri aeroszol koncentráció.

1.4.4.3. Kiülepedés (deposition)

Az aeroszol koncentráció beltér/kültér arányát jelentősen módosíthatja a részecskék kiülepedésének mértéke. A beltéri helyiség levegőjébe jutott aeroszol részecskék számára rengeteg felület áll rendelkezésre a kiülepedéshez, mint például: padló, falak, mennyezet, szőnyegek, vagy bútorok. Thatcher és munkatársai kimutatták, hogy a kiülepedés erősen függ az aeroszol részecskék méretétől [Thatcher, 2002]. Azt tapasztalták, hogy a kiülepedés mértéke a 0,1-0,2 μm -es átmérőjű részecskék esetében a legkisebb és mind a nagyobb, mind a kisebb átmérőjű részecskék tartománya felé meredeken emelkedett. Ennek magyarázata, hogy a részecskék kiülepedését főképpen két mechanizmus határozza meg: a diffúzió (a kisméretű részecskéknél) és a gravitációs kiülepedés (a nagyobb méretű részecskéknél). Ott, ahol a görbének minimuma volt, a kb. 0,2 μm –es részecskék tartományában, a két folyamat egyenlő mértékű. A részecskék kiülepedését, az említett két fő folyamaton kívül, még a felületek tulajdonságai és további mechanizmusok is befolyásolhatják, úgymint: elektrosztatikus, termosztatikus, turbulens, és lamináris légáramlatok.

1.4.4.4. Reszuszpenzió/Felverődés (resuspension)

Az emberi aktivitás generálta reszuszpenzió (felverődés) jelentős mértékben hozzájárul a beltéri aeroszolkoncentráció kialakulásához. Mértéke elsősorban az aktivitás típusától és az aeroszol részecskék méretétől függ. Már 70-es évekbeli kutatások is kimutatták, hogy bizonyos tevékenységek (pl. takarítás, játszó gyerekek) jelentősen megnövelik az 1 μm -nél nagyobb részecskék beltéri koncentrációját [Lefcoe, 1975]. Későbbi vizsgálatok során azt is tapasztalták, hogy már egyszerű, mindennapi aktivitások is (pl. egyik szobából a másik szobába való sétálás) szignifikánsan megnövelik az 5 μm -nél nagyobb részecskék koncentrációját [Clayton, 1993; Thatcher, 1995]. Az utóbbi vizsgálatban ugyanakkor azt is tapasztalták, hogy a szubmikronos részecskék koncentrációjára nincsenek hatással a beltéri tevékenységek (pl. sétálás, vagy takarítás). Megállapították továbbá, hogy a padlófelületről reszuszpendálható aeroszol részecskék alsó határa az 1-2 μm -es mérettartományra tehető.

2. fejezet

ANALITIKAI MÓDSZEREK AZ AEROSZOLKUTATÁSBAN

A légköri aeroszol éghajlati, környezeti, és egészségügyi hatásainak pontos felderítéséhez elengedhetetlenül szükséges az aeroszol mintavétele és az aeroszolminták analitikai vizsgálata. Mivel az aeroszolforrások általában jellemző kémiai összetételű részecskéket bocsátanak ki, az elemi összetevők ismerete fontos iránymutatók lehetnek a forrásmeghatározás során. A források felderítését bonyolíthatja, ha különböző források egymáshoz nagyon hasonló elemi összetételű részecskéket emittálnak. Ekkor segítséget az jelenthet, ha az elemi összetétel mellett megvizsgáljuk a részecskék egyéb tulajdonságait is, mint például méretét, alakját vagy összetevőiknek arányát. Ezek a tulajdonságok számos analitikai technika alkalmazását teszik szükségessé.

A légköri aeroszol analitikai vizsgálata során az aeroszol tömegének és kémiai/elemi összetevőinek egyfajta szempont szerinti meghatározása történik. Az analitikai vizsgálatok során alkalmazott eljárásokat számos szempont szerint csoportosíthatjuk. A szakirodalom leggyakrabban a következő csoportokat különbözteti meg [Baron, 2005]: (1) tömeg meghatározása; (2) anionok-, és kationok analízise; (3) elemi szén, illetve szerves szén meghatározása; (4) szerves összetevők speciációs analízise; (5) roncsolásos, (6) roncsolásmentes elemanalízis; (7) egyedirészecske-analízis. A következő alfejezetekben a teljesség igénye nélkül sorolok fel néhány példát az egyes csoportokhoz tartozó analitikai módszerekre ([Baron, 2005] alapján). Az értekezésem vizsgálataimhoz elsősorban a makro-, és a mikro-PIXE módszert alkalmaztam, ami a roncsolásmentes analitikai technikák közé tartozik, ezért e kategória módszereit bővebben tárgyalom.

2.1. Tömeg meghatározás

2.1.1 Gravimetrikus tömegmérés

Ez az egyik leggyakrabban használt módszer. A minták tömegét egy nagy érzékenységgű ($\pm 1 \mu\text{g}$) analitikai mérleggel határozzák meg. A módszer előnye, hogy nagy a pontossága, illetve a mérlegelés után a mintán további analízist lehet elvégezni. Hátránya: rezgésmentes környezet valamint a minták legalább 24 órás kondicionálása szükséges; a mérlegelés sok időt igényel; polikarbonátszűrők esetén pedig a mintákat elektromosan semlegesíteni kell (pl. egy alfa-forrással).

2.1.2. *Kúpos elemű oszcilláló mérleg (TEOM¹)*

A tömeg mérése mintavétel közben (online) történik. Mintavétel során az aeroszol részecskék egy elektromágneses térben rezgetett kristályra helyezett szűrőre ülepednek ki. A műszer a kristály rezgési frekvenciájának a megváltozásából határozza meg a kiülepedett aeroszol tömegét. Előnye: gyors, nagy időbeli feloldású (akár 5 perces) tömegkoncentráció méréseket lehet vele végezni. Hátránya: pontosságát külső tényezők befolyásolhatják úgymint hőmérséklet, nyomás, páratartalom, rezgések.

2.1.3. *Béta-sugár abszorpció tömegmérés*

Az online módszer alkalmazása során a minta egy béta-sugárzó forrás és egy detektor között van. A műszer a mintán keresztülhaladt β -sugárzás intenzitásának a gyengülését méri, ami arányos a minta tömegével. Előnye, hogy akár 3 illetve 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -es kimutathatósági határ is elérhető 30 perces illetve 24 órás időfeloldással. Hátránya: a mérés pontosságát befolyásolhatja a szűrők inhomogenitása, a részecskék mérete, és a részecskéket felépítő atomok rendszáma.

2.2. Anionok és kationok analízise

2.2.1. *Ionkromatográfia*

Széleskörűen alkalmazott módszer [Fritz, 2009]. Előnye, hogy ezzel az aeroszol minták anion (pl. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-) és kation (pl. NH_4^+ , Na^+ , K^+) koncentrációja rutinszerűen határozható meg. Az analízishez a minták vizes extrakciója szükséges, ami azzal a hátránnyal járhat, hogy az extrakció során a minta károsodhat, illetve egy része elveszhet. A módszerrel ppm vagy ppb mennyiségeket is ki lehet mutatni a műszerek felépítésétől és a vizsgált ionoktól függően [Haddad, 1990].

2.2.2. *Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR²)*

Optikai spektroszkópai módszer, amellyel az aeroszolmintát felépítő molekulák mutathatók ki [Allen, 1989]. Különösen szerves összetevők kimutatására alkalmazzák. Előnye, hogy az analízis közvetlenül a mintán végezhető el elkerülve ezzel az esetleges veszteségeket. A mintát nem kell vákuumba helyezni, így alacsony, és magas gőznyomású anyagok is

¹ TEOM, Tapered Element Oscillating Microbalance

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy

kimutathatók. Hátránya, hogy nem közvetlen kvantitatív módszer, kalibráció szükséges.

2.3. Elemi szén, illetve szerves szén meghatározása

A finom módusú aeroszol jelentős hányadát (25-50%) széntartalmú komponensek alkotják. A szakirodalom ezeket a komponenseket alapvetően három csoportba sorolja, ezért a szén meghatározására irányuló analitikai vizsgálatok is ezek szétválasztására irányulnak [Baron, 2005]. Ez a három csoport: (i) elemi (EC) vagy „fekete” szén (BC), (ii) szerves szén (OC), (iii) és karbonát szén (CC). A minta teljes széntartalmát a három csoport összege adja, amelyet TC-nek (total carbon) rövidít a szakirodalom.

2.3.1. Termikus módszer

A termikus módszer alkalmazása során az aeroszolmintát tartalmazó (szénmentes) szűrőt fokozatosan hevítik és a mintából felszabadult széndioxid mennyiségét mérik. A különböző hőmérsékleteken felszabadult széndioxid mennyiségből következtetnek az EC/OC arányra. Erre azért van lehetőség, mert a szerves szén könnyebben oxidálódik, mint a termikusan ellenálló elemi szén [Cachier, 1989]. Ezt gyakran úgy valósítják meg, hogy a mintát először He gázban, majd valamilyen oxidatív atmoszférában hevítik. A héliumban történő hevítés alatt felszabadult szénmennyiséget a minta OC tartalmával azonosítják, míg az oxidatív atmoszférában felszabadult széndioxidból a minta EC tartalmát határozzák meg.

2.3.2. Optikai módszer

A módszer alkalmazása azon a tényen alapszik, hogy a finom méretfrakciójú aeroszol elemi szén (vagy fekete szén¹) tartalma abszorbeálja a látható fényt. Kimutatták, hogy az aeroszol minták fény abszorpciója és a minták elemi szén tartalma között lineáris kapcsolat van [Gundel, 1984]. Mivel az aeroszol szerves szén tartalma átlátszó a látható fény tartományán, ezzel a módszerrel csak az elemi szén (EC) koncentráció határozható meg.

2.3.3. Termo-optikai módszer

Ennél a technikánál is fokozatosan hevítik a mintát tartalmazó szűrőt először hélium gázban majd hélium és oxigén keverékét tartalmazó gázban. A hevítés során felszabaduló szerves szén és elemi szén közti határt a lézerrel megvilágított minta áteresztőképességének vagy reflexióképességének a

¹ Az irodalomban általában BC-nek (black carbon) szokták nevezni.

megváltozásából állapítják meg¹. Ennek megfelelően a módszernek két fő változata ismeretes: az egyik (TOR²) a minta reflexiójának a megváltozását, a másik (TOT³) a minta transzmittanciájának a megváltozását vizsgálja [Birch, 1998]. Az eljárás során a mintából felszabadult szén katalitikusan széndioxiddá oxidálódik, amit metánná alakítanak. A keletkezett metán mennyiségét lángionizációs detektorral mérik meg. Az eljárás hátránya, hogy destruktív, valamint az OC és EC elkülönítése bizonyos mértékig önkényes. Az analitikai kimutathatóság alsó határa mind a TOR, mind a TOT módszer esetén kb. 0,2 µg/cm².

2.4. Szerves összetevők speciációs⁴ analízise

2.4.1. Gázkromatográfia-Spektrometria (GC-MS).

A légköri aeroszol szerves összetevőinek meghatározására alkalmas ez a gázkromatográfias elválasztással kombinált tömegspektrometria. Nagyszámú apoláros és néhány poláros szerves komponens határozható meg ezzel a nagy érzékenységű módszerrel [Baron, 2006]. Az eljárás során a szűrőkre gyűjtött mintákat oldatokkal extrahálják, majd a gázkromatográfba juttatják, ahol a mintakomponensek szétválasztása történik. Az elválasztott alkotók ezt követően a tömegspektrométerbe kerülnek, ahol a felvett tömegspektrum alapján azonosítják a mintát alkotó szerves molekulákat.

2.5. Roncsolásos elemanalízis

Ebbe a kategóriába is besorolható az *ionkromatográfia* és a *gázkromatográfia-spektrometria* is, amelyekről már fentebb írtam. Ezeken kívül számos módszer tartozik még ebbe a csoportba, amelyek közül az egyik legelterjedtebb az induktív csatolású plazma tömegspektrometria [Bertalan, 2006].

2.5.1. Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS).

A módszerrel mintegy 65 kémiai elem 1 és 100 ppt közötti koncentráció tartományban mutatható ki [Baron, 2005]. Ezen felül izotópok meghatározására is kiválóan alkalmas, ami különösen hasznos a nyomelem- és forrásmeghatározás területén. Az ICP-MS technika alkalmazása során a mintát

¹ A minta reflexió- ill. áteresztőképessége akkor kezd megváltozni, amikor az elemi szén elkezd párologni a szűrőről.

² Thermal optical reflectance

³ Thermal optical transmittance

⁴ Speciációs analitika: az elemanalitikának az területe, amely egy kémiai elem különböző vegyérték- és kötésiállapotú kémiai formáit külön-külön is meghatározza [Tatár, 2012].

általában folyékony halmazállapotú aeroszolként vezetik egy plazmába, ahol az gyorsan beszárad, elpárolog, atomizálódik és ionizálódik. A plazmából az ionok egy tömegspektrométerbe jutnak, ahol megtörténik azok szétválasztása a tömeg/töltés hányadosuk szerint. A fenti előnyök mellett hátrány, hogy a többatomos ionok jelentős spektrális zavarást eredményezhetnek, a főelemekre a precizitás gyakran nem kielégítő, mátrixhatással kell számolni, ionizációs zavarások léphetnek fel [Bertalan, 2006].

2.6. Roncsolásmentes elemanalízis.

A kategóriába tartozó analitikai módszerek előnye, hogy a kémiai analízis során a minták nem (vagy csak alig) károsodnak, így ugyanazokat, mintákat akár további módszerekkel is meg lehet vizsgálni. További előnyük, hogy gyakorlatilag nem igényelnek mintapreparációt, illetve kis mennyiségű (akár 10-100 ng) aeroszolminta elemösszetevőinek meghatározására is alkalmasak. Egyes ide tartozó technikák hátránya lehet, hogy az analízis során bizonyos összetevők a vákuumra szívás következtében elveszhetnek vagy a mintát érő hőhatás következtében elpárologhatnak. A szakirodalom tipikus roncsolásmentes módszerként a röntgen fluoreszcencia elvén, illetve a nukleáris folyamatokon alapuló technikákat említi. [West, 2012; Salma, 1999].

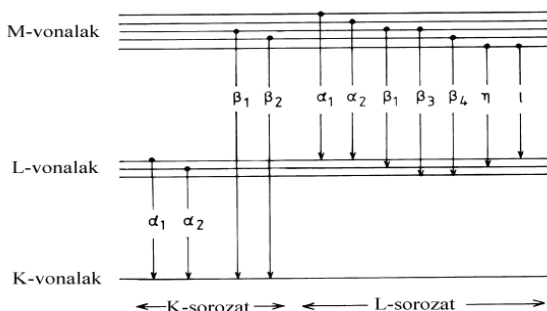
2.6.1. Röntgenfluoreszcencia elvén alapuló roncsolásmentes módszerek

Az aeroszol kutatásban kedvező tulajdonságai miatt előszeretettel alkalmazott roncsolásmentes elemanalitikai módszer a röntgenfluoreszcencia analízis (XRF), illetve a részecske/proton indukált röntgenemisszió (PIXE). Mindkét módszer ugyanazon a fizikai elven, a röntgenfluoreszcencia elvén alapul. Ez a fizikai jelenség akkor következik be, ha valamely anyag (pl. aeroszolminta) atomjait részecskékkel (protonok vagy α -, β -részecskék) vagy elegendően nagy energiájú elektromágneses fotonokkal (röntgen-, γ -foton) sugározzák be. Az XRF-módszer esetében röntgensugárzással, míg a PIXE technikánál protonokkal történik ez a besugárzás. A módszerek alkalmazása során a mintára eső részecskék/fotonok a minta atomjait gerjesztik, aminek következtében röntgensugárzás, vagy Auger-elektron emittálódik [Johansson, 1988]. Ez akkor következik be, ha a bombázó részecske a céltárgy atom valamely belső elektronhéjáról kiüt egy elektront és a héjon egy vakancia keletkezik. Ezt a vakanciát megközelítőleg 10^{-16} s alatt betölti egy elektron valamelyik külső elektronhéjról (L, M, stb). Mivel az átmenet során az elektron mélyebb energianívóra kerül, ezért a folyamat közben energia szabadul fel, ami egy röntgenfoton vagy egy külső héjon levő elektron (Auger-elektron) emittálására fordítódik. Az így keletkezett röntgensugárzás karakterisztikus, mert energiáját egyértelműen meghatározza az atom

rendszáma és az, hogy mely nívók között történt az elektronátmenet (Moseley-törvény):

$$E_K = \frac{3}{4} R h c (Z - \sigma)^2,$$

ahol E_k a Z rendszámú elem K röntgenvonalának energiája, R a Rydberg-állandó, c a fénysebesség és σ egy állandó szám. A karakterisztikus röntgenvonalakat attól függően különböztetik meg (2.1. ábra), hogy az elektronátmenet melyik két energianívó között zajlott le (K_α , K_β , L_α , L_β , stb. vonalak¹). Mindkét módszer (XRF, PIXE) alkalmazása során az aeroszolmintából kilépő röntgensugárzást detektálják és a röntgenvonalak energiája alapján határozzák meg a mintát alkotó elemeket. Az aeroszolminta alkotó elemeinek koncentrációit a röntgenspektrum csúcs alatti területéből a megfelelő összefüggésekből határozzák meg.



2.1. ábra Az elektronpályákat és a főbb röntgenvonalakat bemutató sematikus ábra [Johanson, 1988].

2.6.1.1 Röntgenfluoreszcens analízis (XRF²).

A környezetkutatásban és még számos tudományterületen (pl. geológia, biológia, régészet, orvostudomány) általánosan elterjedt elemanalitikai módszer [West, 2012]. Ezzel a technikával a periódusos rendszer közepes és nagy rendszámmal rendelkező elemei mutathatók ki [Injuk, 2001]. A minta összetételétől és a kísérleti feltételektől függően ezekre az elemekre a detektálási küszöbérték 1-100 µg/g között változik. A módszer előnye, hogy az információs mélysége energiától függően 1 µm – 5 mm, szemben a PIXE

¹ Megállapodás szerint a K-, L-, M-,... röntgenvonal azt a röntgensugárzást jelöli, ami az elektron K, L, M,... héjra történő átmenetéből származik. A görög betűkkel jelölt indexek pedig arról adnak információt, hogy melyik külső héjról történt az elektronátmenet.

²XRF: az angol "X-ray Fluorescence" kifejezés rövidítése.

módszerrel, ahol ugyanez 1-40 μm [Uzonyi, 2007]. A PIXE-hez képest további előnye, hogy széleskörűen elterjedt, olcsó és használni is egyszerűbb. Hátrányként említhető, hogy a klasszikus XRF nem alkalmas nyomelemanalízisre, valamint a fellépő mátrixhatás szisztematikus hibát okozhat [Tatár, 2012].

A fent említett Moseley-törvény alapján a karakterisztikus röntgensugárzás energiájának vagy hullámhosszának mérésével határozható meg a mintában lévő elemek rendszáma. Ennek alapján az XRF-en alapuló módszereknek két fő fajtáját különböztetik meg: a hullámhosszdiszperzív röntgenfluoreszcens analízist (WDXRF), illetve az energiadiszperzív röntgenfluoreszcens analízist (EDXRF). Az aeroszolkutatásban az EDXRF módszer az elterjedtebb [Spolnik, 2007]. Az EDXRF előnye a WDXRF-el szemben, hogy itt egyidejűleg történik az összes karakterisztikus röntgensugár mérése, így ez a módszer multielemes. A WDXRF módszerrel egyidejűleg csak kevés elem mérhető, viszont a karakterisztikus röntgensugárzások jobban szétválaszthatók, tehát ez utóbbi módszer specifikussága jobb. Az XRF technikák folyamatos fejlesztésének köszönhetően egyre jobb paraméterekkel jellemezhető módszerek jöttek létre. Ilyen a hagyományos XRF módszereknél 2-3 nagyságrenddel kisebb kimutatási határokkal, nagy érzékenységgel és csekély mintaigénnyel jellemezhető TXRF¹ módszer is [Osán, 2010]. A szinkrotron sugárzást alkalmazó módszerek estében pedig a legkisebb kimutatható mennyiség akár 10^{-13} g-ot is elérheti.

2.6.1.2. Proton indukált röntgen emisszió (PIXE)

A proton indukált röntgen emissziót az 1970-es évektől kezdve alkalmazzák elemanalitikai módszerként és már a kezdetektől fogva az egyik legsikeresebb alkalmazása a légköri aeroszol elemanalízise [Johansson, 1970]. A módszer sikere abban rejlik, hogy szinte semmilyen mintapreparációt nem igényel, illetve a szűrőre gyűjtött aeroszol minták ideálisak ehhez a vizsgálathoz. Johansson és munkatársai kimutatták, hogy vékony szerves anyagú mintában a PIXE módszer a $20 < Z < 35$ és a $75 < Z < 85$ tartományban a legérzékenyebb [Johanson, 1988]. A legoptimálisabb érzékenység pedig kisenergiájú protonbesugárzás esetén érhető el ($2 \text{ MeV} < E_p < 4 \text{ MeV}$), ami azt jelenti, hogy egy PIXE vizsgálathoz kis energiájú gyorsító (pl. Van de Graaff-gyorsító) szükséges. Ez a módszer hátrányként említhető, mivel alkalmazhatóságát drágává teszi. 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%.

¹ TXRF: a totálreflexiós röntgenfluoreszcencia spektrometria angol rövidítése.

Az utóbbi időben feltörekvő és egyre jobb jellemzőkkel rendelkező XRF technika mellett természetesen felmerül a kérdés, hogy továbbra is megéri-e a drágának számító PIXE technikát alkalmazni az aeroszolkutatásban. Beláthatjuk, hogy erre a kérdésre egyértelműen igen a válasz, ha megnézzük, hogy a PIXE még mindig számos előnnyel rendelkezik az XRF-hez képest [Lucarelli, 2011]:

- a PIXE-vel több mint 20 kémiai elem egyidejű mérését 5-15 perc alatt el lehet végezni (nyalábáramtól függően). Ugyanez egy tipikus EDXRF rendszer esetében 1 órát tart. Ez az időnyereség különösen hasznos akkor, amikor több száz mintát kell analizálni, ami elég gyakran előfordul.
- a PIXE módszer esetében a kvantitatív analízishez nem szükségesek standardok, szemben az XRF-el.
- a klasszikus EDXRF módszerhez képest legalább egy nagyságrenddel nagyobb az érzékenysége, így nyomelemek is meghatározhatók.
- sokkal kevesebb anyagmennyiség is elegendő az analízishez, ami lehetővé teszi, hogy olyan mintavevőkből származó mintákat is analizáljunk, amelyeken kis mennyiségű minta gyűlt össze. Ilyen például a nagy időfeloldású (1-3 órás) mintavételre alkalmas sztreker vagy az aeroszol részecskéket több méretfrakcióra szeparáló kaszkád impaktor.
- a PIXE méréssel egyidejűleg, akár több IBA technikák (pl. PIGE¹, RBS², STIM³, ERDA⁴) is alkalmazhatók egyszerre, amelyekkel az aeroszolminta alacsony rendszámú összetevői (H, C, N, O, Be, B, F) is meghatározhatók.

2.6.2. Neutronaktivációs analízis (NAA⁵).

Ez egy nagyon érzékeny multieleemes analitikai módszer, ami különösen alkalmas nyomelemek meghatározására ppm és ppt közötti koncentráció tartományban [Salma, 2006]. A módszer nagyon jó kiegészítője lehet az XRF és a PIXE technikáknak, ugyanis ezzel a periódusos rendszer kis rendszámú elemei (H, Be, B, C, O, F) is kimutathatók [Baron, 2005]. A módszer alkalmazása során neutronsugárzással aktiválják a mintát, ami az izotópokra jellemző, eltérő energiájú gammasugárzást bocsát ki. A módszer alkalmazása során gamma-spektroszkópiai eszközökkel felvett spektrum kiértékelése alapján határozzák meg a minta elemösszetételét. Mérési körülményektől és elemektől függően a módszerrel kimutatható legkisebb anyagmennyiség 1-1000 ng körüli, a detektálhatósági határ 10^{-6} - 10^{-9} g/g

¹ PIGE: Részecske-indukált gamma-emissziós analízis.

² RBS: az angol „Rutherford Backscattering Spectrometry” elnevezés rövidítése.

³ STIM: az angol „Scanning Transmission Ion Microscopy” elnevezés rövidítése.

⁴ ERDA: az angol „Elastic Recoil Detection Analysis” elnevezés rövidítése.

⁵ NAA: az angol „Neutron Activation Analysis” elnevezés rövidítése.

[Salma, 2006]. Hátránya, hogy költségigényes, mivel nukleáris reaktor (általában kutató reaktor) szükséges hozzá. A mérés pontosságát számos tényező befolyásolhatja, például a neutronfluxus váltakozása, a besugárzási idő váltakozása, a minta pontatlan elhelyezése a detektor előtt, rossz holtidő-vagy pile-up korrekció, besugárzás közbeni párolgás.

2.7. Egyedirészecske-analízis

Egyedi részecske analízis alatt általában az 5 nm és a néhány milliméteres mérettartomány közé eső egyedi aeroszol részecskék analízisét értik. Általános elvárás az egyedirészecske-analízistől, hogy elegendő térbeli feloldással rendelkezzen ahhoz, hogy a részecskéket el lehessen különíteni a szomszédos részecskéktől és a hordozó felülettől, valamint elegendően érzékeny legyen ahhoz, hogy a részecskéket felépítő főbb komponenseket analizálni lehessen. Ezeknek az elvárásoknak általában eleget tesznek a különböző mikroszondák (pl. elektron-, protonmikroszondák) vagy elektronmikroszkópok (SEM, TEM) [Micheletti, 2012; Lucarelli, 2011].

2.7.1. Protonmikroszonda

Ez a technika az egyedi részecskék elemanalíziséhez a PIXE módszert alkalmazza azzal a különbséggel, hogy itt a minta fókuszált, mikrométeres átmérőjű protonnyalábbal van besugározva. A 2.6.1.1. fejezetben a makro-PIXE-ről leírt tulajdonságok itt is igazak, kiegészítve azzal, hogy a mikrométeres nyalábnak köszönhetően a minimálisan detektálható anyagmennyiség eléri a 10^{-15} - 10^{-16} g-ot, a laterális feloldás pedig elérheti a $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ -t. A makro-PIXE módszerhez képest a mikro-PIXE nagy előnye, hogy az egyes részecskék összetevőinek meghatározásából aeroszolforrásokra jellemző információt kaphatunk. Ezzel a módszerrel akár egyetlen mintáról felvett egyedirészecske-adatbázison is végezhetünk statisztikai analízist.

2.7.2. Elektronmikroszonda (EPMA¹)

Ez a módszer is a röntgenfluoreszcencia elvén alapul, mint az XRF vagy a PIXE technikák azzal a különbséggel, hogy itt a mintát elektronokkal sugározzák be. Az elektronmikroszonda felépítése gyakorlatilag megegyezik a pásztázó elektronmikroszkópéval (SEM). A kettő között a különbség az, hogy az EPMA-val kvantitatív elemanalízist is lehet végezni. A periódusos táblázat bórnál nehezebb elemei mutathatók ki vele [Osán, 2000]. A módszer erősségei közé tartozik, hogy gyors (5 perc/minta), nagy a térbeli feloldása ($1\text{-}2 \mu\text{m}^2$) és a minta felületéről már mérés közben morfológiai információt kapunk. Ezen

¹ EPMA: az angol „Electron probe X-ray microanalysis” rövidítése.

előnyös tulajdonságainak köszönhetően előszeretettel alkalmazzák akkor, amikor nagyon sok aeroszol részecske főbb elemi összetevőit kell meghatározni [van Grieken, 1988; Worobiec, 2007].

A PIXE-hez képest hátránya, hogy a mintába csapódó elektronok jóval nagyobb intenzitású fékezési röntgensugárzást váltanak ki a mintából, mint a protonok, ami megnöveli a háttér a spektrumban [Llabador, 1996]. A megnövekedett háttér következménye pedig az, hogy az elemekre vonatkozó kimutatósi határ is nagyobb lesz (100-1000 $\mu\text{g/g}$), mint a PIXE esetében. Az EPMA módszer tehát nyomelemek kimutatására nem alkalmas. További különbség, hogy ez a módszer nem roncsolásmentes, mivel a vizsgálat elvégzéséhez a mintát egy elektromosan vezető (pl. arany) réteggel kell bevonni.

A fent felsorolt analitikai technikák közül XRF, SEM, illetve makro-és mikro-PIXE is megtalálható az ATOMKI-ban, azonban a felsorolt előnyök miatt tömbi elemanalízisre a makro-PIXE-t, egyediszemcse-analízisre a mikro-PIXE módszert választottam. Kutatásaim során néhány esetben szükséges volt az aeroszolzrészecskék morfológiájának vizsgálata is, amihez a SEM módszert választottam.

3. fejezet

ALKALMAZOTT MINTAVÉTELI ÉS ANALITIKAI MÓDSZEREK

3.1. Aeroszol mintavételi módszerek

Ebben a fejezetben azokat az aeroszol mintavételi technikákat részletezem, amelyeket kutatásaim során alkalmaztam. Vizsgálataimhoz három különböző típusú mintavevőt használtam: Gent-, és Nuclepore-típusú kétfokozatú mintavevőket, illetve PIXE International kaszkád impaktort.

3.1.1. Kétfokozatú mintavevők

Környezetellenőrzési és egészségügyi szempontból alapvetően a finom és a durva méretfrakciójú aeroszol részecskéknek van jelentősége. Vizsgálataim során ezért minden esetben olyan mintavevőket alkalmaztam, amelyek e két méretfrakciót elkülönítve gyűjtötték. Az egyik ilyen eszköz az úgynevezett GENT-típusú kétfokozatú mintavevő volt (a Genti egyetem fejlesztése [Hopke, 1997]), amely tartalmazott egy előimpaktort és egy NILU-típusú¹ SFU² mintavevő fejet. A másik egy hordozható membránszivattyúhoz csatlakoztatható Nuclepore kétfokozatú mintavevő volt [whatman, 2013]. Mindkét eszköz esetében a mintavevő fejekben egy 8 és egy 0,4 μm -es pórusátmérőjű Nuclepore polikarbonát szűrő volt egymás után elhelyezve. Az SFU szűrőfejekben 47 mm-es, míg a Nuclepore szűrőfejekben 25 mm-es átmérőjű szűrőket használtunk. A 47mm-es szűrők esetében 16 l/min értékű szívási sebesség mellett a 8 μm -es pórusátmérőjű polikarbonátszűrő a $\sim 2,2$ μm -es átmérőjű aeroszolzrészecskéket 50 %-os hatásfokkal szűri ki, míg a 0,4 μm -es pórusátmérőjű szűrő a 2,2 μm -nél kisebb átmérőjű részecskéket 100 %-os hatásfokkal gyűjti be [Hopke, 1997]. Ez azt jelenti, hogy a két szűrőt egymás után helyezve egy mintavevőfejben a durva és a finom méretfrakciójú részecskék egymástól szétválva gyűlnek össze.

A GENT-típusú mintavevőben a szűrők előtt egy előimpaktor is található, ami a 10 μm -nél nagyobb átmérőjű aeroszol részecskéket 50 %-os hatásfokkal gyűjti be. Ez azt jelenti, hogy a szűrőkön a PM_{10-2,5} és a PM_{2,5} méretfrakciójú aeroszol gyűlik össze. Ezzel a mintavevővel minden esetben az ATOMKI területén található aeroszol-mérőhelyen gyűjtöttünk mintát. A térfogatáramlás-sebessége 15-18 l/min volt. Az átszívott levegő mennyiségét hitelesített gázórával mértük.

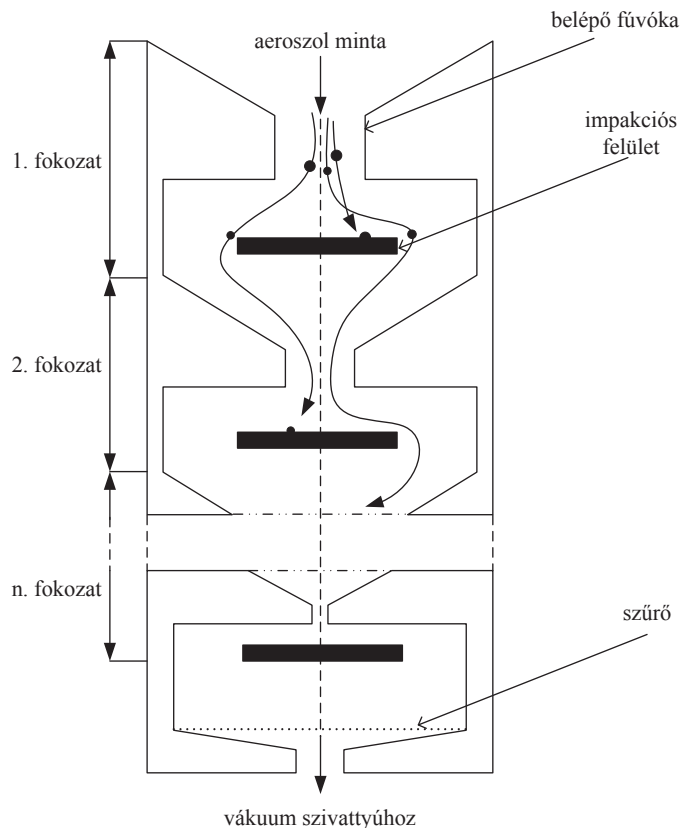
¹ NILU-típusú :a „Norwegian Institute for Air Research” gyártmánya.

² SFU: az angol „stacked filter unit” kifejezés rövidítése.

Mivel a Nuclepore-mintavevők könnyen hordozhatók, ezért ezekkel végeztük a helyszíni mintavételeket (oktatási intézményekben és munkahelyi környezetben). Ennél a mintavevőnél nincs előimpaktor a szűrőfej előtt, ezért a szűrőkkel a $PM_{2,5}$ és a $PM_{>2,5}$ ($2,5\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb) méretfrakciójú aeroszol szétválasztása lehetséges. Ezeknél a térfogatáramlás-sebesség értéke $180\text{--}300\ \text{l/h}$ között váltakozott a szűrők eltömítődésétől függően. Az átszívott levegő térfogatának pontos ismerete érdekében a térfogatáramlás-sebesség értékeket a mintavételek folyamán többször ellenőriztük, és jegyzőkönyveztük.

3.1.2. Kaszkád impaktor

Az aeroszol egyik legfontosabb tulajdonságnak, a méreteloszlásnak a meghatározásához 10 fokozatú PIXE International kaszkád impaktort használtunk (3.1. ábra). Ez a mintavevő a mérőfejbe belépő levegőben levő aeroszol részecskéket aerodinamikai átmérőjük szerint 10 méretfrakciókra bontja. Az impaktor minden egyes fokozatában egy fúvóka található. Az egyes fokozatokhoz tartozó fúvókák átmérője fokozatról fokozatra csökken,



3.1. ábra A kaszkádimpaktor sematikus felépítése.

amelynek következtében megnő a levegő áramlási sebessége. Az egymás utáni fokozatokhoz tartozó áramlási sebességek növekedése miatt csak az egyre kisebb átmérőjű részecskék tudnak irányváltoztatáskor továbbhaladni, így a nagyobb átmérőjű részecskék beleütköznek a fokozatokban található impakciós felületekbe. Ezáltal az elől lévő kaszkádlépcsőkben a nagyobb, a végén lévő lépcsőkben a kisebb átmérőjű részecskék ülepednek le. Ez a mintavevő az aeroszolrészecskéket a következő méretfrakciókra választja szét: >16, 16-8, 8-4, 4-2, 2-1, 1-0.5, 0.5-0.25, 0.25-0.12, 0.12-0.06, <0.06 μm . Mintavételek során 1 l/min-es térfogatáramlás-sebességet, és impakciós felületként, 25 mm-es átmérőjű gyűrűn elhelyezkedő, vékony tapadóréteggel borított kapton fóliát alkalmaztunk. A térfogatáramlás-sebességet minden esetben a szivattyú rotaméteréről olvastuk le. Az átszívott levegő térfogatát az impaktorhoz csatlakoztatott hitelesített gázmérővel mértük.

3.1.3. Aeroszol tömegmérés

Az aeroszol szűrők tömegét mintavétel előtti és utáni mérlegeléssel határoztuk meg egy 1 μg pontosságú Sartorius gyártmányú mikromérleggel. A mérleg egy rezgésmentes asztalon, zárt fülkében volt elhelyezve, ahol közel állandó volt a hőmérséklet ($\sim 25^\circ\text{C}$) és a relatív páratartalom ($\sim 55\%$). Minden mérlegelés előtt legalább 24 h-val a mintákat a mikromérleget tartalmazó fülkébe helyeztük kondicionálás céljából. Mivel a polikarbonát szűrők statikusan feltöltődhetnek, ami a mérés eredményét meghamisíthatja, ezért a mérlegelés során a szűrőket egy alfa-forrással semlegesítettük.

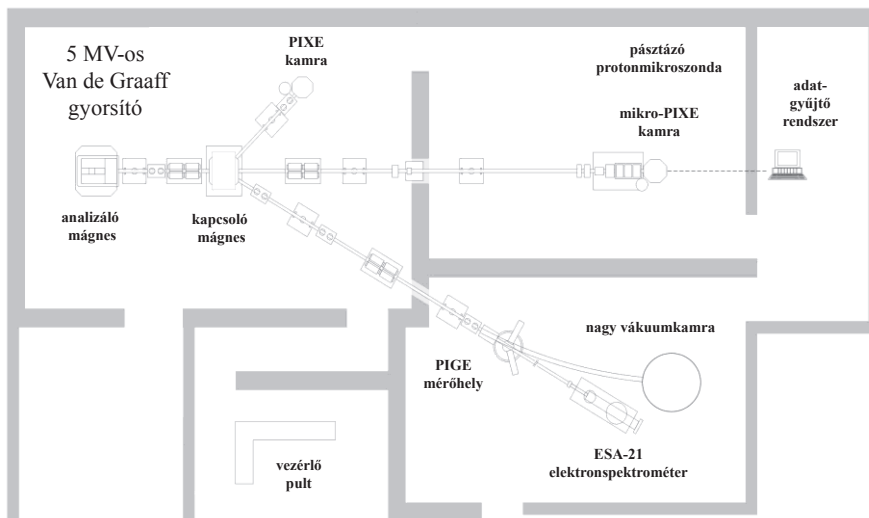
3.2. PIXE analitikai módszer alkalmazása aeroszolminták vizsgálatára az MTA Atommagkutató Intézetben

A PIXE elemanalitikai módszer elvi alapjait a 2.2. fejezetben már részleteztem. Ebben a fejezetben azt mutatom be, milyen mérőrendszereket használtunk az aeroszolminták (makro-)PIXE és mikro-PIXE elemanalitikai vizsgálatához.

Az MTA Atommagkutató Intézetének Ionnyaláb-alkalmazások Laboratóriumában háromféle PIXE-mérőrendszer található: makro-PIXE, mikro-PIXE, illetve kihozott nyalábos mikro-PIXE rendszer³. Ezek az analizáló rendszerek aeroszolmintákon kívül különféle környezeti-, orvosi- és régészeti minták elemanalitikai vizsgálatához is használhatók. A méréseinkhez használt mérőkamrák, illetve mérőhelyek az intézet 5 MV-os

³ Az atmoszférára kihozott nyalábos rendszer kifejlesztése értekezésem írása alatt történt [Török, 2013], ezért ezt a módszert még nem tudtam használni vizsgálataimhoz.

terminálfeszültségű Van de Graaff gyorsító nyalábsatornáira vannak telepítve (3.2. ábra). A gyorsító bal 45°-os nyalábsatornájának végén található a makro-PIXE kamra, ahol az aeroszolminták tömbi („bulk”) analízisét végeztük. A gyorsító 0°-os nyalábsatornájának végére telepített mikroszondával és analizáló kamrával pedig az egyedi részecskék mikro-PIXE analízisét tudtuk elvégezni. Mindkét típusú mérés után a spektrumok kiértékelésével és a mintavételi paraméterek ismeretében lehetővé vált a minták elemkoncentrációinak meghatározása.



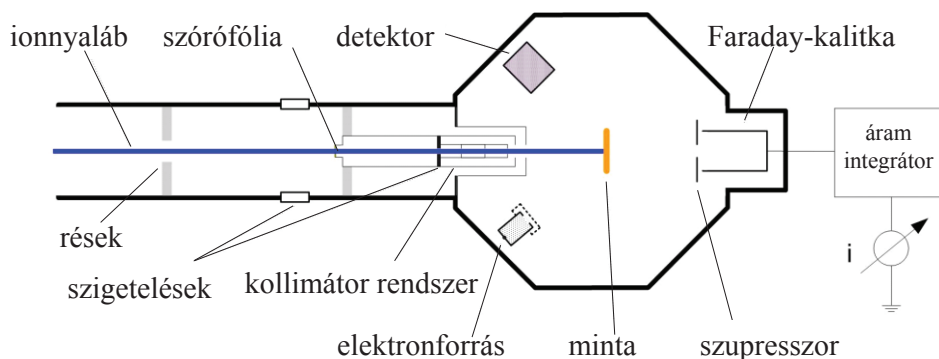
3.2. ábra Az MTA Atommagkutató Intézetében található Van de Graaff-gyorsítóra telepített nyalábsatornák.

3.2.1. A makro-PIXE mérőrendszer

A méréseimhez használt makro-PIXE mérőrendszert a 90-es években Borbélyné Dr. Kiss Ildikó vezetésével fejlesztették ki az ATOMKI-ben [Borbély-Kiss, 1997]. Mint minden elektrosztatikus gyorsítóra telepített PIXE mérőrendszer, az ATOMKI-ben található rendszer is tartalmazza a következő főbb részeket (3.3. ábra): (1) kollimátor rendszer, (2) analizáló kamra és (3) Faraday kalitka.

3.2.1.1. Kollimátor rendszer

Annak érdekében, hogy a minta besugárzását megfelelő méretű és intenzitású protonnyalábbal lehessen elvégezni a PIXE kamrában a nyaláb keresztülhalad egy réspáron, egy szórófólián és egy kollimátoron. A gyorsítóból érkező protonnyaláb először az x-, majd az erre merőlegesen y irányba zárható résen halad keresztül. Ennek következtében a nyaláb alakja keresztmetszeti síkban téglalap alakú lesz, mérete pedig a rések által meghatározott átmérőre csökken. Ezt követően a nyaláb keresztülhalad egy



3.3. ábra A bal 45°-os nyalábvégre telepített makro-PIXE analizáló kamra sematikus rajza [Borbély-Kiss, 1997].

szórófólián, ami biztosítja, hogy a nyaláb intenzitáseloszlása homogén legyen. Közvetlenül a PIXE-kamra előtt található a kollimátor, amelynek szerepe kettős: (1) egyrészt részt vesz a nyaláb vezetésében, (2) másrészt a megfelelő kollimátorelektrodákra adott pozitív és negatív feszültségekkel megszüntethető a blendék élein keletkezett szekunder elektronok és szórt protonok árammérést zavaró hatása. A kollimátorblendék cserélésével érhető el, hogy a nyaláb alakja és átmérője a vizsgált mintáknak megfelelő legyen. Méréseink során 4 mm-es illetve 8 mm-es átmérőjű kör- vagy téglalap alakú blendék⁴ valamelyikét használjuk. A blendék anyaga általában grafit vagy tantál, ugyanis ezeknek az alumíniumhoz vagy az acélhoz képest alacsony a gamma-háttere.

3.2.1.2. PIXE kamra

Az alumíniumból készült analizáló kamrában található a mintatartó, a röntgendetektor, egy elektronforrás és egy szupresszor. A mintatartó kialakítása lehetővé teszi, hogy az analizáló kamrába egyszerre több mintát (mintától függően 6-72-ig) is el lehessen helyezni, és azokat egy léptetőmotor segítségével a vákuumrendszer megbontása nélkül lehessen a mérőhelyzetbe állítani. A mintatartó elhelyezkedése olyan, hogy a minta és a detektor között abszorbens fóliák is helyezhetők. Erre akkor lehet szükség, ha a mérés szempontjából káros hatásokat, illetve nagy intenzitású kis energiájú röntgen vonalakat szeretnénk kiszűrni a spektrumból (pl. nyomelemek mérésekor).

A kamrában elhelyezett berillium ablakos Si(Li) detektor a mintából kilépő röntgensugarakat detektálja a nyaláb irányához képest 135°-os szögben. A Canberra típusú Super Si(Li) detektor (model szám: SSL 30150) ablaka 25

⁴ Kétfokozatú, illetve kaszkád impaktorral gyűjtött mintáknál kör alakú blendéket, sztrekerrel gyűjtött mintáknál téglalap alakú blendéket szoktunk használni.

μm vastag Be, aktív felülete 30 mm^2 , feloldása a Mn K_{α} 5,895 keV-os röntgenvonalára 150 eV [Canberra, 2005]. Ezzel a detektorral a periódusos rendszer elemei közül a nátrium és az urán közötti elemek detektálhatók [IAEA, 2000; Lucarelli, 2011,]. A nátriumnál kisebb rendszámú elemek azért nem detektálhatók, mert röntgen-sugárzásuk elnyelődik a detektor ablakában. Mérés közben kedvezőtlen effektus a mintáról szóródó protonok detektorba való csapódása is. Mivel a protonok energiájuk nagy részét a detektor belsejében adják le, ezáltal a detektor holtidejének megnövekedését, és a detektor károsodását, élettidejének csökkenését okozzák. Ennek ellensúlyozására egy $24\text{ }\mu\text{m}$ vastag Mylar fóliát helyeztünk a detektor elé, ami azzal a következménnyel járt, hogy ennél a rendszernél az Al-nál kisebb rendszámú elemekből érkező röntgensugárzást nem tudtunk detektálni. Szigetelő minták besugárzása esetén a minták elektromosan feltöltődhetnek, aminek következtében szintén megnövekedhet a fékezési röntgensugárzás hozama. Ennek ellensúlyozásra szolgál a mintával szembe helyezett elektronforrás.

3.2.1.3. Faraday kalitka (árammérés)

A PIXE módszerrel végzett elemanalízis során alapvető fontosságú, hogy pontosan ismerjük a mintára eső protonok töltésmennyiségét (lásd 3.2.3. fejezet). Ennek egyik megbízható módszere, ha a begyűjtött töltést a mintatartóhoz elektromosan csatlakoztatott Faraday-kalitkával mérjük. Mivel az általunk használt mérőkamra elektromosan el van szigetelve a nyalábcsatornától, így ez az egész kamra, mint egy Faraday kalitka, alkalmas a mintát érő protonáram integrált mérésére. A mérést befolyásolhatják a protonbombázás hatására mintából kilépő szekunder elektronok. Ennek elkerülésére helyeztek a minta közelébe negatív potenciálú szuppresszor elektródákat, amelyek visszafordítják az elektronokat az eredeti forrásukba. A makro-PIXE mérőrendszerrel végzett aeroszolméréseknél 2,038 MeV-os protonokból álló, 5 mm-es átmérőjű nyalábot használtunk, a nyalábáram áramerőssége $\sim 30\text{-}50\text{ nA}$ volt. A mintákról felvett spektrumokat $40\text{ }\mu\text{C}$ össztöltés eléréséig gyűjtöttem, ami nyalábáramtól függően 13-22 percig tartott.

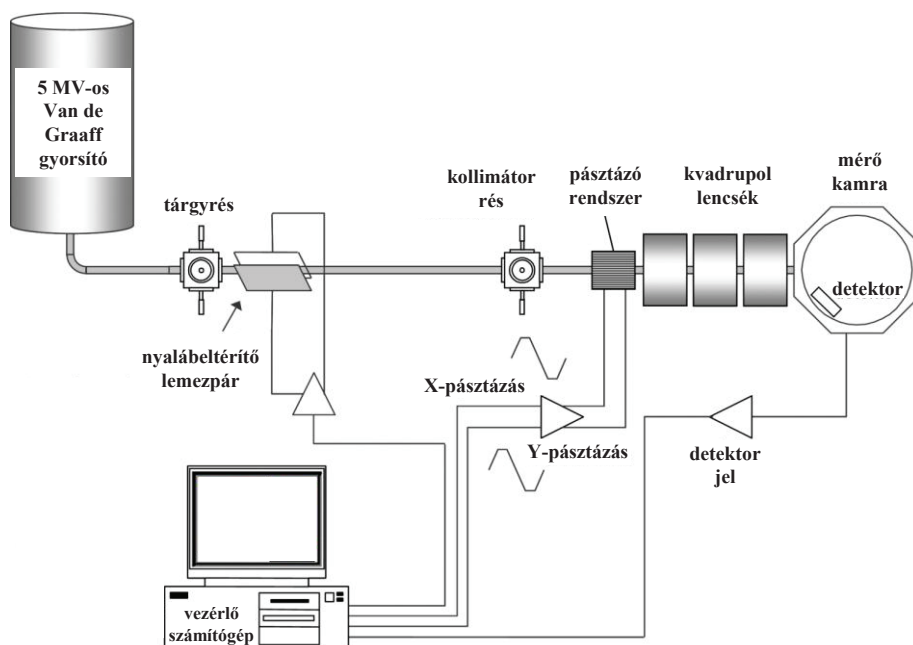
3.2.2. Egyediszemcse-analízis az ATOMKI pásztázó ionmikroszondáján

Az aeroszol minták bulk analízise mellett az ATOMKI Ionnyaláb-fizikai Osztályán található ionmikroszondával több esetben is végeztünk egyedi részecske vizsgálatokat [Kertész, 2000; 2001; 2010; Angyal, 2011]. A mikroszonda mérőkamrájának felépítéséből adódóan különböző analitikai

technikák egyidejű alkalmazásával az aeroszol részecskék méretéről, morfológiájáról és kémiai összetételéről kaptunk információt.

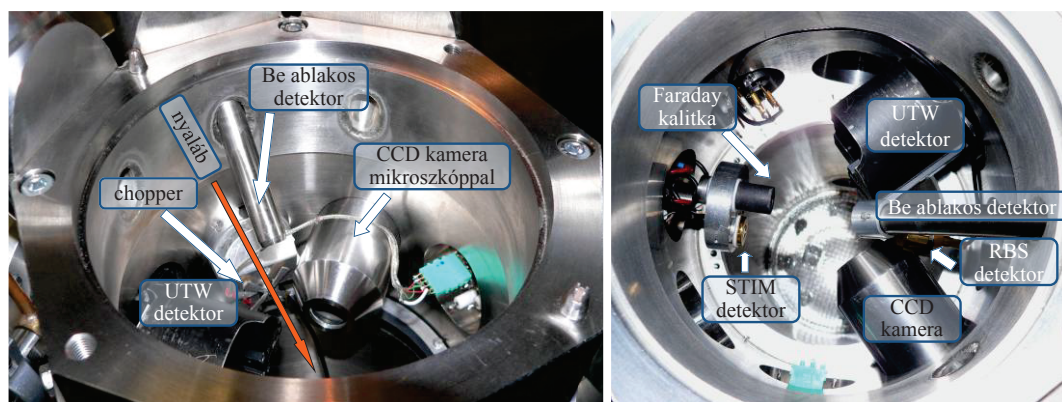
Az 1995-ben telepített Oxford típusú mikroszondával 1,5 μm -es átmérőjű protonnyaláb rutinszerűen állítható elő. Ahhoz, hogy ezt a mikrométeres nyalábátmérőt elérjük, szükséges a Van de Graaff gyorsítóból kijövő nyalábot átvezetni egy tárgyrésen, egy kollimátor résen, illetve a fókuszálást végző kvadrupol lencséken (3.4. ábra). A fókuszált protonnyaláb ezt követően jut a mérőkamrába, ahol a minták (pl. aeroszol részecskék, biológiai metszetek, régészeti leletek) 1-2 μm -es laterális feloldású, kvalitatív és kvantitatív analízise történik. Mérések során a protonnyalábbal a minta egy kiválasztott területét pásztázzuk, amit az OMDAQ⁵ nevű programmal vezéreltünk [Grime, 1995]. Ugyanez a program végezte a spektrumok gyűjtését is. A mintát egy számítógéppel is vezérelhető, x-, y-, z tengely irányba mozdítható, valamint forgatható és billenthető goniométerrel pozícionáltuk. A goniométer segítségével a minta $\pm 2,54 \mu\text{m}$ -es pontossággal volt mozdítható. A vizsgálandó mintafelület pontos beállítását a mérőkamrába helyezett optikai mikroszkóp segítségével lehetett elvégezni.

A 3.5.-ös ábrán látható a 0°-os nyalábcsatorna végénél elhelyezett mérőkamra egy tipikus mérési elrendezése. Ebben a kamrában a mintára eső protonok töltésmennyiségének mérése két eszközzel is lehetséges volt. Vékony minták esetében egy (grafitból készült) Faraday kalitkát használtunk,



3.4. ábra Az ionmikroszkopos felépítése.

⁵ AzOxford Microbeams Ltd. fejlesztése



3.5. ábra A mikroszonda nyalábvégénél elhelyezett mérőkamra detektor elrendezései (különböző szögben készített fényképen).

amely a minta nyalábbal átellenes oldalán volt található. Vastag mintáknál egy úgynevezett nyalábmegszakítót (choppert) szoktunk alkalmazni, ami a minta nyaláb felőli oldalán volt elhelyezve. [Bartha, 2000].

A mikroszonda analizáló kamrájában – a 2007-es és 2009-es fejlesztése óta [Kertész, 2007 és 2009 (II.)] – egyszerre több röntgen és részecske detektort is lehet rögzíteni úgy, hogy azok elhelyezkedése nem zavarja egymás működését (3.5. ábra). Ennek köszönhetően a kamrába helyezett mintát a következő ionnyaláb analitikai módszerekkel akár egyszerre is meg lehet vizsgálni: (i) pásztázó transzmissziós ionmikroszkópia (STIM⁶), (ii) rugalmasan meglökött magokkal végzett analitika (ERDA⁷), (iii) Rutherford-visszaszórási spektrometria (RBS⁸), (iv) PIXE-PIXE-analízis, illetve szükség szerint (v) magreakció analízis (PIGE/DIGE). STIM technikával a minta felületi sűrűségeloszlását és morfológiáját lehet megvizsgálni. ERDA-val a minta H tartalma analizálható. PIXE-PIXE módszerrel az 5-nél nagyobb rendszámmal rendelkező elemekből érkező röntgensugárzás detektálható. RBS-el a minta mátrixának elemösszetétele és az elemek mélységi eloszlása határozható meg 10-50 nm-es feloldással, a minta néhányszor 10 μm -es mélységében [Simon, 1998]. DIGE-vel pedig a minta könnyűelemes összetétele ($3 \leq Z \leq 8$) határozható meg. Az aeroszol minták protonmikroszondás vizsgálataihoz nem használtam az összes itt felsorolt analitikai technikát, ezért a továbbiakban csak az általam alkalmazott technikákat ismertetem.

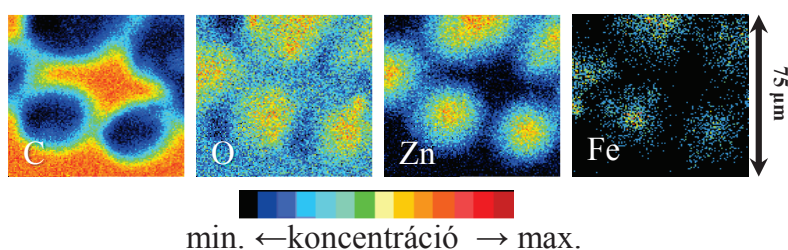
⁶ Scanning Transmission Ion Microscopy

⁷ Elastic Recoil Detection Analysis

⁸ Rutherford Backscattering Analysis

3.2.2.1. PIXE-PIXE analitikai módszer

A PIXE-PIXE technika egy ultravékony ablakos (UTW⁹) és egy berillium ablakos Si(Li) röntgen detektor szimultán alkalmazásán alapszik [Uzonyi, 2001]. A mérőkamrában használt detektorokat a Gresham Scientific Instruments gyártotta [Gresham]. A vékonyablakos detektor (modell szám: SIRIUS 30/SUTW/PIXE; ablak típus: UTW-AP3.3) az alacsony és a közepes energiás röntgensugárzást (0.2 - 9 keV), míg a Be ablakos detektor (modell szám: SIRIUS 30/Be/PIXE; ablak típus: 12 μ Dura Be) a közepes és a nagy energiájú röntgen vonalakat tudta detektálni. Ennek megfelelően ezzel a detektorpárosítással a minták kvantitatív elemanalízise a széntől az uránig volt elvégezhető. Mindkét detektor 30 mm²-es aktív felülettel rendelkezett, és a nyaláb irányához képest 135°-os szögben helyezkedtek el. A detektorok feloldása a Mn K α vonalára 136 eV volt. A vékonyablakos detektor elé egy permanens mágneset helyeztünk, hogy ne csapódjanak bele se szekunder elektronok, se a mintáról szóródó protonok. Az aeroszol részecskék méréséhez általában 2 MeV energiájú protonokból álló, 100-200 pA erősségű nyalábot használtunk. A mérés közben a röntgenvonalak jelfeldolgozását detektoronként egy-egy a Gresham cég által gyártott, Titan DXP típusú egység végezte, amelyek holtidő kontrollálás mellett, nagy beütés hozamot képesek feldolgozni, úgy, hogy közben a spektrum nem torzul. A fenti paraméterekkel rendelkező mérőkamrában a PIXE-PIXE analitikai módszerrel egyrészt röntgenspektrumokat gyűjthetünk egy-egy aeroszol részecskéről, másrészt a szűrő egy kiválasztott területéről 1-2 μ m-es laterális feloldással elemtérképet vehetünk fel (mint például a 3.6. ábrán látható elemtérképek).



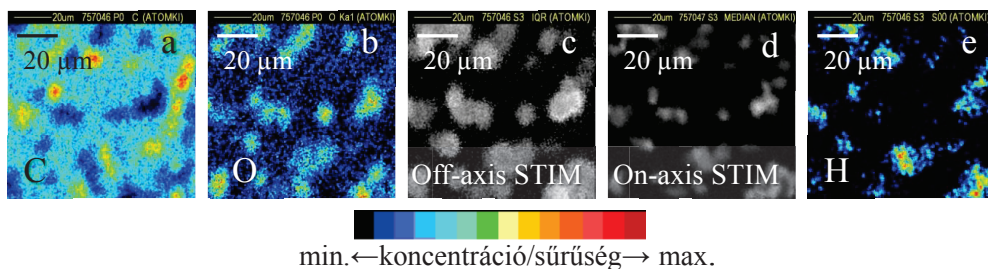
3.6. ábra Ion-mikroszondával felvett tipikus aeroszol-elemtérképek. (A felvétel az ATOMKI egy beltéri helyiségében 2008-ban gyűjtött durva méretfrakciójú aeroszol mintáról készült.)

⁹ UTW: ultra thin window

3.2.2.2. Pásztázó transzmissziós ionmikroszkópia (STIM mérés)

Az úgynevezett STIM méréssel vékony minták vastagságáról, sűrűségeloszlásáról és morfológiájáról kaphatunk információt. A módszer alkalmazása során mikrométeres átmérőjű, ionnyalábbal (pl. proton vagy alfa-részecske) pásztázzuk a minta egy adott területét. A módszer fizikai alapja, hogy a mintán keresztülhaladó ionok elektronokon való szóródás következtében elveszítik mozgási energiájuk egy részét [Llabador, 1996]. Az energiavesztés mértéke (nagyjából azonos kémiai összetétel esetén) függ a minta vastagságától és sűrűségétől. Ennek megfelelően, ha mérjük és egy számítógépes program segítségével (a hely függvényében) ábrázoljuk a mintán áthaladt ionok energiavesztését, akkor a minta pásztázott területéről sűrűségeloszlás térképet lehet felvenni. STIM mérések során a mintán áthaladt ionok detektálását részecske detektorokkal (esetünkben: Ortec ULTRA részecske detektorral¹⁰ vagy Hamamatsu Si pin fotodiódával) végeztük. A detektorok pozíciójától függően STIM mérést kétféle kísérleti elrendezésben lehet megvalósítani. A legjobb feloldású sűrűségeloszlás térképet akkor kapjuk, ha a részecske-detektor az úgynevezett *on-axis* geometriai elrendezésben van (3.7. d. ábra). Ekkor a detektor a minta mögött (a nyalábbal átellenes oldalon) van elhelyezve, az ionnyaláb és a detektor normálisa pedig 0°-os szöget zár be egymással. Ez az elrendezés csak kis ionáramoknál (néhány ezer ion/s) használható, mivel nagyobb áramok esetében a detektor károsodik.

Egyes minták esetében a STIM mérést a PIXE-PIXE méréssel egy időben alkalmazzuk (3.7. ábra). Ennek az az előnye, hogy már mérés közben is összevethetjük a minta elemtérképeit a minta sűrűség-eloszlástérképével. Mivel a PIXE méréshez nagy ionáram szükséges, ezért ebben az esetben a részecske-detektor *off-axis* geometriában van elhelyezve. Ez az előbbi elrendezéstől abban különbözik, hogy a nyaláb és a detektor normálisa által

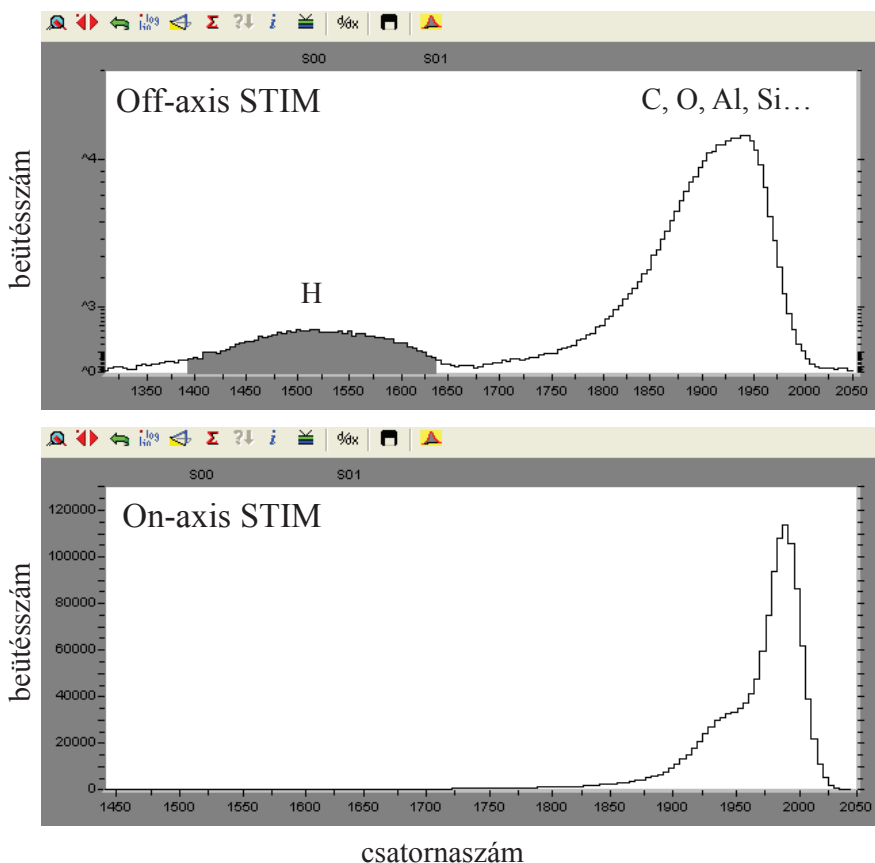


3.7. ábra Ugyanarról az aeroszolmintáról felvett (a) szén, (b) oxigén, (c) off-axis STIM, (d) on-axis STIM és (e) hidrogén térkép.

¹⁰ Ortec típusú ULTRA ion-implantált Si részecske detektor, ami 50 mm²-es aktív felülettel és 11 keV névleges energia feloldással rendelkezik.

bezárt szög $\sim 20^\circ$. Ekkor azonban a STIM térképek feloldása rosszabb lesz, mint az on-axis elrendezés esetében (3.7. c ábra).

A fentiekén felül a STIM módszer alkalmas a minta hidrogén tartalmának kvalitatív analízisére is. Egy aeroszol mintáról felvett tipikus off-axis STIM spektrumban két, jól elkülöníthető csúcs található (3.8. ábra¹¹). A kisebb csúcs a minta hidrogén atomjain szóródódott protonok intenzitását, míg a nagyobb csúcs a minta nehezebb elemein szóródott protonok intenzitását mutatja. A spektrum nagyobb csúcsa alapján lehet felvenni a minta felületi sűrűség eloszlástérképét (3.7.c. ábra), míg a kisebbik csúcs alapján felvett STIM térkép a minta hidrogén tartalmának eloszlásáról ad információt (3.7.e ábra). Mivel az aeroszolimintavételhez használt szűrők (pl. polikarbonát szűrők) is tartalmazhatnak nagy mennyiségben hidrogént, ezért a hidrogéntérképek kevésbé kontrasztosak és a minta hidrogén tartalmának kvantitatív analízise nem lehetséges.



3.8. ábra. Egy aeroszol mintáról felvett tipikus off-axis és on-axis STIM spektrum.

¹¹ A 3.7.-es ábrán összehasonlítás céljából az on-axis spektrumot is feltüntettem.

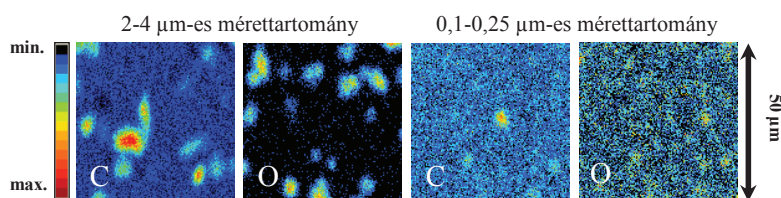
Az általunk használt mérőkamrában a STIM mérésekhez használt részecske-detektor a mintától 6 cm-re, egy forgatható tárcsára volt rögzítve a Faraday-kalitkával együtt. A STIM-spektrumok gyűjtését és a felületi sűrűségeloszlás térképek ábrázolását ugyanazzal az OMDAQ programmal végeztük, mint ami a PIXE-spektrumokat is kezelte.

3.2.2.3. A mintavételhez használt aeroszol szűrők és impaktor fóliák vizsgálata a továbbfejlesztett ionmikroszondán

Amint azt a 3.2.2. fejezetben leírtam az ionmikroszonda jelfeldolgozó rendszerének és analizálókamrájának 2007-es fejlesztése, és 2009-es továbbfejlesztése tette lehetővé azt, hogy egyszerre több röntgen- és részecske-detektorral lehessen méréseket végezni. A fejlesztéseket az ATOMKI Ionnyaláb fizikai osztályának akkori kutatói végezték, akik munkájához 2008-ban PhD ösztöndíjas hallgatóként csatlakoztam. Az új rendszerrel lehetővé vált, hogy a minták könnyűelemes összetevőit (H, C, N, O) és több jellemzőit (pl. nyomelem-összetétel, sűrűségeloszlás) időben egyszerre határozzuk meg. Ez a fejlesztés azért fontos, mert a légköri aeroszol kutatása egyre inkább a részecskék könnyű elemes összetevőinek a meghatározására irányul.

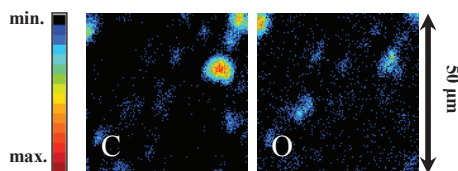
A továbbfejlesztett rendszer egyik első alkalmazása volt az aeroszol mintavételekhez használt szűrők és impaktorfóliák vizsgálata. Erre azért volt szükség, hogy megállapítsuk, mely szűrők és fóliák a legalkalmasabbak arra, hogy a felületükön lévő aeroszolmintán komplex (könnyű elemekkel kiegészített) elemanalízist végezzünk. A következő mintahordozókat vizsgáltuk meg: polikarbonát szűrő [whatmann/polikarbonát, 2011], parafínnal bevont Kapton fólia, 750 nm vastagságú alumínium fólia, 2-300 nm vastag pioloform (polivinil butyral - PVB) fólia, 50 nm vastag LUXFilmTM fólia [LUXFilm; 2012] és PTFE (polytetrafluoroethylene) szűrő [whatmann/PTFE, 2011].

A szűrőkre és az impaktorfóliákra aeroszolt gyűjtöttünk kaszkád impaktorról és PIXE, (on-, és off-axis) STIM, illetve RBS analitikai módszerrel vizsgáltuk meg a rajtuk lévő aeroszolrészecskéket. Az analízis során a nyalábáram 100 pA vagy annál kisebb volt, azért, hogy elkerüljük a minták feltöltődését és a részecskék lepergését a fóliáról. A vizsgálat



3.9. ábra Elemtérképek LUXFilm fólián a 2-4μm-es és szubmikronos mérettartományban.

eredménye azt mutatta, hogy könnyűelemes mikroanalízisre a durva méretfrakciójú részecskék esetében a vékony polimer fóliák (pioloform, LUXFILM) a legalkalmasabbak. A 3.9.-es ábrán látható, hogy a LUXFilm fólián a 2-4 μm -es mérettartományú részecskék könnyű elemes összetevői jól elkülönülnek a hátlaptól. Ugyanez azonban a 0,1-0,25 μm -es részecskék tartományában már nem mondható el. A vizsgálat azt is kimutatta, hogy a szubmikronos méretfrakció (0,1-0,25 μm) esetében, amikor is a részecskék mérete hasonló a hordozó fólia vastagságához, egy alumínium (3.10. ábra) és egy polimer (vagy kapton) fólia együttes alkalmazása a legjobb megoldás.



3.10. ábra Elemtérképek alumínium fólián a 0,1-0,25 μm -es mérettartományban.

3.2.3. PIXE módszerrel felvett röntgenspektrumok értelmezése aeroszol minták esetén

Egy tipikus röntgenspektrum látható az 3.11.-es ábrán. Az ábráról látható, hogy a karakterisztikus röntgenscúcsok egy folytonos háttéren ülnek. Ezt a háttérrel egy vagy több fizikai folyamat együttesen is okozhatja: (1) kis röntgenenergiáknál a protonok keltette szekunder elektronok fékezési sugárzása, (2) nagyobb röntgenenergiáknál a mintában lassuló protonok fékezési sugárzása, és a (3) magreakciókból származó γ -sugárzás Compton-szórása. A három effektus közül az utóbbi kettő általában jóval kisebb mértékben járul hozzá a folytonos háttérhez, mint az első. A folytonos háttér és a rajta ülő karakterisztikus csúcsok aránya határozza meg, hogy egy kémiai elem kimutatható-e a spektrumból vagy sem. Az egyes elemekre vonatkozó kimutatási határt a következő összefüggés határozza meg [Koltay, 1992]:

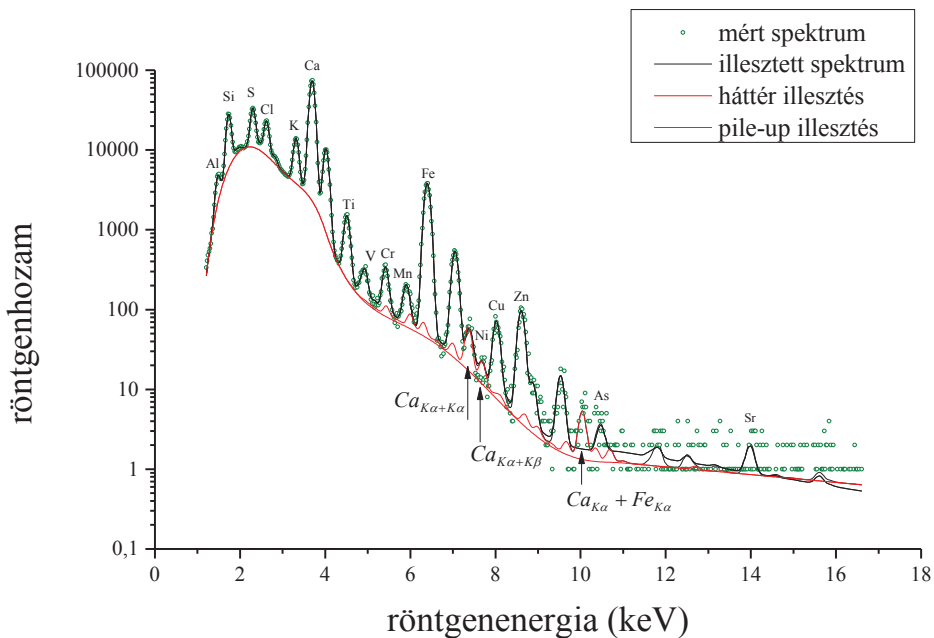
$$N \leq 3\sqrt{B},$$

ahol N a karakterisztikus röntgenscúcs impulzusszáma, B a csúcshoz tartozó háttér félértékszélességének az impulzusszáma. Az összefüggésből látható, hogy a kis intenzitású karakterisztikus csúccsal rendelkező nyomelemek kimutatási határát (MDL^{12}) alapvetően befolyásolja a háttér nagysága. A folytonos háttér zavaró hatása a röntgendetektor megfelelő elhelyezésével csökkenthető. Kutatások a fent említett fizikai effektusokból származó háttér intenzitásának maximumát tapasztalták a detektor és a beeső proton nyaláb 90° -os szögállásánál. Amikor ugyanez a szög 135° , és 160° volt,

¹² MDL: az angol „Minimal Detectable Limit” kifejezés rövidítése.

akkor a háttér hozama 1,6-es, illetve 2,6-es faktorral csökkent [Folkmann, 1984].

A röntgendetektor hatásfokától és a jelfeldolgozó elektronikától függően a spektrumban egyéb, az elemanalízist zavaró hatások is megjelenhetnek. Úgynevezett pile-up csúcsok „ülnek” a spektrumra, ha két röntgenfoton olyan rövid időintervallumon belül érkezik a detektorba, hogy azt az elektronika már nem tudja szétválasztani. Ekkor a spektrumban megjelenő pile-up csúcs energiája a két foton energiájának az összegével egyezik meg [Fényes, 2009]. A 3.11.-es ábrán látható spektrumban is vannak pile-up csúcsok: ilyen a kalcium K_{α} röntgenvonalának kétszeresénél (7,38 keV), valamint a K_{α} és K_{β} röntgenvonalának összegénél levő csúcs (7,70 keV). Az ábrán megfigyelhető, hogy a kalcium $K_{\alpha}+K_{\alpha}$ pile-up csúcsa a Ni K_{α} csúcsát (7,47 keV) eltorzítja, ami a nikkel analízisét nehezíti meg. A spektrumban 10,09 keV energiánál is megfigyelhető egy pile-up csúcs, ami a Ca K_{α} és a Fe K_{α} vonalának összegénél jelenik meg. A spektrum kiértékelését zavarhatják még az úgynevezett megszökési (ismertebb nevén escape) csúcsok megjelenése is. Ez a detektorban végbemenő fotoelektromos hatás következménye. A detektor kristályában elnyelődő primersugárzás hatására a detektor atomjai karakterisztikus röntgensugárzást bocsátanak ki, amely a kristályban elnyelődhet vagy „elszökhet” onnan. Abban az esetben, amikor ez a másodlagos röntgenfoton elszökik a detektorból, a spektrumban egy újabb csúcs jelenik meg, amelynek energiája a primer foton és a másodlagos foton



3.11. ábra Egy dűrvamódusú aeroszolmintáról felvett PIXE-spektrum.

energiájának különbségével lesz egyenlő. Mivel a pile-up és az escape csúcsok lefedhetnek akár tényleges csúcsokat is, kiküszöbölésük feltétlenül szükséges. Ezt általában a spektrumkiértékelő programok segítségével lehet elvégezni.

Számos PIXE-spektrum kiértékelő program létezik, mint például: PIXAN [Clayton, 1987], GUPIX [Campbell, 2011], GEOPIXE [Pallon, 2009], PIXEKLIM-TPI [Uzonyi, 2005]. Értekezésemhez a spektrumok kiértékelését a Dr. Szabó Gyula által 1993-ban megírt és folyamatosan továbbfejlesztett, PIXEKLIM programcsomag legfrissebb (9.0-ás) verziójával végeztem [Szabó, 1993 és 2009]. A program segítségével végeztem el a spektrumillesztést és számoltam ki az ionizációs- és az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszeteket a K, L, M vonalakra, valamint ezzel számoltam ki az abszolút koncentrációkat is. A program figyelembe veszi a jelfeldolgozó rendszer holtidejét, a pile-up és az escape hatásokat.

Az 3.11.-es ábrán látható röntgenspektrum egy aeroszol minta PIXEKLIM programmal megillesztett karakterisztikus csúcsait mutatja. A csúcs alatti terület (és a koncentráció) meghatározása szempontjából alapvető fontossággal bír az, hogy vékonynak vagy vastagnak tekinthetők-e a minták. Egy mintát vékonynak tekinthetünk akkor, ha a mátrixhatások elhanyagolhatóak, azaz ha a mintában az E_b energiájú bombázórészecske energiavesztése, valamint az l elem gerjesztésekor keletkező m -vonalú röntgensugárzás abszorpciója (önabszorpció) elhanyagolható. Ebben az esetben a vékonynak tekinthető (pl.: aeroszol) minta esetén az l -edik elem m -edik vonalának röntgenhozama (vagyis a csúcs alatti terület) a következő összefüggéssel adható meg [Szabó, 1993]:

$$Y_{lm} = N_p \Omega C_l \frac{N_{Av}}{M_l} \varepsilon E_{lm} T E_{lm} \frac{\sigma_{lm} E_b}{\cos \alpha} F dx, \quad (1)$$

ahol N_p a protonok száma, Ω a detektor térszöge, C_l és M_l az l -edik elem koncentrációja és atomi tömege, N_{Av} az Avogadro-szám, E_{lm} az l -edik elem m -edik vonalának energiája, $\varepsilon(E_{lm})$ 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, $F dx$ a minta vastagsága g/cm^2 -ben. Bevezetve az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszet definíció szerinti jelölését:

$$W_{lm} = \varepsilon E_{lm} T E_{lm} \frac{\sigma_{lm} E_b}{\cos \alpha}, \quad (2)$$

az (1) kifejezés a következőképpen írható:

$$Y_{lm} = N_p \Omega C_l \frac{N_{Av}}{M_l} W_{lm} F dx.$$

Ennek megfelelően a spektrum illesztése után a csúcs alatti területből a mintában lévő l -edik elem abszolút koncentrációja a következő képlettel számolható ki (g/cm^2 egységben):

$$C_l F dx = \frac{Y_l M_l}{N_p N_{Av} \Omega W_l}, \quad (3)$$

illetve ppm (10^{-6} g/g) egységben:

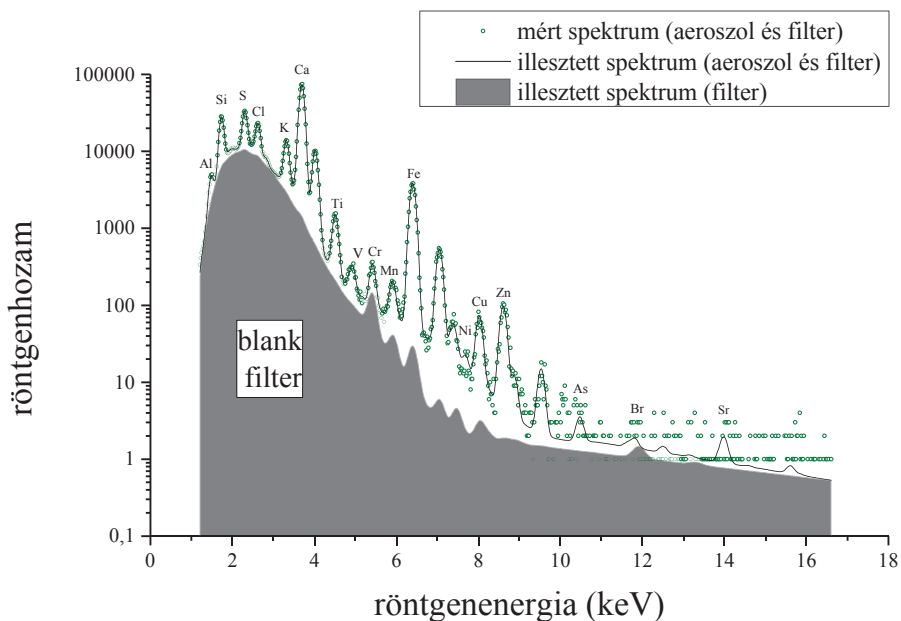
$$C_l = \frac{Y_l M_l}{N_p N_{Av} \Omega W_l} \quad (4)$$

A (4)-es képlet alapján látható, hogy a PIXE módszerrel való elemkoncentráció meghatározáshoz a mérési geometria és az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszetek ismeretében a röntgenhozamokat és a mintára eső protonok töltésmennyiségét kell mérni. Ennek megfelelően minden PIXE-mérés legfontosabb része a röntgensugárzás detektálása és a begyűjtött töltés mérése.

PIXE-méréseknél a nyaláb áramának mérése történhet a minta felületén vagy az úgynevezett chopper (periódikus nyalábmegszakító) alkalmazásával. Mivel az aeroszol minták egy vékony szűrő-, vagy gyűjtőfólián vannak, ezért a rajtuk keresztülhaladó protonnyaláb energiája csak kis mértékben csökken. Ezért a mintán keresztülhaladó protonok áramát leggyakrabban a minta mögé helyezett Faraday-kalitrkával szoktuk mérni.

A mintából emittált röntgensugárzás detektálásánál fontos szempont, hogy a spektrumban levő karakterisztikus csúcsok jól elkülönültek legyenek, ezért a PIXE-mérésekhez a legjobb feloldással rendelkező félvezető röntgen detektorokat szoktak használni (pl. Ge(Li)- vagy Si(Li) detektorokat). [Halder, 1999; Giuntini, 2007].

Az eddig felsoroltakon kívül a röntgenspektrumok kiértékelésénél azt is figyelembe kell venni, hogy az analitikai vizsgálat a szűrők felületén



3.12. ábra Egy szűrőn lévő aeroszolminta és egy blank szűrő PIXE spektruma.

történnek. A szűrők ugyanis kémiaiilag nem tiszták, elemösszetételük befolyásolhatja a mérés végeredményét (3.12. ábra). Ezért minden szűrőtípus esetében tiszta, még aeroszolmentes, ún. blank szűrőkön PIXE-analízist végzünk. Az eredményeket felhasználva az aeroszol spektrumok kiértékelésénél minden esetben blank-korrekcíót alkalmazunk.

3.3. Egyedi szemcsék vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal

Kutatásaim során egyes aeroszolimintákon elemanalízist és morfológiai vizsgálatokat végeztünk a Debreceni Egyetem Szilárdtestfizikai Tanszékén található, HITACHI S-4300 CFE-típusú pásztázó elektronmikroszkóppal. Ezzel az eszközzel impaktor fóliákra, és a kétfokozatú mintavevők durva módusú szűrőire gyűjtött aeroszolrészecskéket vizsgáltunk meg. Az impaktor fóliák esetében morfológiai vizsgálatokat nem tudtunk végezni, mivel az aeroszol részecskék nem különültek el egymástól. Mivel a szűrők elektromosan töltődtek, ezért minden esetben szükséges volt a mintákat valamilyen vezető réteggel bevonni. Ezért a vizsgálatok előtt a mintákat egy párologtató berendezésbe helyeztük, hogy arany réteggel vonjuk be azokat. Mérések során az egész szűrőt bevontuk arany réteggel, így ezeket a méréseket a PIXE- analízis után végeztük el. A mérések során az elektronmikroszkópot másodlagos (SE) és visszaszórt elektron (BSE1) üzemmódban is használtuk. Az alkalmazott gyorsító feszültség 15-25 kV és a pásztázott terület mintától függően változott.

4. fejezet

SZAHARAI EREDETŰ AEROSZOL RÉSZECSKÉK VIZSGÁLATA

Az atmoszféra aeroszoltartalmának több mint 90 %-a természetes forrásból származik [Giére, 2010], amelynek tekintélyes hányada a sivatagokból felszálló ásványi por. A légkörben dúló szelek és viharok következtében a levegőbe kerülő sivatagi aeroszol részecskék hatalmas távolságokra (akár több 10.000 km-re) is képesek eljutni. Nagy távolságokat átívelő transzportjuk következtében széles körű környezeti hatásaik lehetnek. Sőt, ha kellően nagy mennyiségű sivatagi aeroszol kerül a levegőbe, akkor az befolyásolhatja a Föld sugárzási egyensúlyát és ezáltal az éghajlatát is. Mindezek fényében nem meglepő, hogy egyre nagyobb a tudományos érdeklődés a sivatagi, így a szaharai eredetű aeroszol vizsgálata iránt [Guerzoni, 1996, Goudie, 2001, Worobiec, 2007].

A szaharai homokviharok során levegőbe kerülő nagy mennyiségű sivatagi por gyakran kerül a Földközi-tenger vidékére, de az sem ritka, hogy az Atlanti Óceán felé sodródva eljut egészen Észak-, illetve Dél-Amerika partjaiig [Formenti, 1998]. Az utóbbi időben számos nemzetközi cikk foglalkozott a Dél-Európát átszelő szaharai porszennyezéssel [Lyamani, 2005; Pederzoli, 2010; Pisani, 2011], míg a Közép- és Észak-Európát érintő szaharai hatás kutatása nem volt ilyen intenzív [Schwikowski, 1995]. Az MTA Atommagkutató Intézetében végzett aeroszol vizsgálatok kimutatták, hogy szaharai eredetű por számos alkalommal Magyarországra is eljutott. Debrecen légkörében 1991 óta több mint 50-szer észleltek szaharai epizódot [Borbély-Kiss, 2004; Koltay, 2006], amelyeket karakterisztikus elemarányok megváltozása jellemzett. A szaharai epizódok megjelenését TOMS műhold adatok [TOMS] és időben hátrafelé számított („backward”) trajektóriák segítségével határozták meg.

A sivatagi epizódok kimutatása fontos információt jelenthet a Magyarországi környezetvédelmi hatóságok számára is, ugyanis a transzportfolyamatokból érkező porszennyezés megnövelheti a helyi aeroszolkoncentráció értékeit. A szaharai epizódokra irányuló legújabb geológiai kutatások megállapították (hivatkozva többek között eredményinkre is), hogy egyes magyarországi löszlerakódások a több millió évvel ezelőtti szaharai porviharok nyomát hordozzák [Kovács, 2010; Varga, 2011].

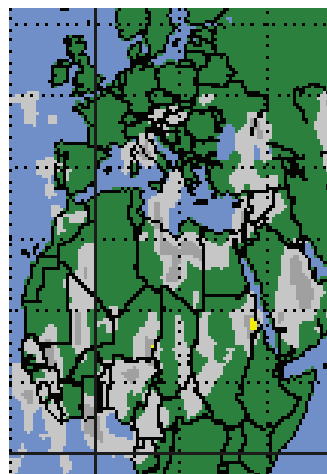
Munkám során célom volt a Magyarországon észlelt szaharai aeroszol részecskék szétválasztása a hasonló összetételű, de helyi forrásból származó részecskéktől. Célom volt az is, hogy a vizsgálatok alapján

következtetni tudjak a részecskék emissziós forrására és a hosszú távú transzport során bekövetkező esetleges módosulásukra.

4.1. Helyi forrásokból és hosszú távú transzportból származó aeroszol részecskék mintavétele és vizsgálata

A kutatásomhoz használt mintákat az ATOMKI aeroszol-mérési adatbankjának a figyelembevételével választottuk ki. Vizsgálatainkat olyan, 1996 novemberében gyűjtött mintákon végeztük el, amelyeken korábban már azonosították a szaharai eredetű aeroszolt [Borbély-Kiss, 2004]. A mintavételeket az ATOMKI Elektrosztatikus Gyorsítók Osztályának akkori kutatói végezték. Ebben az időszakban egyidejűleg gyűjtöttek mintákat városi és vidéki háttérterületeken is. A szaharai hatást akkor a városi környezetben (Debrecenben) gyűjtött mintákon makro-PIXE analízis segítségével állapították meg. Mi, annak érdekében, hogy a vizsgált mintákon a lehető legkevesebb legyen a helyi forrásból származó ásványi aeroszol, a vidéki háttérterületről származó mintákat használtuk. A mintákat a Debrecentől 50 km-re lévő, lakott területtől messze eső Hortobágy-Nagyiván melletti meteorológiai állomáson, 24 órás kampányok során gyűjtötték 1996 november 9., 12., és 16-án. A Szaharából kiinduló légtömegek Magyarországra érkezésének időpontjait áramlástrajektória-számítások, és a NASA műholdjainak (Earth Probe és a Nimbus 7) adatai alapján becsülték meg. A trajektóriaszámításokkal a Magyarországra érkező légtömegek lehetséges kiinduló forrásaira lehetett következtetni. A műholdak által készített TOMS-térképek¹ (Total Ozone Mapping Spectrometer) segítségével pedig nyomon lehetett követni a sivatagi aeroszol-felhő magyarországi légtérben való tartózkodási idejét (4.1. ábra).

A finom és durva frakciós aeroszol gyűjtését GENT típusú kétfokozatú mintavevővel végezték, amelyben 8 és 0,4 μm -es pórus átmérőjű, Nuclepore polikarbonát szűrőket használtak. Kontroll mintának egy olyan időszakban (1997. november 27.) gyűjtött – szintén 24 órás mintavételből származó – mintát

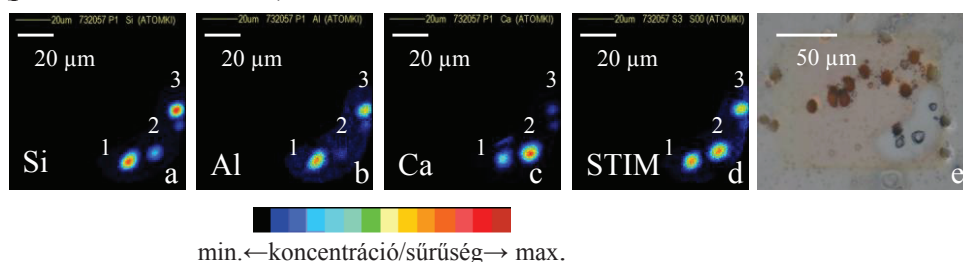


4.1. ábra Aeroszol indexet mutató TOMS-térkép. A felvételen Szaharából érkező porfelhő látható Magyarország felett 1996. november 16-án. (készítette: NASA/GSFC)

¹ TOMS-térkép: Aeroszol indexet ábrázoló térkép, ami a légköri aeroszol UV-abszorpciójára jellemző.

használtunk, amikor nem volt szaharai hatás.

Az egyediszemcse-analízist az előző fejezetben ismertetett mérőrendszerrel végeztük az Atomki pásztázó nukleáris mikorszondáján. Az aeroszol minták besugárzásához ~ 100 pA áramerősségű, $1\text{ }\mu\text{m}$ -es átmérőjűre fókuszált, 2 MeV energiájú protonnyalábot használtunk. Mivel a mikorszonda térbeli feloldása ilyen áramerősségeknél nem jobb $1\text{ }\mu\text{m}$ -nél, ezért vizsgálatainkat csak a durva frakciós mintákon végeztük el. Az egyediszemcse-analízist minden mintán, számos $100\times 100\text{ }\mu\text{m}^2$ -es nagyságú terület protonnyalábos pásztázásával végeztük el. Pásztázott területenként a besugárzási idő $1\text{--}1,5$ óra, míg a gyűjtött töltés $0,5\text{--}0,7\text{ }\mu\text{C}$ volt. A nyaláb dózist a minta mögé helyezett Faraday-kalitkával határoztuk meg. Az egyes részecskéket a STIM térképek és elemtérképek alapján azonosítottam (4.2.-es ábra). A részecskék vastagságát (az áthaladó protonnyaláb energiaveszteségét) STIM-mel határoztam meg, míg az aeroszol részecskék elemkoncentrációját a PIXECOM programmal számoltam, az energiaveszteség adatok figyelembevételével. A pásztázott területen minden azonosított részecskének meghatároztam az összetételét (például: 4.1. táblázat).



4.2. ábra Ionmikroszondával aeroszol mintáról felvett elemtérképek (a-c) és STIM térkép (d). Ugyanarról a mintáról, besugárzás után készített optikai mikroszkópos kép (e). A felvételeken szaharai epizód során (1996. november 9.) gyűjtött durvafrakciós aeroszol minta látható. A térképeken az azonosított részecskék vannak beszámozva.

Az aeroszol részecskék többsége a polikarbonátszűrő pórusaiban ülepedett ki, ami a részecskék méretének STIM-mel való meghatározásában nagy pontatlansághoz vezethet. Ez a pontatlanság kihat a kémiai elemekre kapott abszolút koncentráció értékekre is, ezért a részecskék elemösszetételének jellemzésére elemindexeket számoltunk [Kandler, 2007]. Egy atom elemindexét a következőképpen definiáltuk: 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. Az elemindexek számolásánál a C, N, és O koncentrációkat nem vettük figyelembe, mivel ezek az elemek a szűrő anyagában is megtalálhatóak voltak.

4.1. táblázat A 4.2.-es ábrán azonosított aeroszol részecskék elemi összetevői $\mu\text{g/g}$ -ban.

	R1	R2	R3
O	340000	183800	334800
Na	2512	861	890
Mg	5071	939	2957
Al	27420	1114	20290
Si	53050	11130	60160
P	1266	108	844
S	2990	5834	516
Cl	292	713	130
K	4962	210	6219
Ca	5957	21760	798
Ti	-	43	348
Cr	-	9	20
Mn	-	-	46
Fe	-	2091	3655
Ni	-	22	-
Ba	-	-	375

4.2. A szaharai aeroszol nyomjelzői

Mintegy 250 részecskén végeztem egyediszemcse-analízist a szaharai epizód és a kontroll mérés során gyűjtött mintákon. Az analízis során minden részecskén 27 elemre határoztam meg az elemkoncentrációkat. Mivel a sivatagi aeroszollal foglalkozó szakirodalom gyakran tekinti a Ti/Ca, Al/Ca és Ti/Fe elemarányokat a szaharai homok nyomjelzőinek (például: [Borbély-Kiss, 2004; Lucarelli, 2010], ezért kiszámoltuk ezeket az elemarányokat. Az aeroszol részecskék elemkoncentrációinak átlagából számolt Ti/Ca, Al/Ca és Ti/Fe arányokat a 4.2. táblázatban mutatom be. A szaharai hatás egyik bizonyítéka, hogy eredményeinkhez hasonló elemarányokat tapasztaltak szaharai epizód alatt Debrecenben és észak-olaszországi területeken is [Bonelli, 1996]. A táblázat első sora a szaharai epizód során, Hortobágy-Nagyivánon gyűjtött minták eredményeit tartalmazza, míg a negyedik sor a kontroll mintákét. A két sor összehasonlításából látható, hogy a szaharai hatás során minden elemarány nagyobb, mint a kontroll mérés esetében. A szaharai és a kontroll mérés közötti különbség az Al/Ca esetében a legkisebb, ami szintén megfigyelhető a korábbi debreceni tanulmányban is [Borbély-Kiss, 2004]. A Hortobágy-Nagyivánon és Olaszország vidéki területein

4.2. táblázat Szaharai epizódból, illetve kontroll mérésekből származó aeroszolminták Ti/Ca, Ti/Fe és Al/Ca elemarányai Hortobágy-Nagyivánon és a hivatkozott cikkekben.

<u><i>szaharai epizód alatt:</i></u>	Ti/Ca	Ti/Fe	Al/Ca
Hortobágy	0,087	0,130	1,179
Debrecen [Borbély-Kiss, 2004]	0,07	0,10	0,73
Olaszország [Bonelli, 1996]	0,10	0,10	1,64
 <u><i>nincs szaharai epizód:</i></u>			
Hortobágy	0,018	0,035	0,962
Debrecen [Borbély-Kiss, 2004]	0,05	0,07	0,47
Olaszország [Bonelli, 1996]	0,05	0,07	0,80

tapasztalt elemarányok nagyobbak voltak a Debrecenben mértéknél. Ez azzal magyarázható, hogy a durva frakciós kéreg eredetű elemek reszuszpendálásában kiemelkedő szerepe van a városi közlekedésnek [Borbély-Kiss, 1999 (I.)]. Ezt alátámasztja az a debreceni kutatás is, amelyben azt tapasztalták, hogy a városi környezetben gyűjtött durva frakciójú aeroszol 3-szor nagyobb mértékben tartalmazott ásványi eredetű komponenseket, mint a vidéken gyűjtött aeroszol [Borbély-Kiss, 1999 (II.)].

4.3. Aeroszol részecskék csoportosítása hierarchikus klaszteranalízissel

A megvizsgált 250 aeroszol részecskét elemösszetételük hasonlósága alapján hierarchikus klaszteranalízissel¹ csoportosítottuk. Az analízis során az ún. Ward-féle eljárást és az euklideszi távolságmértéket alkalmaztuk [Sajtos, 2007]. A csoportosítás eredményeképpen számos részecskecsoportot lehetett megkülönböztetni, amelyeket a 4.3. táblázatban foglaltam össze. A táblázat értékeiből látható, hogy a részecskék túlnyomó többsége (kb. 48 %-a) azokba a klaszterekbe tartozik (2-es, 7-es, és az 1-es klaszter), amelyek nagyrészt Si-ot (~41 %) és Al-ot (~22 %) tartalmaznak. Ezek a részecskék összetételük szerint alumínium-szilikát részecskék voltak. A részecskék 10 %-át tartalmazó 4-es klaszter főként SiO₂-ot (kvarcot) tartalmazhatott, ugyanis ezekben a szilícium aránya 80 % volt. Fontos megemlíteni, hogy a Si-ra azért kaphatunk itt 80 %-os arányt mivel az O-t nem vettük bele az elemindex-számításokba (4.2 fejezet). A részecskék másik nagy csoportja Ca-ban gazdag részecskéket tartalmazott. Ezt a csoportot az egyes klaszterek elemösszetétele alapján gipsz (3-as klaszter), kalcit és karbonátok (8-as és 15-ös klaszter),

¹ Klaszteranalízis: hasonló dolgok csoportosítását jelenti. A klaszteranalízis alapvető célja, hogy a megfigyelési egységeket viszonylag homogén csoportokba rendezze, az elemzésbe bevont változók alapján [Sajtos, 2007].

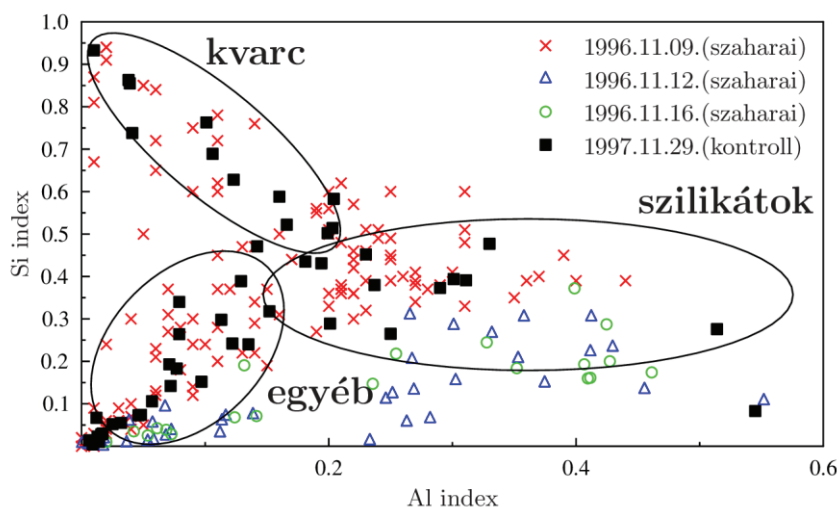
4.3. táblázat A szaharai epizód- és a kontroll minták aeroszol részecskéire számolt hierarchikus klaszteranalízis eredménye.

részecskék aránya a klaszterben (%)					Elem indexek (%)															
klaszter száma	szaharai klaszterben (%)			kontroll mintából	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Cu	Zn	Pb
	összes	szaharai epizód mintából	kontroll mintából																	
1	10,2	9,6	12,5	3,97	3,63	34,05	37,29	0,15	2,59	0,67	7,60	4,29	0,63	0,03	0,02	4,57	0,04	0,16	0,05	
2	25,5	25,7	25,0	5,33	3,65	19,47	48,81	0,31	2,88	1,07	4,58	5,76	0,56	0,02	0,04	7,03	0,07	0,15	0,05	
3	9,4	7,0	18,8	7,33	3,67	2,75	5,27	0,69	46,57	1,01	4,80	24,32	0,10	0,02	0,04	2,59	0,14	0,50	2,34	
4	9,8	9,6	10,4	3,93	1,40	5,19	80,49	0,02	1,16	1,15	1,50	1,80	0,11	0,01	0,01	2,48	0,05	0,51	0,00	
5	3,4	4,3	0,0	37,68	6,37	5,37	12,57	0,22	21,38	0,56	3,49	9,98	0,21	0,06	0,09	1,74	0,00	0,16	0,76	
6	5,5	6,4	2,1	5,14	7,43	10,27	22,91	0,98	17,73	1,63	9,48	15,67	0,40	0,05	0,02	6,38	0,10	1,59	0,55	
7	12,8	12,3	14,6	7,62	8,43	18,79	31,98	0,53	4,59	3,21	5,15	8,60	0,32	0,03	0,03	10,15	0,05	0,21	0,05	
8	6,8	5,9	10,4	5,98	4,19	7,62	15,82	1,17	9,65	5,10	2,66	41,59	0,23	0,01	0,03	5,17	0,10	0,37	0,21	
9	4,3	5,3	0,0	6,30	1,88	2,80	5,59	0,76	5,70	1,71	1,62	4,27	4,15	0,16	0,15	62,01	0,33	1,51	0,00	
10	3,4	3,7	2,1	23,06	4,17	6,68	27,26	1,28	2,87	21,53	2,25	8,18	0,15	0,00	0,03	2,22	0,01	0,09	0,00	
11	1,3	1,6	0,0	24,32	2,75	1,73	4,78	0,38	11,21	21,27	1,14	1,59	0,04	0,06	0,01	29,79	0,00	0,05	0,00	
12	3,0	3,2	2,1	40,52	3,27	2,35	5,86	0,23	2,52	36,31	1,59	5,16	0,06	0,01	0,03	1,86	0,01	0,02	0,00	
13	2,1	2,1	2,1	3,30	1,17	1,01	1,19	44,11	0,49	2,18	0,66	44,84	0,04	0,02	0,03	0,92	0,02	0,03	0,00	
14	0,4	0,5	0,0	8,21	0,00	0,00	1,53	0,32	0,91	1,32	0,98	5,50	80,27	3,61	0,00	0,88	0,00	0,00	0,00	
15	2,1	2,7	0,0	1,94	2,02	1,39	3,09	0,38	3,76	2,59	1,24	81,97	0,00	0,00	0,02	0,88	0,12	0,42	0,54	

kalcium-foszfát (13-as klaszter), illetve egyéb Ca-ban gazdag részecskék (6-os klaszter) alcsoportja alkották.

Kandler és munkatársai – elektronmikroszkópos vizsgálatokkal – kimutatták, hogy egy szaharai epizód során a Spanyolországot elérő sivatagi por összetétele átlagosan a következő volt: 64% szilikát, 6% kvarc, 5% kalciumban gazdag részecskék, 14% szulfátok, 1% hematit, 1% korom, és 9%-ban egyéb széntartalmú összetevő [Kandler, 2007]. A mi mérésünkben ugyanez a 4.2.-es táblázat alapján: 48 % szilikát, 10 % kvarc, 17% kalciumban gazdag részecskék, 7% gipsz és 18,7 % egyéb összetevők. Fontos megemlíteni, hogy Hortobágy-Nagyiván környékén a talaj üledékes lösz, ami a szaharai aeroszolhoz hasonlóan ugyancsak szilikátokat, kvarcot, kalcium-karbonátot és gipszet tartalmaz [Rajta, 1998]. Ez a hasonlóság megfigyelhető a kontroll minták aeroszol összetételében is: 52% szilikát, 10% kvarc, 19% gipsz, 15% kalciumban gazdag részecskék, 4% egyéb összetevő.

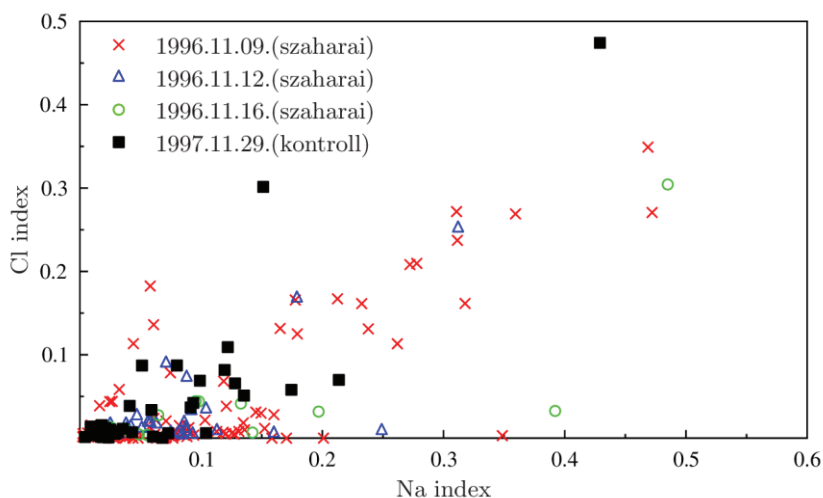
Az aeroszol részecskék Si és Al összetevőinek kapcsolatát mutató 4.3. ábrán látható, hogy jól elkülönülnek a szilikát, a kvarc és az egyéb Al-ot és Si-ot tartalmazó részecskecsoportok. Az ábrán megfigyelhető, hogy mindhárom csoportban egyaránt voltak részecskék a kontroll mérésből és a szaharai epizódból. Mindezek fényében nem meglepő, hogy a fenti részecskeosztályok miért találhatók meg ugyanolyan arányban a szaharai, illetve kontroll mintákban egyaránt. A klaszteranalízis eddigi eredményeiből arra következtethetünk, hogy ezzel a módszerrel nem lehet hatásosan szétválasztani a szaharai eredetű részecskéket a helyi emisszióból származó részecskéktől.



4.3. ábra Szaharai epizódból és kontroll mérésből származó aeroszol részecskék Al és Si tartalmának kapcsolata.

A szaharai és kontroll minták hasonlósága mellett azonban egyfajta különbség mégis felfedezhető a részecskecsoportok között. Több olyan részecskeosztály van ugyanis, amelyeket olyan részecskék alkotnak, melyek nagy számban csak a szaharai epizód mintáin voltak jelen. Ezek a klaszterek a szaharai minták részecskéinek a 30 %-át és a kontroll minták részecskéinek csak a 6 %-át tartalmazzák. Az egyik ilyen csoport nagy Na és Cl tartalommal jellemezhető (5-ös, 10-es, 11-es és 12-es klaszter). A részecskék Na-, és Cl-tartalmának kapcsolatát bemutató a 4.4.-as ábrán látható, hogy a két elem több részecske esetében korrelál egymással, ami arra utal, hogy ezek a részecskék NaCl-ot tartalmaztak. Az ábráról az is leolvasható, hogy a legtöbb ilyen részecske a szaharai epizód során vett mintákból került ki. Az 5-ös klaszter részecskéinek magas volt a Na-, és S-tartalma, míg a 11-es klaszter 25% Na-t, 20% Cl-t és 30% Fe-t tartalmazott. Ezek a részecskék feltehetően vas-ásványok és NaCl keverékei voltak. A nátriumban gazdag részecskék a Szaharából érkező légtömegek tengerek feletti transzportja során keveredhettek össze a sivatagi eredetű részecskékkel. Szintén a sivatagi eredetre utalnak a 9-es és 11-es klaszter magas Fe és Ti tartalmú részecskéi, ugyanis a vasban (pl.: hematit) és titánban (rutil) gazdag ásványok a szaharai homok komponensei [Kandler, 2007]. Ezt igazolják Querol megfigyelései is, aki a szaharai epizódok alkalmával a vas és a titán korrelációját figyelte meg [Querol, 2001].

Az analízis során akadtak olyan részecskék is, amelyek egyik klaszterbe sem voltak besorolhatók. Ezek között volt egy Ti-ban gazdag részecske, egy magas S, Cu, és Fe tartalmú részecske, és egy V-ot és Ni-t



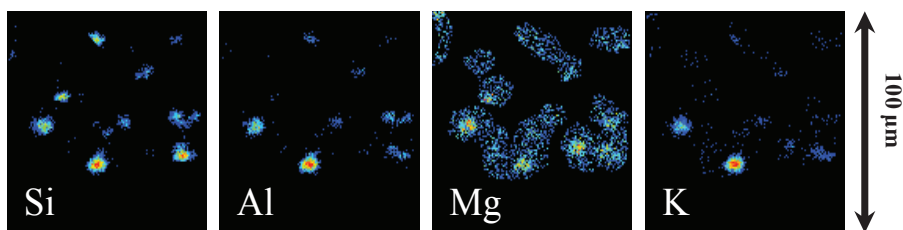
4.4. ábra Szaharai epizódból és kontroll mérésből származó aeroszol részecskék Na és Cl tartalmának kapcsolata.

tartalmazó részecske. Az utóbbi két részecske valószínűleg városi környezetből, légáramlatok útján kerülhetett a vidéki légkörbe. A vanádium ugyanis az olajtüzelés egyik nyomjelzője, míg a réz gyakran az autók fékeinek kopásából származik.

4.4. Egyedi szemcsék nyomelem-analízise

Az egyediszemcse-analízis kimutatta, hogy egyes részecskék bizonyos elemeket (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Co, As, Sr, Br, Ba, és Pb) nyomokban tartalmaznak. Ezen elemek koncentrációja egy-egy részecskében a néhány $\mu\text{g/g}$ -tól a 0,1%-ig váltakozott. Az analízis során megvizsgáltam, hogy a nyomelemeket tartalmazó részecskék milyen főbb elemösszetevőket tartalmaztak. A legtöbb részecskében a vashoz és a vasban gazdag alumínium-szilikátokhoz Mn, Co, Cu, Ba, Cr, és Zn nyomelemként kapcsolódott. Ezek a részecskék főképpen a kontroll mintákból kerültek ki. Sc-ot Ca-ban gazdag részecskékhez, míg arzént NaCl-hoz és szilikátokhoz kapcsolódva a találtam a legtöbbször. Brómot mindenféle részecsketípusban, stronciumot pedig Na-, Ca- és S-ben gazdag alumínium-szilikátokhoz kapcsolódva találtam. Ólmot főképpen szaharai mintákban kénhez, szénhez és alumínium-szilikátokhoz kapcsolódva láttam.

A nyomelemeket tartalmazó részecskék fő elemösszetevőivel kapcsolatban további megállapításokat tettem az egyediszemcse-analízis során készített elemtérképek segítségével. Az elemtérképek alapján megállapítható volt, hogy a Mg-ot és K-ot tartalmazó részecskék 80 %-ban a szaharai epizód mintáiban találhatók. A legtöbb ilyen részecske alumínium-szilikátokat is tartalmazott (4.5. ábra). Ezt a tapasztalatom



4.5. ábra Ionmikroszondával felvett aeroszol-elemtérképek. A felvétel egy szaharai epizód során (1996. november 16.) gyűjtött durvafrakciós mintáról készült.

megerősítik azok a tanulmányok is, amelyek az Al, Fe, és Ti mellett a Mg-ot a szaharai eredetű aeroszol nyomjelzőjének tekintik [Salvador, 2004]. Az 1996. november 16-ai részecskékre magasabb káliumtartalom volt a jellemző, amelyet a NOAA HYSPLIT modell backward trajektória számításai alapján lehet megindokolni. A 10 napra visszaszámolt

backward trajektória szerint ugyanis a Szaharából kiinduló és 1996. november 16-ára Magyarországra érkező légtömegek egy része érintette a Száhel-övezetet, más része pedig Törökországból érkezett (4.6. ábra). A kálium a biomassza égésének egyik nyomjelzője [Artaxo, 1988], ezért annak egyik valószínű forrása a törökországi, vagy a szavannákon gyakori erdő-, illetve bozóttüzek lehettek.



4.6. ábra A NOAA HYSPLIT modell 10 napra visszszámolt trajektóriái. A térképen az 1996. november 16-ára Magyarországra érkező légtömeg-trajektóriák láthatók. A színek a trajektóriák érkezési pontjának talajtól számított 200 (piros), 500 (kék) és 1000 m-es (zöld) magasságát jelentik.

5. fejezet

BELTÉRI AEROSZOL VIZSGÁLATOK DEBRECENI OKTATÁSI INTÉZMÉNYEKBE

A Világ Egészségügyi Szervezet (WHO) felmérései szerint a nagyvárosok lakossága gyakran van kitéve olyan szabadtéri környezetben előforduló aeroszol terhelésnek, amely meghaladja a WHO által ajánlott határértékeket [WHO, 1996, 2006]. A városi közlekedés jelentősen hozzájárul ezekhez a magas PM értékekhez. Ennek fényében nem meglepőek azok a kutatási eredmények, amelyek szerint a forgalmas utak mentén élők körében bizonyos betegségek nagyobb kockázattal alakulhatnak ki [Weiland, 1994; van Vilet, 1997]. Debrecenben sajnos sok óvoda és iskola éppen a nagy forgalmú utak, csomópontok mellett található.

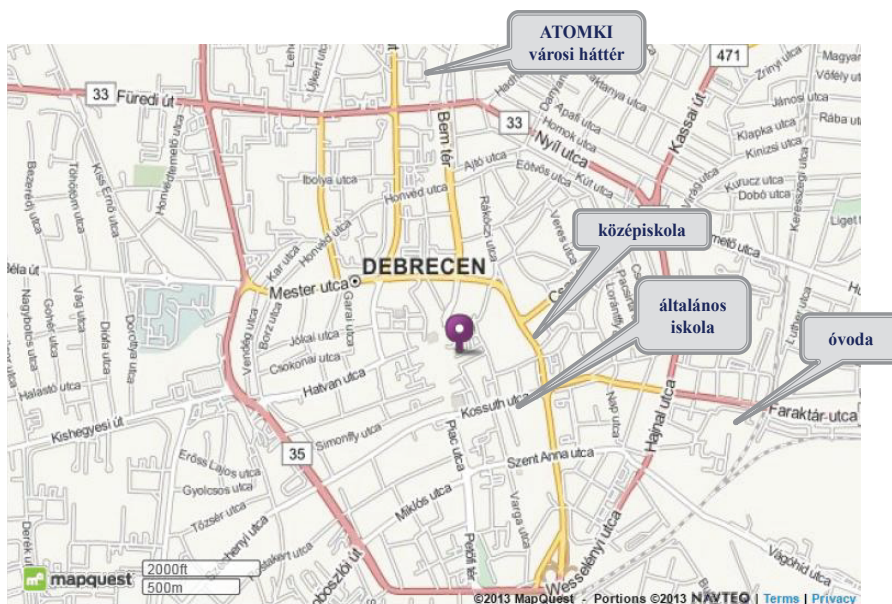
Az Európai Unió által létrehozott Clean Air for Europe (CAFE, Tiszta Levegőt Európának) program felmérése szerint Debrecen az aeroszol szennyezés szempontjából veszélyeztetett területnek számít [Amann, 2005]. Az EU-ban és Magyarországon a PM₁₀ méretfrakciójú aeroszol koncentrációja 1 naptári éven belül nem lépheti túl 35-nél többször a 24 órás átlagra vonatkozó 50 µg/m³ –es határértéket [Directive 2008/50/EC; 4/2011 VM-rendelet]. 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 fejlődő korban levő óvodás és iskolás gyermekek idejük jelentős részét (kb. 1/3-át) óvodákban és iskolákban töltik. Mindezek alapján fontos lenne mind környezetellenőrzés, mind az egészségügyi hatás megbecslése céljából az iskolák aeroszol szennyezettségének alapos vizsgálata. Ez idáig csak néhány kutatás foglalkozott az oktatási intézményekben előforduló aeroszol kémiai és elemösszetételével [Fromme, 2008; John, 2007].

Ebben a fejezetben bemutatom Debrecen forgalmas közlekedési útvonalainak mentén fekvő egy-egy óvodában, általános iskolában és középiskolában végzett aeroszol szennyezettség felmérés eredményét. Vizsgálatainkat egy fűtési és egy nyári időszakban végeztük el. Tudomásom szerint ez az első eset Magyarországon, hogy oktatási intézmények beltéri aeroszoljait elemanalitikai technikával vizsgálták meg.

5.1. Aeroszol-mintavétel oktatási intézményekben

Az aeroszol minták gyűjtését Debrecen következő három közoktatási intézményében végeztük: (i) Szabadságtelepi Óvoda, (ii) Debreceni Egyetem Kossuth Lajos Gyakorló Általános Iskolája, (iii) Erdey-Grúz Tibor Vegyipari és Környezetvédelmi Szakközépiskola (5.1. ábra). A rövidebb írás kedvéért ezekre, mint óvoda, általános iskola és középiskola hivatkozom a továbbiakban. A mintavételek épületeken belüli illetve kívüli helyszíneit, időszakait és az alkalmazott mintavevőket az 5.1.-es táblázatban foglaltam össze. Minden intézményben a tanítási, illetve foglalkozási időszakban gyűjtöttünk mintákat. A mintavételek a padlótól/talajtól számítva 1-1,5 m-es magasságban történtek. A kétfokozatú mintavevők szívósebességei 130 l/h-ás minimum és 300 l/h-ás maximum értékek között változtak a szűrők eltömítődésétől függően. A szívósebességeket egy mintavételi napon három alkalommal vettük fel a jegyzőkönyvbe: a mintavevők reggeli indításakor,



5.1. ábra Az aeroszol mintavételek helyszínei Debrecenben: Szabadságtelepi Óvoda, Debreceni Egyetem Kossuth Lajos Gyakorló Általános Iskolája, Erdey-Grúz Tibor Vegyipari és Környezetvédelmi Szakközépiskola, MTA ATOMKI.

napközben és a mintavevők délutáni/esti leállításakor. A mintavevők naponta átlagosan 8 órát üzemeltek. A fűtési szezonban végzett kampány során 3 naponta cseréltük ki a szűrőket, így itt 24 órán át tartott a mintavétel egy szűrőpárossal. A nyári időszak során ezt az időtartamot csökkentettük úgy, hogy egy fine-coarse (finom-durva) szűrőpárossal átlagosan 2 napon keresztül 16 órán át tartott a mintavétel. Erre azért volt szükség, mert az első kampány

5.1. táblázat Fűtési szezonban (kék) és a nyári időszakban (narancs) végzett aeroszol mintavételek adatai az egyes oktatási intézményekben és az ATOMKI-ban.

Mintavételi időszak	Helyszín	Helyiségek	Mintavevők típusa	Mintagyűjtés átl. időtartama egy hordozóra	Szűrők cseréje
2009. október 26.- november 9.	óvoda	1. sz. foglalk. terem	NP	24 h	3 naponta
		2. sz. foglalk. terem	NP	24 h	
		tornaszoba ¹	NP, impaktor	24 h, imp.: 58 h	
		igazgatói szoba	NP	24 h	
		sőszoba ²	NP, impaktor	24 h, imp.: 45 h	
		udvar	NP	24 h	
	ATOMKI	udvar	GENT	24 h	naponta
2010. január 18.- 22.	közép-iskola	osztályterem	NP	16-24 h	2-3 naponta
		szerveskémia labor	NP	16-24 h	
		tornaterem	NP	16-24 h	
		udvar	NP	16-24 h	
	ATOMKI	udvar	GENT	24 h	naponta
2010. január 27.- február 3.	általános-iskola	osztályterem	NP	24 h	3 naponta
		számítástech. lab.	NP	24 h	
		tornaterem	NP	24 h	
		udvar	NP	24 h	
	ATOMKI	udvar	GENT	24 h	naponta
2010. június 7.- 10.	általános-iskola	osztályterem	NP, impaktor	16 h, imp.: 41 h	2 naponta
		számítástech. lab.	NP	16 h	
		tornaterem	NP	16 h	
		udvar	NP, impaktor	8 h, imp.: 41 h	
	ATOMKI	udvar	GENT	24 h	naponta
2010. június 21.- 24.	óvoda	1. sz. foglalk. terem	NP	16 h	2 naponta
		2. sz. foglalk. terem	NP, impaktor	16 h, imp.: 21 h	
		igazgatói szoba	NP	16 h	
		udvar	NP, impaktor	16 h, imp.: 21 h	
	ATOMKI	udvar	GENT	24 h	naponta
2010. szeptember 16.-21.	közép-iskola	osztályterem	NP	16 h	2 naponta
		szerveskémia labor	NP, impaktor	16 h, imp.: 38 h	
		tornaterem	NP	16 h	
		udvar	NP, impaktor	16 h, imp.: 38 h	
	ATOMKI	udvar	GENT	24 h	naponta

NP: Nuclepore kétfokozatú mintavevő, impaktor: 10 fokozatú PIXE International kaszkád impaktor, GENT: GENT típusú kétfokozatú mintavevő. ¹NP-vel csak nov. 04.-06. között volt mintavétel. ²NP-vel csak okt.27. és nov.03. között volt mintavétel.

során azt tapasztaltuk, hogy a szűrőkre a 3 nap alatt igen nagy mennyiségű aeroszol rakódik le és emiatt a szűrők eltömíthetnek, illetve átszakadhatnak. Az aeroszol tömegkoncentrációt mikromérleggel, a szűrőkre és az impaktorban használt kapton fóliákra gyűjtött aeroszol elemösszetételét pedig a bevezetőben leírt PIXE elemanalitikai módszerrel határoztam meg. A makro-PIXE méréseket a 3. fejezetben bemutatott makro-PIXE kamrában végeztem el. Egyes mintákon egyediszemcse-analízist végeztem a 3. fejezetben bemutatott ionmikroszondával, illetve pásztázó elektronmikroszkóppal.

5.2. Aeroszol tömegkoncentráció a vizsgált oktatási intézményekben

Az 5.2. táblázatban mutatom be az aeroszol tömegkoncentrációk átlagait az intézmények osztálytermeiben. Az adatokat mintavételi időszakokra átlagoltam és nem számoltam bele a speciálisabb termeket, úgymint tornatermek, kémia labor, sószoza, igazgatói szoba. A táblázatból látható, hogy a durva méretfrakciójú aeroszol tömegkoncentrációi mindhárom intézmény esetében nagyobb az osztálytermekben, mint a külső környezetben. A $PM_{>2,5}$ méretfrakció esetében további érdekes tendencia az, hogy minkét időszakban a tömegkoncentráció értékek nagyságai a középiskola, általános iskola, óvoda sorrendben növekedett ($C_{közép.isk.} < C_{ált.isk.} < C_{óvoda}$). Amint azt a következő fejezetben tárgyalt elemkoncentráció eredményekből látható lesz, az intézmények termeiben nem találtam olyan plusz forrásokat, amelyek indokolnák az aeroszol koncentráció ekkora különbségét az intézmények között. A $PM_{>2,5}$ koncentrációkülönbségének legfőbb oka a levegőt felkavaró emberi tevékenységekkel (pl. sétálás, futás, gyerekek ugrálása) lehetett összefüggésben. Feltételezésemet beltéri-, illetve iskolai környezetet vizsgáló tanulmányok eredményeivel indoklom. Ezekben ugyanis kimutatták, hogy az emberek mozgása jelentősen hozzájárul a megnövekedett aeroszol

5.2. táblázat Az intézmények osztálytermeiben és udvarain gyűjtött $PM_{2,5}$ és $PM_{>2,5}$ módusú aeroszol tömegkoncentrációjának az átlaga, illetve a meteorológiai adatok mediánja a két mintavételi időszakban.

Időszak	Helyszín	$PM_{>2,5}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		$PM_{2,5}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		T [°C]	RH [%]	WS [m/s]
		beltér	udvar	beltér	udvar			
Fűtési időszak	óvoda	95	25	12	12	7,5	84	0,5
	általános iskola	70	12	12	26	-3,9	86	0,7
	középiskola	64	23	18	27	-2,3	84	0,5
Nyári szezon	óvoda	65	39	13	60	16,6	71	2,7
	általános iskola	46	26	31	30	26,3	55,5	0,3
	középiskola	16	22	39	19	14,6	89	0,2

T: hőmérséklet, RH: relatív páratartalom, WS: szélsébség (itt az átlagértékek szerepelnek).

koncentrációhoz belső terekben [Diapouli, 2007; Thatcher, 1995]. Az emberi tevékenységek turbulens áramlásokat okoznak a levegőben, amelyek elősegítik azt, hogy a durva frakciós aeroszol a levegőbe kerüljön, illetve, hogy minél lassabban ülepedjen ki. Tornatermekben, illetve egyéb termekben az emberek mozgásának hatásait vizsgáló tanulmányok korrelációt találtak a fizikai aktivitást végzők száma, az aktivitással eltöltött idő és a felkavarodó durva frakciós aeroszol mennyisége között [Braniš, 2005 és 2009; Poupard, 2005]. Ez lehetett az oka annak, hogy éppen az óvoda foglalkozási termeiben volt a legnagyobb a durva frakciós aeroszol mennyisége, hiszen a gyerekek az óvodában mozognak a legtöbbet a három intézmény közül. Az óvodával ellentétben az iskolákban az oktatás alatt a tanulók többsége ül a padjában kisebb mértékű reszuszenziót okozva. München környéki iskolákban végzett kutatás során a mi eredményünkhöz hasonlóan a kisebb korosztály tantermeiben mértek nagyobb aeroszol koncentrációt. Itt ugyan nem végeztek vizsgálatokat óvodákban, hanem csak közép- és általános iskolákban, azonban a miénknél jóval több, szám szerint 64 intézményben végeztek felmérést. A felmérés eredményeként azt tapasztalták, hogy az általános iskolai osztályokban nagyobb az aeroszol tömegkoncentráció, mint a középiskolai termekben [Fromme, 2007].

Az intézmények beltéri aeroszol-koncentrációjáról további megállapításokat tehetünk, ha összehasonlítjuk az egyes termekben mért

5.3. táblázat Az oktatási intézmények termeiben és udvarain, valamint az ATOMKI udvarán mért aeroszol tömeg koncentrációk átlaga fűtési időszakban és nyári szezonban.

Helyszín	Helyiségek	PM _{>2,5} [µg/m ³]		PM _{2,5} [µg/m ³]	
		Fűtési időszak	Nyári szezon	Fűtési időszak	Nyári szezon
Óvoda	1. sz. foglalk. terem	118	75	12	16
	2. sz. foglalk. terem	72	54	12	11
	tornaszoba	51	-	16	-
	igazgatói szoba	32	53	14	24
	sószoza	12	-	12	-
	udvar	25	39	12	60
ATOMKI	udvar	5	6	8	4
Általános-iskola	tornaterem	156	97	12	49
	osztályterem	70	46	12	31
	számítástech. lab.	44	30	13	39
	udvar	12	26	26	30
ATOMKI	udvar	5	12	27	14
Közép-iskola	tornaterem	133	42	47	14
	osztályterem	64	39	18	16
	szerveskémia labor	47	68	22	15
	udvar	23	22	27	19
ATOMKI	udvar	6	9	23	2

tömegkoncentrációk átlag értékeit (5.3. táblázat). Az 5.3.-as táblázatból látható, hogy mindhárom intézményben nagyobb volt a $PM_{>2,5}$ koncentráció, mint a szabadtéri környezetben. Egyedül a sószoa volt ez alól kivétel. Itt kisebb értékeket kaptunk, mint a külső környezetben. Ennek magyarázata, hogy ebben a helyiségben keveset tartózkodtak a gyerekek (kb. 30 percet naponta) és az ablakokat is állandóan zárva tartották. Az 5.3. táblázatból az is megfigyelhető, hogy a durva méretfrakciójú aeroszol tömegkoncentrációjának átlaga azokban a termekben volt a nagyobb, ahol többen tartózkodtak és a tanulók mozgása is nagyobb volt (pl.: sószoa < igazgatói szoba < osztályterem < tornatermek). A $PM_{>2,5}$ értékek az iskolák tornatermeiben mutattak maximumot. Ezekben a helyiségekben a magas koncentrációértékekért jelentős mértékben a – már említett – beltéri tevékenységek okozta reszuszpenzió lehetett a felelős. Ebből a szempontból viszont meglepő eredmény volt az, hogy az óvodai tornaszobában – ahol a legtöbb aktivitásra számítanánk – kisebb aeroszol koncentrációt mértünk, mint az óvoda foglalkozási termeiben. A különbség több okra vezethető vissza. Az egyik ok, hogy a mérési időszak alatt a tornaszobát nem állandóan vették igénybe, hanem csak alkalmanként. Voltak időszakok, amikor nem használták. A másik ok összefüggésben lehet azzal, hogy a foglalkozási termekben szőnyegek is voltak. Kutatások ugyanis kimutatták, hogy azokban az iskolákban, ahol szőnyegborítást használtak, magasabb volt a PM koncentráció, mint azokban, amelyekben nem volt szőnyeg [Shaughnessy, 2002; Stranger, 2007].

A $PM_{2,5}$ méretfrakció átlagértékei esetében nem figyelhető meg egyértelmű tendencia sem az intézmények, sem az egyes termek között (5.3 táblázat). A finom módusú aeroszol termek közötti eloszlása sokkal egyenletesebb volt, mint a durva módusé. Ez a finom méretfrakciójú aeroszol hosszabb levegőbeli tartózkodási idejével indokolható. A finom módus tömegkoncentrációjának átlaga a termek többségében vagy kisebb volt, mint a kültéri környezetre kapott átlagok vagy közel azonos volt azokhoz. A kültérihez képest nagyobb $PM_{2,5}$ tömegkoncentráció átlagok a tornatermek esetében és a számítástechnika laborban fordult elő. A beltéri $PM_{2,5}$ módus kialakulásában számos tényező szerepet játszik, úgymint részecskéképződési folyamatok, beltéri emissziós források, különböző transzportfolyamatok (lásd 1.4.4. fejezet), ezért csupán a tömegkoncentráció adatokból nem vonhatók le egyértelmű következtetések.

A fűtési időszakban és a nyári szezonban mért adatokat összehasonlítva elmondható, hogy a $PM_{>2,5}$ módus tömegkoncentrációi a termek többségében a fűtési időszakban volt a nagyobb (5.3. táblázat). Ezt a jelenséget a két időszak eltérő szellőztetési szokásaival magyarázom. A legnagyobb PM-transzport az nyílászárókon keresztül történik, ezért télen,

amikor többet vannak zárva az ablakok, kisebb az ablakokon keresztül folyó aeroszol áramlás is. Ez azt jelenti, hogy az ablakok zárva tartásával nemcsak kívülről tud kevesebb aeroszol beáramlani, hanem a reszuszenzió révén levegőbe kerülő nagy mennyiségű durva aeroszol is kevésbé tud a szabadba távozni. Ugyanezt tapasztalták azokban a kutatásokban is, amelyek a beltéri és a kültéri PM kapcsolatát vizsgálták téli és nyári időszakokban [Goyal, 2009; Tippayawong, 2009].

5.3. Az aeroszol forrásai a tantermekben

Az oktatási intézményekben előforduló aeroszol elemösszetételének meghatározásával az volt a célom, hogy választ kapjak a következő kérdésekre: (i) az oktatási intézmények épületeiben gyűjtött aeroszol elemösszetétele különbözik-e a külső környezetben mértékétől? (ii) Milyen (beltéri) források és mechanizmusok felelősek a magas beltéri PM-

5.4. táblázat A PM_{2,5} méretfrakciójú aeroszol elemkoncentrációjának és az elemkoncentrációk beltér-kültér arányának átlaga az oktatási intézmények osztálytermeiben a fűtési időszakban és a nyári szezonban.

	óvoda				általános iskola				középiskola			
	PM _{2,5} [ng/m ³]		beltér/kültér		PM _{2,5} [ng/m ³]		beltér/kültér		PM _{2,5} [ng/m ³]		beltér/kültér	
	Fűtési idősz.	Nyári szezón	Fűtési idősz.	Nyári szezón	Fűtési idősz.	Nyári szezón	Fűtési idősz.	Nyári szezón	Fűtési idősz.	Nyári szezón	Fűtési idősz.	Nyári szezón
Al	229	358	2,3	1,7	158	261	1,2	1,3	221	255	1	1,5
Si	305	519	4,2	3,6	208	311	3,7	1,3	277	260	3,3	2,3
P	11	9	1,4	-*	<DL	<DL	-	-	<DL	<DL	-	-
S	313	420	0,6	0,9	470	1570	0,3	0,9	792	714	0,7	1,2
Cl	21	71	10,9	6,9	55	9	8,4	4,1	39	26	5,7	3,9
K	121	177	0,8	3,5	149	73	0,5	1,1	291	108	0,9	1,1
Ca	218	349	5,3	2,5	203	289	6	2,1	428	409	9,7	6,3
Ti	6	16	3,4	3,7	6	10	2,8	1,2	8	9	2,3	1,5
V	1	<DL	1,7	-	1	<DL	0,4	-	<DL	<DL	-	-
Cr	2	1	1,4	-*	<DL	<DL	-	-	<DL	<DL	-	-
Mn	3	5	0,7	1,9	2	4	0,4	0,9	2	4	1	0,3
Fe	93	160	0,7	2,4	54	112	0,9	1,1	107	151	1,1	0,9
Ni	<DL	<DL	-	-	<DL	<DL	-	-	<DL	<DL	-	-
Cu	6	10	3,3	8,1	5	5	0,9	2,3	4	15	1,2	1,5
Zn	17	16	0,7	1,4	16	12	0,6	0,9	21	16	0,7	1,2
Br	<DL	<DL	-	-	<DL	<DL	-	-	<DL	<DL	-	-
Sr	<DL	<DL	-	-	<DL	<DL	-	-	<DL	<DL	-	-
Ba	5	9	1,1	-*	6	5	0,9	-*	7	6	1,7	1,3
Pb	6	2	0,5	0,3	7	6	0,4	1,4	11	6	0,8	1,4

<DL: a koncentráció a detektálási határnál kisebb volt. A *-gal jelölt helyeken azért nincs érték, mert ott a kültéri elemkoncentráció a detektálási határnál kisebb volt.

koncentrációkért? (iii) Vannak-e olyan jellemző források, amelyek mindhárom helyszínen egyaránt jelen vannak? (iv) Megjelenik-e és milyen mértékben a forgalmas utak hatása az intézmények levegőjében?

Ebben a fejezetben a 3 intézményt hasonlítom össze az osztálytermekben gyűjtött aeroszol elemösszetétele alapján. Az összehasonlításba nem vontam be a speciális szaktermeket (sószoza, kémia labor, tornatermek, igazgatói szoba). Az 5.4.-es és az 5.5-ös táblázatban a finom és a durva méretfrakciójú aeroszol elemkoncentrációinak, valamint az elemkoncentrációk beltér/kültér koncentrációarányának (I/O) átlagát mutatom be. Az 5.4.-es táblázat alapján megállapítható, hogy mindhárom intézményben a vizsgált elemek közül az Al, Si, S, K, Ca és Fe járult hozzá a legnagyobb mértékben az $PM_{2,5}$ módusú aeroszol tömegkoncentrációjához. A durva módusú aeroszol esetében is ugyanezek az elemek voltak jelen a legnagyobb koncentrációban, kiegészítve a Cl-al. Az 5.4. táblázat adataiból látható, hogy a

5.5. táblázat A $PM_{>2,5}$ méretfrakciójú aeroszol elemkoncentrációjának és az elemkoncentrációk beltér-kültér arányának átlaga az oktatási intézmények osztálytermeiben a fűtési időszakban és a nyári szezonban.

	óvoda				általános iskola				középiskola			
	$PM_{>2,5}$ [ng/m ³]		beltér/kültér		$PM_{>2,5}$ [ng/m ³]		beltér/kültér		$PM_{>2,5}$ [ng/m ³]		beltér/kültér	
	Fűtési idősz.	Nyári szezon	Fűtési idősz.	Nyári szezon	Fűtési idősz.	Nyári szezon	Fűtési idősz.	Nyári szezon	Fűtési idősz.	Nyári szezon	Fűtési idősz.	Nyári szezon
Al	2077	1394	4,9	2,5	914	871	2,4	1,3	1190	487	2,7	1,3
Si	4221	3522	3,7	2	2218	2592	3,9	1,1	3507	1135	3,3	1
P	188	107	12,5	4	30	31	-*	1,1	43	19	17	0,8
S	611	370	5,2	3,8	1122	450	6,2	2	1199	454	4,9	2,9
Cl	1177	845	14,1	31,4	1507	277	8,8	6,8	1445	281	3,8	6,8
K	822	734	4,8	2,6	591	464	5,9	1,4	637	225	4,2	1,2
Ca	3258	2038	6,6	1,9	2420	2069	6,6	1,9	4680	1814	8,1	2,2
Ti	126	119	4,2	2,2	82	91	3,6	1,4	102	48	2,5	1
V	4	<DL	1,2	-	4	<DL	-*	-	3	-	2,0	-
Cr	12	10	2,8	3	7	5	4,8	1,2	12	7	2,8	-*
Mn	26	25	1,9	1,7	11	18	2,4	1,1	18	9	2,9	0,8
Fe	995	1023	1,4	1,8	583	837	2,2	1,1	961	417	2	0,5
Ni	<DL	8	-	3	3	3	3,2	3,3	10	2	8	1,6
Cu	30	18	4,8	1,6	15	7	1,9	1,2	19	24	1,9	2,3
Zn	88	80	5,4	4,3	46	34	3,6	1,7	89	32	5,4	1,4
Br	4	<DL	-*	-	3	<DL	2	-	<DL	2	-	0,6
Sr	15	9	-*	-	6	6	-*	2,1	<DL	4	-	-*
Ba	41	41	3,2	2,3	35	23	2,4	1,4	48	18	2,7	0,5
Pb	13	8	-*	0,5	8	6	-*	3,3	13	8	-	5,3

<DL: a koncentráció a detektálási határnál kisebb volt. A *-gal jelölt helyeken azért nincs érték, mert ott a kültéri elemkoncentráció a detektálási határnál kisebb volt.

finom méretfrakcióban a P, S, K, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Ba, és Pb elemeknél az I/O arány 1 körüli volt az esetek többségében. Ugyanez az arány az Al, Si, és Ti esetében 2-4 között váltakozott, a Cl (4-17), Ca (2-9), és a Cu (óvodában: 3-8) esetében pedig kimagasló volt. A kültérivel közel egyező beltéri elemkoncentrációkból arra következtethetünk, hogy ezek az összetevők transzportfolyamatok révén a kültéri környezetből jutottak az intézmények termeibe. A kültérihez képest jelentősen nagyobb beltéri koncentrációk pedig utalhatnak a termeken belüli forrásokra, azonban egyértelműen nem bizonyítják azt. A $PM_{>2,5}$ méretfrakció I/O arányaiból látható (5.5. táblázat), hogy szinte minden elemkoncentráció (kivéve a Br, Sr és Pb néhány esetét) az osztálytermekben nagyobb volt, mint az udvarokon. Mindhárom intézményre az is egységesen teljesül, hogy a fűtési időszakban nagyobb volt az elemek koncentrációja, mint a nyári szezonban. A durva módusban a legtöbb elem I/O aránya 2-5 közötti értéket vett fel, azonban két elemi összetevő esetén ettől jóval nagyobb értékek is előfordultak: Cl (6-31), Ca (6-7). Voltak olyan elemek, amelyek csak egyes intézményekben mutattak kimagasló I/O arányokat: ilyen volt az óvodában a P (13); a középiskolában a P (12), Ni (7-9) és Pb (10).

Annak érdekében, hogy következtetni tudjak az aeroszol részecskékben előforduló összetevők lehetséges forrásaira, kiszámoltam az elemek dúsulási tényezőit is (5.6. táblázat). A dúsulási tényezőt a kontinentális földkéreg valamely alkotóelemére (általában az Al, Ti vagy Sc-ra) [Mason, 1982] a következő képlet alapján lehet kiszámolni:

$$C_{dús} = \frac{C_{atm}^X / C_{atm}^{Ref.}}{C_{kéreg}^X / C_{kéreg}^{Ref.}},$$

amelyben a C_{atm} és a $C_{kéreg}$ az illető elem légkörbeli és kéregbeli koncentrációit jelenti. Feltételezve, hogy a titánnak elhanyagolható az antropogén eredetű emissziója, referencia elemként a Ti-t használtam. A szakirodalom általában a 10-nél kisebb dúsulási tényezőjű elemeket természetes forrásúaknak tekinti és a 10-nél nagyobbakat antropogén eredetűeknek [Liu, 2003; Meza-Figueroa, 2007]. Egyes tudományos cikkekben nem-kéreg eredetű források hozzájárulásának tekintik azt, ha 5-nél nagyobb dúsulási tényezője van valamely elemnek [Gao, 2002; Gemenetzi, 2006].

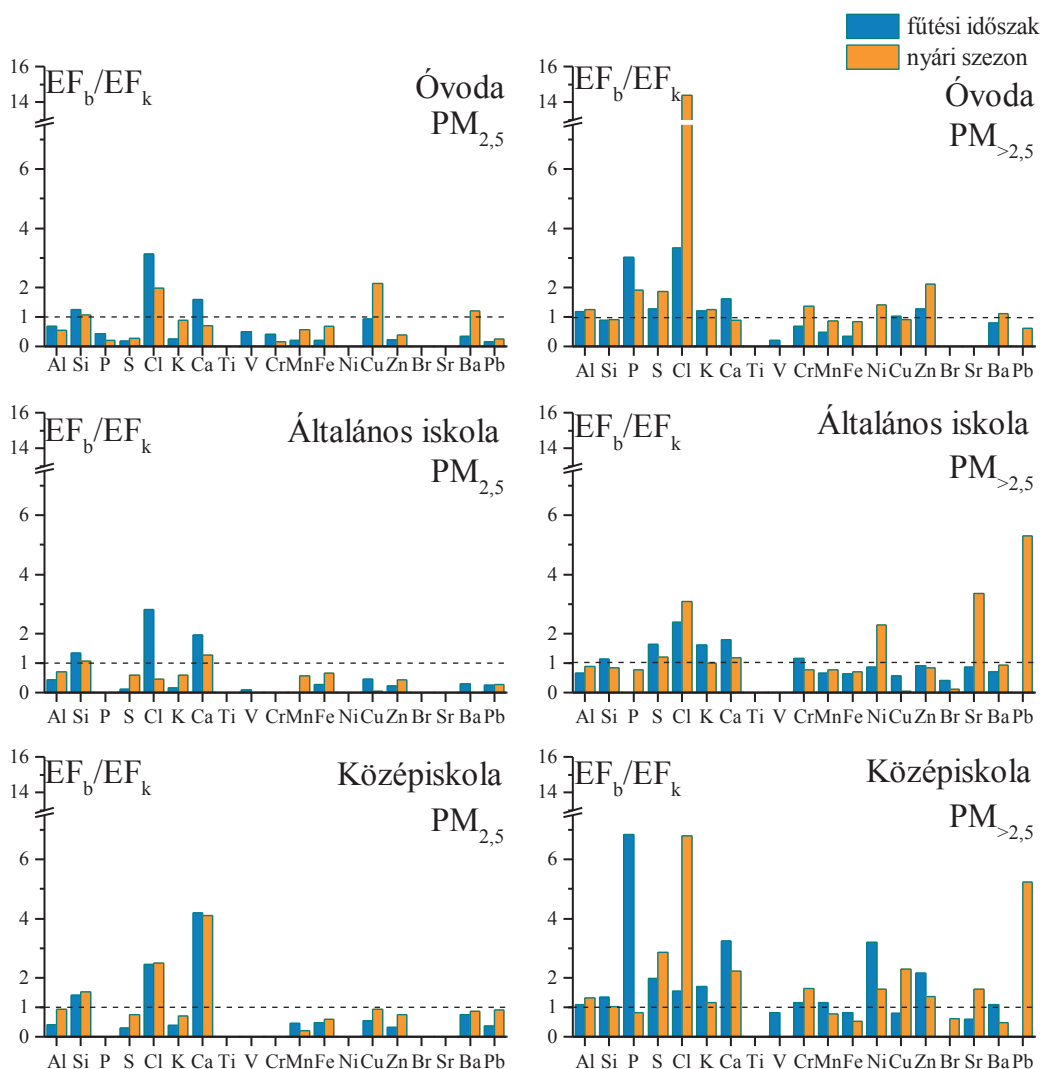
Az 5.6.-os táblázatban a dúsulási értékek alapján láthatjuk, hogy minden intézményben nagyjából ugyanazok az elemek tartoznak természetes eredetűekhez (Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Sr, Ba) és ugyanazok az

5.6. táblázat A $PM_{2,5}$ és $PM_{>2,5}$ méretfrakciójú aeroszol elemi összetevőinek titániumra vonatkoztatott dúsulási tényezője az osztálytermekben. A táblázatban a mintavételi időszakokra számolt átlagok szerepelnek.

		óvoda				általános iskola				középiskola			
		$PM_{2,5}$		$PM_{>2,5}$		$PM_{2,5}$		$PM_{>2,5}$		$PM_{2,5}$		$PM_{>2,5}$	
		Fűtési időszak.	Nyári szezon	Fűtési időszak.	Nyári szezon	Fűtési időszak.	Nyári szezon	Fűtési időszak.	Nyári szezon	Fűtési időszak.	Nyári szezon	Fűtési időszak.	Nyári szezon
Természetes eredetű	Al	1,9	1,4	0,9	0,7	1,4	1,3	0,6	0,5	1,6	1,6	0,6	0,5
	Si	0,8	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,4	0,4	0,6	0,5	0,5	0,4
	P	6,4	2,1	5,6	3,5	-	0,5	1,4	1,4	-	-	1,6	1,5
	K	3,2	1,7	1,1	1,1	3,9	1,1	1,2	0,8	6,4	2,1	1,1	0,8
	Ca	4,1	2,6	3,2	2,1	3,8	3,1	3,5	2,5	6,7	5,7	5,6	4,6
	V	5,3	-	0,4	-	2,9	-	1,1	-	-	-	1,1	-
	Cr	13,7	4	4,2	3,7	-	-	3,2	2,6	-	-	5,2	6,5
	Mn	2,3	1,5	1	1,1	-	1,5	0,6	0,9	1,2	2,1	0,8	0,9
	Fe	1,3	0,9	0,7	0,8	0,7	0,9	0,6	0,8	1,2	1,5	0,8	0,8
	Ni	-	-	-	4,2	-	-	2,1	2,3	-	-	5,7	2,6
	Sr	-	3,8	1,3	1	-	-	0,6	0,8	-	-	1	1,1
	Ba	7,1	5,1	2,9	3,1	7,7	-	3,9	2,4	7,6	6	4,1	3,3
Antropogén eredetű	S	837,3	483,1	84,1	55,3	1267,4	1699,2	222,5	68,5	1740,4	1400	199,5	160
	Cl	109,6	153,7	312	239,4	296,6	66,2	613,4	114,8	172,1	103,7	480,9	198
	Cu	77,7	48,4	17,1	15,2	88,5	29,8	15,2	6,2	44,9	142	15	40,4
	Zn	165,6	62,5	42,8	45	170,3	56,1	32,3	21,9	172,9	115,8	55,1	41,3
	Br	-	-	51,1	-	-	-	44,6	10,3	-	-	-	60
	Pb	331,5	79,5	33,8	29	351	107,2	28,9	18,4	482,2	233,7	42	56,5

antropogénekhez (S, Cl, Cu, Zn, Br, Pb). Ebből arra következtethetünk, hogy a három helyszínen a beltéri aeroszol fő forrásai hasonlóak voltak. A természetes eredetű elemek többségénél a dúsulási tényező 5 alatt volt, azonban egyes intézményekben néhány összetevőnél (P, K, Ca, V, Cr, Ba) ez az érték kissé megnövekedett (5-10 közzé esett, a Cr-nál 14). Ez utalhat arra, hogy ezeknek az elemeknek természetes forrásaikon kívül kis részben antropogén forrásaik is voltak. Ezen elemek lehetséges antropogén járulékának forrásait a későbbiekben tárgyalom. Az 5.6.-os táblázatból látható, hogy az antropogén forrásból származó elemeknél a dúsulási tényező 40 és 1740 közötti értéket vett fel. Ezek a dúsulások jelentős antropogén járulékra utalnak. Tendencia figyelhető meg a dúsulási tényezők időszakos alakulásából: mindkét méretfrakcióban az elemek többsége a fűtési szezonban volt dúsultabban jelen.

Annak eldöntésére, hogy az egyes elemi összetevők beltéri forrásokból vagy a külső környezetből származtak-e, kiszámoltam és az 5.2. ábrán ábrázoltam a dúsulási tényezők beltér/kültér arányát (EF_b/EF_k). Az ábráról látható, hogy a $PM_{2,5}$ méretfrakcióban a Cl és a Ca kivételével az összetevők EF_b/EF_k aránya 1-től kisebb vagy 1-hez közeli értéket vettek fel. Ez alapján megállapítható, hogy ezeknek az elemeknek nem voltak beltéri forrásaik és a külső környezetből juthattak az épületekbe. A Cl mindhárom intézményben, a Ca a két iskolában jelentősen dúsultabban volt jelen, mint az udvarokon. Ez az eredmény egyértelműen azt sejteti, hogy ezeknek az elemeknek beltéri

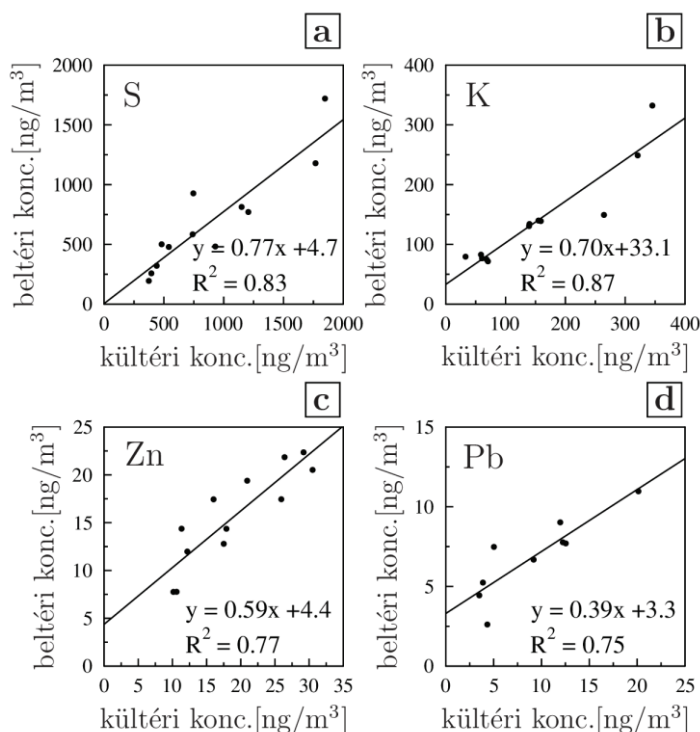


5.2. ábra Az elemi összetevők dúsulási tényezőjének beltér/kültér aránya a fűtési időszakban és a nyári szezonban. Az arányok kiszámítása során az intézmények osztálytermeire és udvaraira kapott dúsulási értékeket használtam.

forrásaik voltak. A durva módusnál az Al, Si, V, Cr, Mn, Fe, Ba és Br EF_b/EF_k aránya mindhárom helyszínen 1 körüli értéket vett fel, ami azt jelenti, hogy ezek az összetevők kívülről juthattak az épületekbe. Látható, hogy az említett elemek (a Br kivételével) az 5.6 táblázat természetes eredetű elemei közül került ki, ezért fő emissziós forrásuk a földkéreg lehetett. Mindezek alapján egyértelműen kijelenthető, hogy ezeknek az elemeknek a $PM_{>2,5}$ módusban tapasztalt (5.5.-ös táblázat) magas beltéri koncentrációját a kiülepedett por reszuszpenziója okozta. Ez az eredmény összhangban van több nemzetközi kutatás eredményével is, amelyek során az iskolákban gyűjtött aeroszolon elem-, illetve ásványanalízist végeztek [Janssen, 1999; Gemenetzi, 2006; Fromme, 2007; Avigo, 2008]. Az 5.2.-es ábra alapján azt is megállapíthatjuk, hogy a durva módusú S, Ca és Cl valamennyi helyszínen dúsultabban volt jelen, mint a kültéri levegőben. A három elemen kívül a külső környezethez képest szintén dúsultabban volt még jelen a P és a Zn az óvodában, a K, a Ni, a Sr és az Pb az általános iskolában, valamint a P, a, Ni, a Cu, a Zn és az Pb a középiskolában. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy ezen összetevőknek vagy beltéri forrásaik lehettek vagy valamilyen fizikai folyamat következtében növekedett meg a beltéri dúsulásuk. A továbbiakban részletezem azokat a aeroszol forrásokat illetve mechanizmusokat, amelyek felelősek lehettek fenti elemek beltéri dúsulásáért.

5.3.1. Finom módusú antropogén eredetű aeroszol óvodai és iskolai környezetben

Az előző fejezetben a dúsulási tényezők alapján megállapítottam, hogy az intézmények kültéri környezetéből antropogén eredetű elemeket tartalmazó, finom módusú aeroszol került az osztálytermek levegőjébe. Ennek oka, hogy a $PM_{2,5}$ méretfrakciójú aeroszoknak nagy a beszűrődési rátája (nagyobb, mint a durva frakciójúé) [Hänninen, 2011]. Ez azt jelenti, hogy az ipar és a közlekedés által éppen ebben a mérettartományban emittált aeroszol részecskék nagy része bejuthat az épületekbe. A termekbe jutó elemek emissziós forrására vonatkozóan további következtetéseket tehetünk, ha megvizsgáljuk a beltéri és kültéri elemkoncentrációk kapcsolatát. Az analízis során a három helyszín mindkét időszakra vonatkozó elemkoncentrációit együtt vizsgáltam meg. A S, a K, a Zn és az Pb esetében erős korrelációt találtam a kültéri és beltéri koncentrációk között (5.3. ábra). A többi antropogén és a természetes eredetű elemek esetében nem volt korreláció. Ez arra hívja fel a figyelmet, hogy a felsorolt elemek jutottak be a leghatékonyabban az oktatási épületekbe. Továbbá azt is jelenti, hogy ezen elemek kültéri kibocsátása jelentősen meghatározza a beltéri elemkoncentráció értékeket. Arra a kérdésre, hogy mik lehetnek ezek az



5.3. ábra A finom módusú S, K, Zn és Pb kültéri és beltéri elemkoncentrációinak a kapcsolata. Az ábrákon a két mintavételi időszak elemkoncentráció adatai együtt vannak feltüntetve.

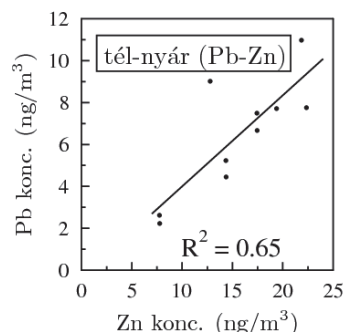
emissziós források, a Debrecen levegőjére vonatkozó, húsz éve folyamatosan végzett kutatások alapján válaszolhatunk [Dobos, 2009; Kertész, 2010].

Kén tartalmú aeroszol főképpen szulfát formájában van jelen a légkörben, ami SO₂-gázból fázisátalakulással keletkezik, vagy égési folyamatokból származik ((NH₄)₂SO₄ vagy NH₄HSO₄) [Claes, 1998]. Ezek az égési folyamatok 1 µm-nél kisebb méretű aeroszolt emittálnak, amelyek könnyedén a beltéri helyiségekbe juthatnak. Ezzel magyarázható az, hogy megfigyelésünkhöz hasonlóan számos kutatás erős ($R^2=0.8-0.9$) korrelációt tapasztalt a beltéri és a kültéri kén koncentrációja között [Brauer, 1991; Janssen, 1999]. Városi környezetben a finom méretfrakciójú szulfátok számos ipari forrásból, illetve a közlekedés (például dízel-, és gázolaj működtetésű motorok) emissziójából származhatnak [Lipkea, 1979; Morawska, 2002].

A kültéri káliummal korrelációt mutató beltéri kálium (5.3.b. ábra) valószínűleg a városban előforduló biomassza égetésből származik. A K ugyanis egyik nyomjelzője [Artaxo, 1988] a biomassza égetésnek. Ezt támasztja alá az is, hogy a fűtési időszakban – amikor ez a fajta égetés

intenzívebb – a finom frakciós K kültéri dúsulási tényezője mindenhol többszöröse volt (5-12-szer) a nyári időszakban mértnek.

A cink és az ólom esetében azt tapasztaltam, hogy a kültéri-beltéri koncentrációk korrelációja mellett (5.3. c. és d. ábra) ezek az elemek egymással is korreláltak (5.4. ábra). A nem erős korreláció ($R^2=65$) arra utal, hogy a két elem főként közös forrástípusból származhatott, de voltak különböző forrásaik is. A káliumhoz hasonlóan a finom frakciós Pb és Zn a fűtési időszakban sokkal dúsultabban volt jelen a termekben és az udvarokon, mint a nyári szezonban (5.6. táblázat és 5.2. ábra). Ez azt jelenti, hogy ezeknek az elemeknek a fűtési időszakban plusz kültéri forrásaik lehettek. Az



5.4. ábra A finom frakciós Zn és Pb korrelációja az intézményekben mindkét időszakban.

Pb és a Zn gyakran a fosszilis energiahordozók, illetve a biomassa égetéséből származik [Na, 2004], ami megmagyarázhatja a fűtési időszakban tapasztalt fokozott dúsulásukat. A debreceni aeroszol forrásának meghatározásával foglalkozó legutóbbi kutatásainkban kimutattuk, hogy a finom frakciós Pb-nak és Zn-ek az említetteken kívül közlekedésből származó járulékkuk is van [Kertész, 2010]. Ez magyarázhatja a nyári időszakban is tapasztalt korrelációjukat.

5.3.2. Durva méretfrakciójú emissziós források óvodai és iskolai környezetben

A három intézmény esetében korrelációs analízissel vizsgáltam meg a durva méretfrakciójú elemek kapcsolatát. Mivel a három helyszínen hasonló tendenciát figyeltem meg, ezért az 5.7.-os táblázatban példaként csak az óvodára kapott korrelációs mátrixot tüntettem fel. A földkéreg eredetű összetevők erős korrelációját tapasztaltam, ami közös forrásukkal volt magyarázható. Mindhárom helyszínnél az antropogén elemek (S, Cl, Cu, Zn, Br, Pb) szintén erős korrelációt mutattak a földkéreg eredetű elemekkel. Ez azzal magyarázható, hogy a termekben a durva módusú kéreg és antropogén eredetű részecskékre egyformán hatott a reszuszpenzió. Emellett további ok lehetett még, hogy a kiülepedett PM_{2,5} módusú antropogén részecskék durva módusú részecskékkel kapcsolódtak össze. A durva részecskék ezt követő reszuszpenziója után ezek a korábban finom módusú elemek így már a durva módusban jelenhettek meg. Ez utóbbi folyamatra utal az, amit legkifejezőbben a kén esetében figyelhetünk meg a szennyezettebb levegőjű termekben (a

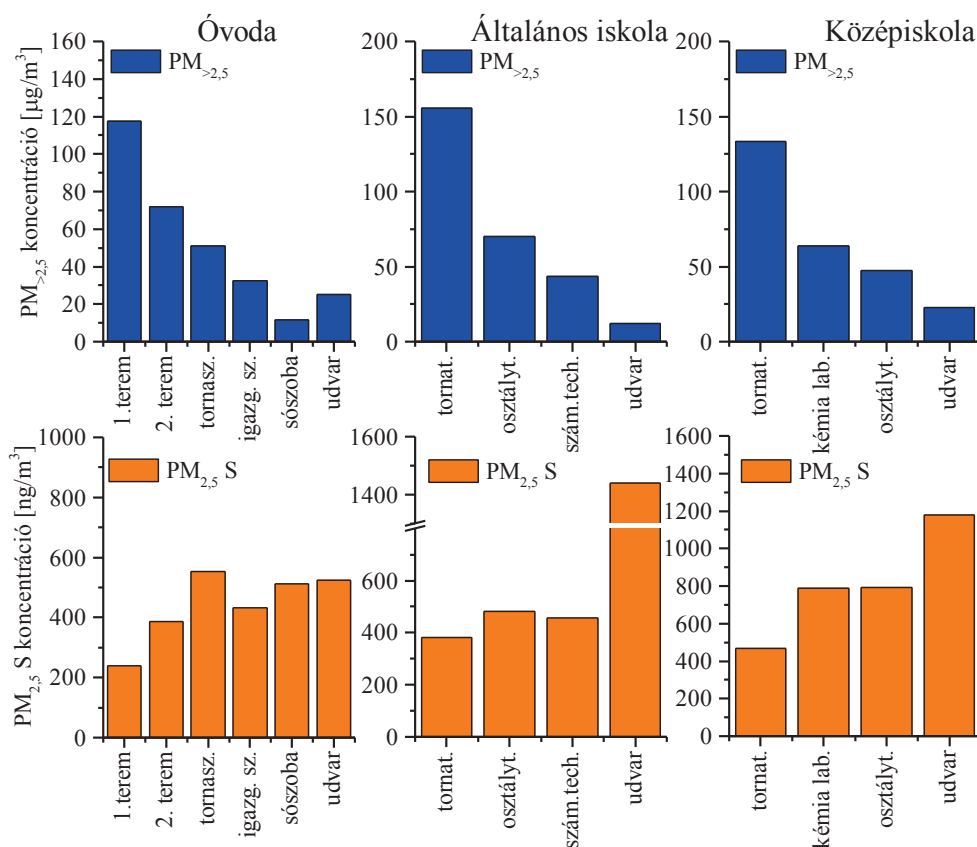
5.7. táblázat PM_{>2,5} módusú antropogén eredetű (S, Cl, Cu, Zn, Pb) és néhány földkéreg eredetű elem (Al, Si, Ca) korrelációs mátrixa az óvoda termeiben. (Pearson-korreláció, a p-érték minden esetben kisebb volt, mint 0,01)

	Al	Si	S	Cl	Ca	Cu	Zn	Pb
Al	1							
Si	0,92	1						
S	0,97	0,90	1					
Cl	0,95	0,92	0,97	1				
Ca	0,96	0,94	0,98	0,97	1			
Cu	0,83	0,72	0,80	0,78	0,77	1		
Zn	0,89	0,83	0,86	0,89	0,85	0,80	1	
Pb	0,92	0,88	0,93	0,86	0,91	0,74	0,62	1

fűtési időszakban). Az 5.5.-ös ábrán megfigyelhető, hogy a finom frakciójú kén koncentrációi azonos tendenciát mutattak mindhárom helyszínen: azokban a termekben, amelyekben a durva tömegkoncentráció megnövekedett (ezek jellemezően azok a termek, ahol nagy volt a fizikai aktivitás) lecsökkent a finom módusú kén koncentrációja. Ugyanezekben a helyiségekben egyidejűleg a PM_{>2,5} méretfrakciójú kén koncentráció növekedését figyeltük meg. Hasonló jelenséget figyeltek meg a velencei Correr múzeumban [Camuffo, 1999]. Vizsgálatukban egyediszemcse-analízissel kisméretű kéntartalmú szemcsék nagyméretű Ca-Si összetételű szemcsék felületéhez tapadását figyelték meg.

Az 5.2 ábrán láthattuk, hogy a Ca mindhárom intézmény levegőjében dúsultabban volt jelen, mint a kültéri környezetben. Az épületek kötőanyagai (CaSO₂, Ca(OH)₂), meszelt falai (CaCO₃), illetve egyes termekben a táblákhoz használt kréta (CaSO₄) egyaránt okozhatják a Ca-ban gazdag durva szemcsék emisszióját. Egy közelmúltban publikált tanulmányban magyarországi egyetemi előadásban vizsgálták a beltéri aeroszol fizikai és kémiai tulajdonságait [Salma, 2013]. Kutatásuk során a kültérihez képest többszörös dúsulását tapasztalták a PM_{10-2,5} méretfrakciójú Ca-nak (7-szeres), Sr-nak (9-szeres), és S-nek (5-szörös). Eredményüket az előadások alatt gyakran használt krétával, mint beltéri forrással magyarázták, ami fő összetevőként Ca-t és S-t, illetve nyomokban Sr-ot tartalmaz. Mivel az általunk vizsgált iskolák termeiben is hagyományos táblát és krétát használtak, ezért a durvafrakciós Ca és S koncentráció növekedéséhez valószínűleg ez a forrás is hozzájárult. Ezzel magyarázható az is, hogy az óvodában, ahol nem használtak krétát, a Ca és a S EF_b/EF_k aránya nem volt magas.

Az antropogén elemek közül a 5.2. ábrán a durvafrakciós Zn, Pb és egyes esetekben a Cu is némileg dúsultabban volt jelen a termekben, mint a környezeti levegőben. Ennek egyik oka az, hogy a közlekedési eredetű Zn, Cu

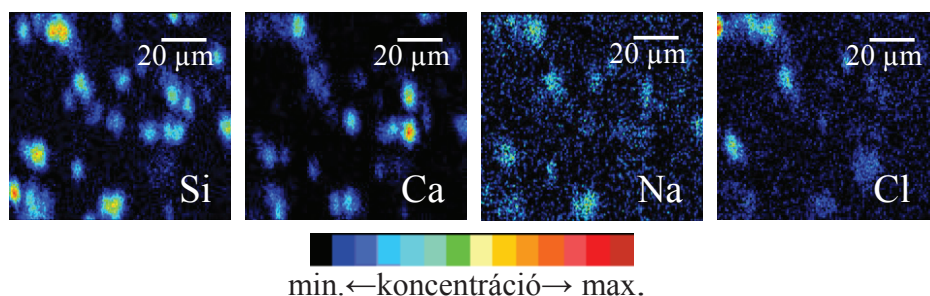


5.5. ábra A PM_{2.5} módusú tömegkoncentráció és a PM_{2.5} módusú kén koncentráció fűtési időszakokra vonatkoztatott átlaga az oktatási intézmények termeiben.

és Pb összetevőjű részecskék beszűrődhetnek az épületekbe: a nyílászárokon keresztül, és/vagy az emberek ruházatára/cipőjére tapadva. Hazai, illetve külföldi kutatások kimutatták, hogy az utak mentén a közlekedésből származó, jelentős mennyiségű nehézfémeket tartalmazó üledő por képes felhalmozódni [Hjortenkrans, 2006; Budai, 2011]. A Zn a gépjárművek gumikopásából [Hjortenkrans, 2007], a Cu a fékbetétek kopásából [Sansalone, 1997], az Pb az üzemanyagokból [EMEP/EEA, 2009] kerülhet a levegőbe, illetve kiülepedés után az utak szélére. Mivel a járdafelületek gyakran az utak mellett találhatók, ezek a durva frakciós részecskék könnyen a járókelők cipőjére tapadhatnak, amelyek később a beltéri helyiségekben lehullva feldúsulhatnak. A másik lehetséges ok, hogy a két elemnek (Zn, Pb) beltéri forrásai voltak. Például a Zn dúsulását tapasztalták brazilai [Avigo, 2008], illetve lisszaboni [Almeida, 2011] általános iskolákban is, amelyet beltéri Zn forrásokkal magyaráztak. Az utóbbi tanulmány szerint ilyen források lehetnek olyan Zn tartalmú burkolóanyagok, festékek, amelyeket beltéri acél tárgyak, falak, fafelületek, ajtók és ablakok védelmére használnak. Egy, beltéri aeroszolt vizsgáló kutatás

során mikro-PIXE analitikai technikával relatíve nagy koncentrációjú Pb-t és Zn-et tartalmazó aeroszol részecskéket mutattak ki. Az elemek megnövekedett beltéri koncentrációját ajtók felújítása (csiszolása) során felszabaduló PbCO_3 és ZnO tartalmú festékmарadványokkal igazolták [Zitnik,2010]. Mivel Magyarországon régebben (az 1980-as évek előtt) használatos festékek és felületkezelő anyagok ólom adalékokat is tartalmazhattak, lehetséges forrásként ez is felmerülhet. Mivel kutatásom nem terjedt ki az intézményekben használt burkolatok és festékek vizsgálatára, ezért egyértelmű beltéri Zn és Pb forrásokat nem tudtam teljes bizonyossággal azonosítani.

A három intézményben tapasztalt kimagasló Cl koncentrációk és dúsulási értékek egyértelműen beltéri forrás jelenlétet mutatják. Ezt különböző Cl tartalmú takarítószerke/fertőtlenítőszerke alkalmazásával magyarázom. Az intézményekben végzett mintavételek során tapasztaltuk, hogy a takarítás során gyakran Hypo-t használtak, ami hatóanyagként nátrium-hippokloritot (NaOCl), valamint konyhasót (NaCl) és nátriumhidroxidot tartalmaz (NaOH) [Hypo]. Ezt az összetételt igazolják az intézmények beltéri mintáin elvégzett egyedi részecske vizsgálatok is. Az 5.6-os ábrán példaként bemutatott óvodai mintán látható, hogy egyes nagyméretű ($5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$), kéreg eredetű részecskéken Cl és Na is található. Ebből arra következtethetünk, hogy a takarítások során alkalmazott takarítószerből Na és Cl került a durva méretfrakciójú részecskékre. Ez magyarázható azzal, hogy nedves takarítás során a takarítószer vizes oldatának vékony rétege a padlóra és egyéb beltéri felületekre (pl. ajtók, ablakok, asztalok) került. A takarítószer felszáradása után a nem-illékony összetevők (pl. NaCl) a felületeken maradtak, amelyek a kiülepedett vagy a később kiülepedő aeroszol részecskékkal összekapcsolódhattak. A beltéri tevékenységek keltette reszuszpenzió következtében pedig a NaCl -ot tartalmazó részecskék a levegőbe kerülhettek.

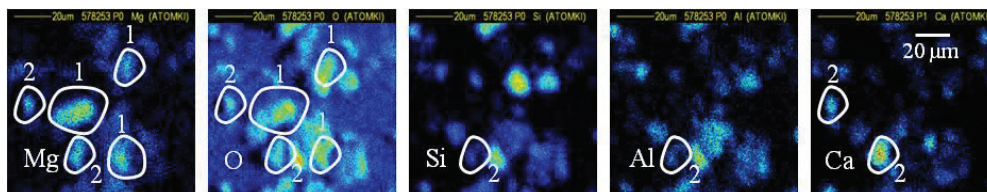


5.6. ábra Az óvoda foglalkozási termében gyűjtött minták Si, Ca, Na és Cl elem térképei.

A középiskolában és az óvodában a durvafrakciós foszfor dúsulását is megfigyelhettük (5.2. ábra). Az óvoda esetében a foszfor kültérihez képest magas koncentrációját magyarázhatja, hogy számos szobanövényt tartottak a

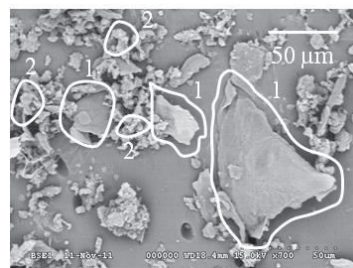
helyiségekben. Ismert ugyanis, hogy a növények foszfortartalmú (biogén) aeroszolókat emittálhatnak [Godoi, 2004]. A középiskola esetében pedig a nyári mintavétel során egy alkalommal foszfor-emissziós epizódot tapasztaltam a kémia laboratóriumban. Ez minden bizonnyal valamely kémiai kísérlet foszfor-emissziójának volt a következménye. A termekben a durvafrakciós foszfor dúsulását a finom frakciós foszfortartalmú részecskék nagyméretű reszuszpendált részecskékre tapadása és a közeli termekbe való transzportja okozta.

További durvafrakciós aeroszol forrás volt kimutatható a középiskola tornatermében a téli mintavételi kampány során. Ebben az időszakban szertorna-gyakorlatokat végeztek a tanulók, amihez magnézia port is használtak az izzadság okozta csúszás megakadályozására. Az itt gyűjtött mintákon mikroszkonda-analízist végeztem, mivel a makro-PIXE kamrában a – szórt protonok miatt – detektor elé helyezett abszorbens fólián nem hatolnak át a Mg-ból származó röntgen-fotonok. Az 5.7. ábrán látható elem térképeken két magnéziumban gazdag aeroszol típust tudtam megkülönböztetni. Az (1) –el jelölt csoportba a magnéziumban és oxigénben gazdag részecskék tartoztak, amelyek forrása feltehetően a magnézia por (MgO) lehetett. A másik (2)



5.7. ábra A középiskola tornatermében gyűjtött minták elem térképei. (1) Főként MgO -t tartalmazó részecskék. (2) Ca-ban és Mg-ban gazdag részecskék.

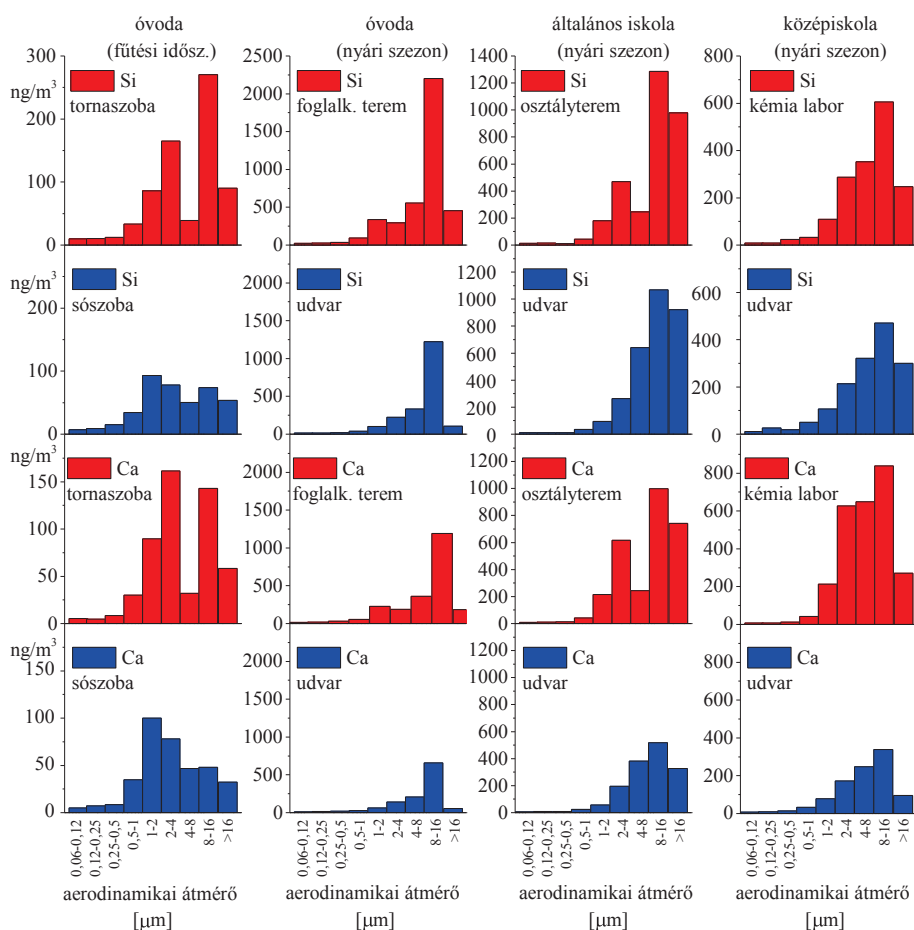
csoport részecskéi a magnézium mellett nagy mennyiségben Ca-ot és kisebb mennyiségben Si-ot és Al-ot tartalmaztak. Ezek a részecskék összetételük alapján az épületek kötőanyagaiban és vakolataiban használt mészből (CaCO_3) és dolomitból ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) származhattak [EMEP/EEA, 2009]. Ugyanezen minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételén (5.8. ábra) is felelhető volt ez a két részecsketípus. A morfológiájuk alapján is éles különbség volt a két típus között. Az (1) csoport részecskéi viszonylag nagyméretűek voltak és jól meghatározott éllel rendelkeztek, míg a (2)-es csoport részecskéi apróbbak és alakatlanok voltak.



5.8. ábra A tornateremben gyűjtött minták SEM felvétele. (1) Mg-ban és O-ban gazdag részecskék, (2) Ca-t, O-t, Mg-t, Al-t és Si-t tartalmazó részecskék.

5.4. Beltéri aeroszol méreteloszlása az oktatási intézményekben

Ebben a fejezetben az intézmények aeroszoljaára jellemző tömeg méreteloszlás¹ eredményeket mutatom be. Az elemek méreteloszlásait a kaszkád impaktorral gyűjtött mintákból határoztam meg. A mintavételi helyszíneket az 5.1.–es táblázatban tüntettem fel. Vizsgálataim során megállapítottam, hogy a kéreg eredetű elemek beltéri és kültéri méreteloszlásai hasonló tendenciát követtek, ezért példaként csak a Si és a Ca esetét mutatom be. Az 5.9. ábrán látható, hogy mindkét elem kültéri méreteloszlása egy módusú, beltéri eloszlása pedig két módusú volt. Megfigyelhető az is, hogy az elemek beltéri eloszlásai egységesen különböztek a kültéritől, vagyis



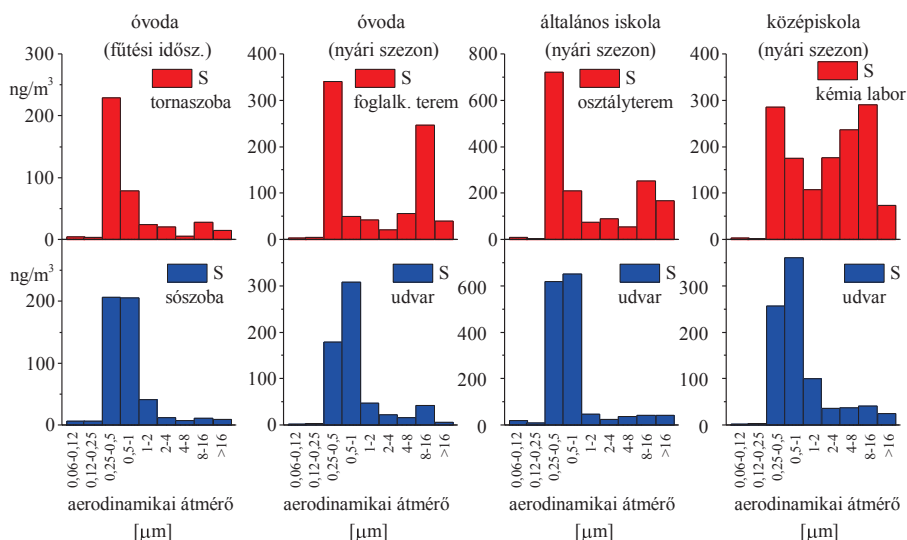
5.9. ábra Si és Ca méreteloszlások az oktatási intézmények termeiben és udvarain.

¹ A tömeg méreteloszlás a tömegkoncentráció eloszlását jelenti a részecskék átmérőjének a függvényében. Dolgozatomban egy elem méreteloszlásán a részecskeátmérő-intervallumokra eső elemkoncentrációkat értem. Az átmérő-intervallumokat a Kaszkádimpaktor fokozatai határozták meg.

koncentrációjuk a nagyméretű részecskék (8-16 μm) és a közepes méretű részecskék (1-4 μm) tartományában növekedett meg. Az is megfigyelhető, hogy ez a különbség mindenhol a 10 μm -nél nagyobb átmérőjű részecskék tartományában volt a jelentősebb. A durvamódusú elemek koncentrációnövekedésért – amint azt az előző fejezet eredményeiből is láthattuk – főként a reszuszpénzió volt a felelős. Ezt a hatást legkifejezőbben az óvodai sószoba és a tornaszoba összehasonlításából figyelhetjük meg. A sószobában ugyanis nagyon keveset tartózkodtak a gyerekek (napi 30 percet), ami kedvezett a nagyméretű aeroszol kiülepedésének, míg a tornaszobában fokozott volt a mozgásos tevékenység, ami a reszuszpénziót segítette elő.

A kalcium esetében megfigyelhető, hogy beltéri méreteloszlásai hasonlóak voltak a Si-éhoz, azonban különbség volt a módusok intenzitásai között. A két iskolában a Ca csúcsai jobban elkülönülnek a kültéri értékektől, mint a Si csúcsai. Ez igazolja azt a korábbi következtetésemet, hogy az iskolákban a Ca-nak plusz beltéri forrásai voltak, amit fentebb a kréta használatával azonosítottam.

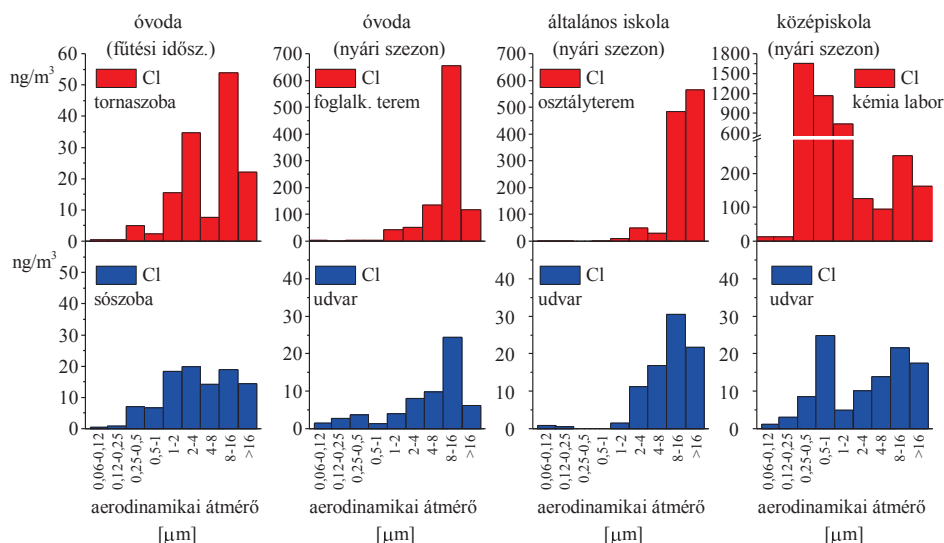
Az antropogén elemek közül a kén méreteloszlása hasonló tendenciát mutatott az intézményekben (5.10. ábra). Az udvarokon és a sószobában a kén méreteloszlásának egy széles csúcsa volt a finomfrakcióban (0,25-1 μm). Ez az eloszlás nem volt meglepő, mert Debrecen levegőjében korábbi mintavételeink során is tapasztaltuk a kénnek ezt az eloszlását [Kertész, 2009]. Megfigyelhető azonban, hogy a beltérben ez a méreteloszlás hasonlóképpen módosult mindhárom intézmény esetében. A kén koncentrációja a 0,25-0,5 μm -es tartományban megmaradt, azonban a 0,5-1 μm -es tartományban lecsökkent, a durvafrakcióban pedig egy új csúcs jelent meg. A jelenséget a beltéri és a kültéri környezet relatív páratartalmának különbségével, illetve a fentebb említett finomfrakciós kéntartalmú részecskék elnyelődésével magyarázhatjuk. A kültéri 0,5-1 μm -es mérettartománybeli kéntartalmú részecskék az



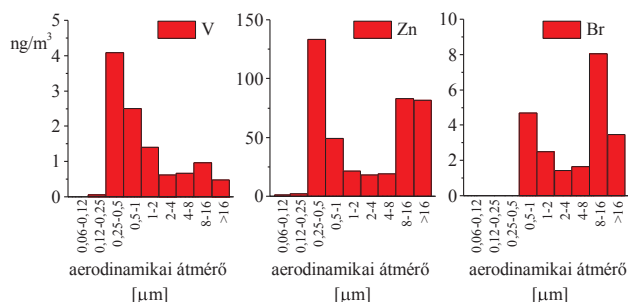
5.10. ábra Kén méreteloszlások az oktatási intézmények termeiben és udvarain.

úgynevezett csepp módusú részecskék tartományába tartoztak, ami arra utal, hogy ebben a tartományban a kén folyadékcseppekben volt jelen. Beltérben, ahol jóval kisebb a páratartalom, ezek a részecskék víztartalmuk elpárolgása után kisebb méretű száraz részecskék formájában maradtak vissza, ami a 0,25-0,5 μm -es tartomány kismértékű koncentráció növekedését okozhatta (óvoda, általános iskola). A kívülről bejutó kén egy része pedig kiüledés után a nagyméretű részecskékkal kapcsolódhatott össze. A nagyméretű részecskék nem elhanyagolható abszorbeáló szerepére utal az a tapasztalat, hogy a sósobában – ahol a legkevesebb volt a reszuszpendált részecske – a kén méreteloszlása hasonló maradt az udvarokon mért eloszlásokhoz. Fontos megemlíteni, hogy a két iskolában a kén durvafrakcióban megjelenő csúcsaihoz a fentebb említett krétából származó Ca-S-tartalmú részecskék is hozzájárultak.

Az előző fejezetben láthattuk, hogy a Cl-nak mindhárom intézményben volt beltéri forrása. Ez tükröződik az 5.11. ábra méreteloszlásaiból is; a beltéri klórkoncentrációk maximumai mindenhol többszöröse voltak a kültéri maximumoknak. Megállapítható továbbá, hogy a kémia laboratórium kivételével minden helyszínen a durvamódusú tartományban volt jelen a legnagyobb klórkoncentráció. Ez az eredmény megerősíti az egyediszemcse-analízis következtetését (5.6.-os ábra), vagyis azt, hogy a (fertőtlenítőszerből származó) klór a földkéreg eredetű nagyméretű aeroszolhoz tapadt. A kémia laboratóriumban a Cl méreteloszlása jelentős különbséget mutatott a többi terem klóreloszlásához képest. Itt az akkumulációs módus Cl-koncentrációja kiugróan magas volt, ami beltéri forrásra utal. Ebben a módusban az aeroszol részecskék párolgási illetve gáz-részecske átalakulási folyamatokból származnak, ezért a Cl finommódusú forrása valószínűleg a tanulói kísérletek során végzett kémiai reakciók voltak. A cseppmódus jelentős koncentrációját Cl-tartalmú folyadékok (pl. savak) párolgásai okozhatták. Ugyanebben a



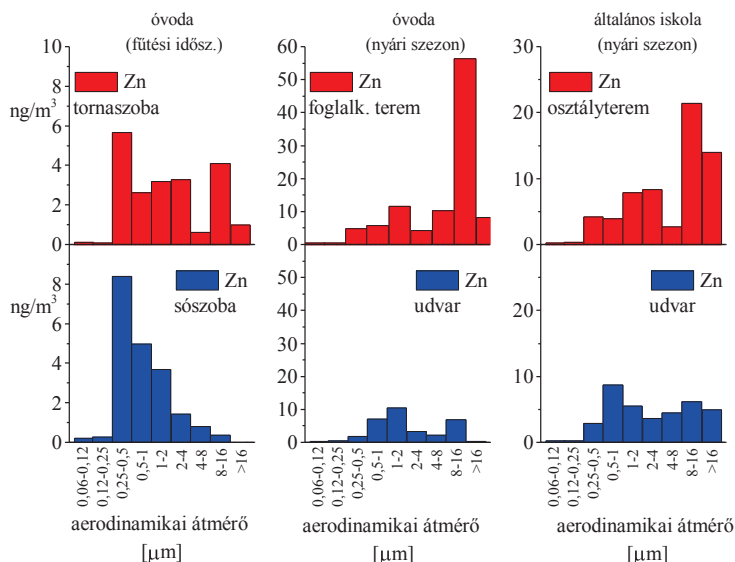
5.11. ábra Cl méreteloszlások az oktatási intézmények termeiben és udvarain.



5.12. ábra V, Zn és Br méreteloszlások a középiskola kémialaboratóriumában.

teremben a Cl-hoz hasonló bimodiális méreteloszlást figyelhetünk meg a V, Zn és Br esetében is (5.12. ábra). Valószínűsíthetően ezek az elemek is a kémiai kísérletekből kerültek a levegőbe fém-klorid formájában. Ezzel magyarázható az, hogyan kerülhettek ezek a fémek a cseppmódusba. A kémia laboratórium durva módusú részecskéi esetében erős korrelációt figyeltem meg a Cl és Na koncentráció ($R^2 = 91$) között, ami itt is közös forrásukat jelzi. Valószínűleg ezek is a nátrium hippoklorit alapú tisztító-/fertőtlenítőszerekből kerülhettek a részecskékre.

Az 5.13-as ábrán tüntettem fel a Zn méreteloszlását. Megfigyelhető, hogy a durva módusú tartományban a Zn koncentrációja jelentősen nagyobb volt a termekben, mint az udvarokon, illetve a tornateremben, mint a sószobában. A tornateremben ez a mozgások okozta reszuszpenzióval magyarázható. A terem-udvar összehasonlításban azonban a reszuszpenzió nem okozhatja a Zn ekkora koncentráció-növekedését, mivel még a kéregeredetű elemeknél is kisebb volt ez a különbség. Ezért a Zn durva módusú maximumát (a reszuszpenzió kivül) főként a fentebb említett beltéri Zn források okozták.



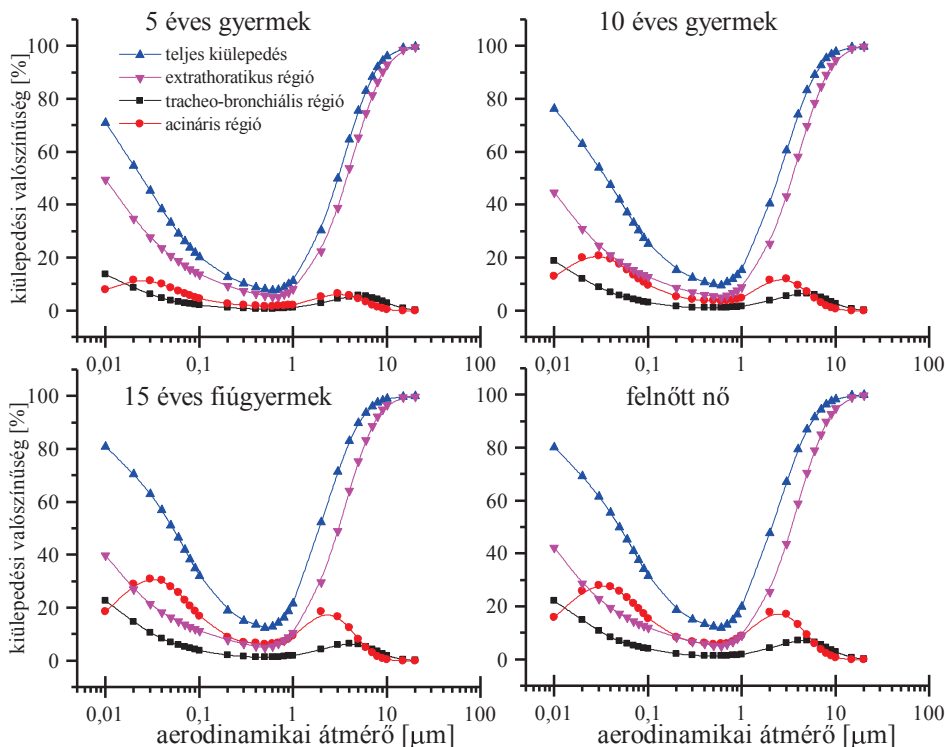
5.13. ábra Zn méreteloszlások az oktatási intézmények termeiben és udvarain.

5.5. A beltéri aeroszol tüdőbeni kiülepedése

Az intézményekben tartózkodó személyek légzőrendszerében történő aeroszolkiülepedés becslésére tüdőmodell számításokat végeztem. A modellszámításokat az eredetileg Koblinger és Hofmann által megalkotott [Koblinger, 1990; Balásházy, 2000; Hegedűs, 2004] és folyamatosan továbbfejlesztett IDEAL, Sztochasztikus Tüdőmodell legújabb (4-es) verziójával [Balásházy, 2007, 2009] készítettem el. A modell alapján a Windows operációs rendszerre írt számítógépes program [Dobos, 2011] a bemenő adatok megadása után Monte Carlo szimulációval sorsolta ki a légzőrendszer számos paraméterét (pl. generációs szám, légutak átmérője és hossza, leányágak átmérője és hossza, elágazási szögek), illetve a belélegzett részecskék útját. A modell a kiülepedési valószínűségek kiszámításánál a részecskék megvalósuló útvonala mentén figyelembe veszi a főbb kiülepedési mechanizmusokat, úgymint impakció (tehetetlenségből eredő kiülepedés), szedimentáció (gravitációs kiülepedés) és a Brown-diffúzió [Koblinger, 1990]. A tüdőmodell figyelembe veszi még a légzőrendszer tisztulási mechanizmusait is. Kiülepedésnek az számít, ha a részecske útvonala érinti a légút falát. A számolásokhoz megadott bemenő adatok anatómiai paraméterekre (pl. légzési térfogat, funkcionális maradék kapacitás, extrathoracic régió térfogata), légzési ciklusokra (pl. ülő tevékenység vagy könnyű fizikai terhelés alatti légzés), illetve az aeroszol részecskékre (pl. méret, sűrűség, mono-, vagy polidiszperz részecskék) vonatkoztak. Az első két adattípusra az ICRP 66 által javasoltakat használtam [ICRP 66, 1994], az előző fejezetben ismertetett méreteloszlások eredményei szolgáltattak bemenő adatként a részecskék méretének megadásánál. Modellszámításaim során kaukázusi típusú nőre és gyermekre (5, 10, 15 éves) vonatkozó referenciaértékeket használtam. Minden esetben 100000 részecske légzőrendszerben történő kiülepedését szimuláltam.

A belélegzett aeroszol részecskék kiülepedésének valószínűsége a légzőrendszer egyes részeiben eltérő, ezért a tüdőmodell három régiót különböztet meg: feji rész (extrathoracic régió), amely tartalmazza az orrot, a szájat, a garatot és a gégét; a légcső-hörgő tájék (tracheobronchiális régió), valamint a tüdő (acináris régió). Az 5.14. ábrán monodiszperz méreteloszlású aeroszol részecskékre számolt kiülepedési valószínűségeket ábrázoltam az aerodinamikai átmérő függvényében. Az ábráról megfigyelhető, hogy az ülő tevékenységet végző 5, 10, 15 éves gyermek valamint felnőtt nő esetében az egyes régiókban a kiülepedési valószínűségek hasonlóak voltak. Minden esetben a 0,4-0,8 μm -es mérettartományban volt a regionális és teljes kiülepedési valószínűségeknek minimuma. Az előző fejezetben láthattuk, hogy a 0,3-1 μm -es intervallumban egyedül a S méreteloszlásában volt jelentős maximum mindhárom intézményben, illetve a Cl, V, Zn és Br elemeknek a

kémia laboratóriumban. Ez az egyezés kedvezőnek mondható, tekintve, hogy a V, Zn és Br egészségre gyakorolt káros hatását kutatások során kimutatták [Offermann, 1992; Stelmann, 1998; Rice, 2001]. Az 5.14-es ábra alapján megállapítható, hogy az orr-garat régióban ülepedik ki a $10\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb részecskék 90-100%-a valamint az $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ -es aerodinamikai átmérőjű részecskék 70-80%-a. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az



5.14. ábra Aeroszol részecskék kiülepedési valószínűsége ülő tevékenységet végző 5, 10 és 15 éves gyermek valamint felnőtt nő légzőrendszerének régióiban.

intézményekben nagy tömegkoncentrációban jelenlevő durva módusú részecskéket az emberi szervezett nagy hatásfokkal kiszűri a belélegzett levegőből. A $0,1\text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű részecskék extrathorátikus depozíciója az 5 éves gyermekek esetében kb. 10 %-al a 10 éves gyermeknél pedig 2-3%-al volt nagyobb, mint a másik két esetben. Ennek oka az, hogy 5-10 éves korban kisebb az extrathorátikus térfogat ($13,3$ és 25 cm^3), mint serdülő (15 éves fiú: 45 cm^3) vagy felnőttkorban (felnőtt nő: 40 cm^3). Tehát a fiatal szervezett a szűkebb orr-garat régió miatt a kisebb részecskéket jobban kiszűri. Ez lehet az oka annak, hogy a légzőrendszer mélyebb régióiba – a tracheobronchiális és acináris tartományba – a részecskéknek már kisebb hányada jut el az 5-10 éves gyermekek esetében, mint a másik két esetben.

A sztochasztikus tudómodellel polidiszperz méreteloszlású részecskék kiülepedési valószínűségeit is szimuláltam a termekben tartózkodó óvodások/tanulók (5, 10 és 15 éves gyerekek), illetve pedagógusok (felnőtt nő) esetére. A beltéri durva módusú aeroszol részecskékben nagy mennyiségben előforduló (földkéreg eredetű elemeket reprezentáló) Si és az ettől jelentősen eltérő (bimodális) méreteloszlást mutató S kiülepedési valószínűségeit szimuláltam a tudómodellel (5.7. táblázat). A kapott adatok alapján kiszámoltam a személyeket ért aeroszoldózisokat is. Ehhez felhasználtam a nyári időszakban a termekre kapott PM_{10} méretfrakciójú Si és S átlagkoncentrációkat valamint a légzési sebességeket. Azért választottam a nyári időszakra vonatkozó PM_{10} adatokat, mert csak ebből az időszakból van méreteloszlás eredményem mindhárom intézményből. A dózisok számolása során figyelembevettem azt, hogy a gyerekek és a tanárok az intézményekben eltöltött idő alatt milyen tevékenységet folytatnak a leggyakrabban. Ilyen megfontolásból az óvoda esetén a dózisokat úgy számoltam, hogy a foglalkozások alatt a gyerekek és a nevelők könnyű fizikai tevékenységet végeztek. Ugyanezt a két iskola esetén úgy vettem figyelembe, hogy a tanulók a 45 perces tanórák alatt ültek (nyugodt légzést folytattak), a pedagógusok pedig járkáltak (könnyű fizikai tevékenységet végeztek). Itt tanórák közötti 15 perces szünetekkel is számoltam úgy, hogy a tanárok és a diákok is könnyű fizikai tevékenységet végeztek (pl. egyik teremből a másikba sétáltak). Az eredményeket az 5.7.-es és 5.8.-as táblázatban tüntettem fel, amiben dőlt értékek mutatják a gyerekeket és a tanárokat egy átlagos tanítási nap (6 óra) alatt ért Si és S dózisokat. Amint az az 5.13 ábra alapján várható volt, a tanulók és a pedagógusok esetében egyaránt az extrathoritikus (vagyis az orr-garat) régióban rakódik le a Si-ot és a S-t tartalmazó részecskék nagy része. A két elem eltérő méreteloszlásából adódóan jelentős különbség figyelhető meg a kiülepedési valószínűségek között az extrathoritikus és az acináris régióban. A Si kiülepedési valószínűsége az orr-garat régióban mindenhol nagyobb volt, mint a S-é: az óvodában és az általános iskolában kb. 2-szer, a középiskolában kb. 1,4-szer. Ennek magyarázata, hogy a Si tömegkoncentrációjának nagy része a durva módusban volt található, míg a S esetében a finom módusban. A középiskolában a kisebb különbség oka, hogy itt a S méreteloszlásában a durva módusban egy széles és nagy intenzitású csúcs volt (5.10. ábra).

5.7. táblázat Si-ot tartalmazó aeroszol részecskék kiülepedésének valószínűsége (%-ban) és dózisa óvodások (5 éves), tanulók (10 és 15 éves) és pedagógusok (felnőtt nő) légzőrendszerében polidiszperz méreteloszlás esetén.

Si		légzés során végzett tevékenység	extrathoritikus		tracheo-bronchialis régió		acináris		tevékenység ideje	*légzési sebesség [m ³ /h]	**teljes dózis [ng/nap]
			kiülepedés [%]	dózis [ng/h]	kiülepedés [%]	dózis [ng/h]	kiülepedés [%]	dózis [ng/h]			
óvoda	óvodás (5 éves)	könnyű fizikai	82	1891	1,4	33	1,1	24	5 óra	0,57	10503
		alvás	75	723	2,8	27	1,3	12	1 óra	0,24	
	óvónő	könnyű fizikai	91	4596	0,8	42	2,1	105	6 óra	1,25	28456
ált. iskola	tanuló (10 éves)	nyugalmi helyzet (ülés)	81	898	2,2	24	2,9	32	6*45 perc	0,38	8903
		könnyű fizikai	93	3007	0,9	29	1,2	39	6*15	1,12	
	tanárnő	könnyű fizikai	93	3374	0,9	31	1,9	68	6 óra	1,25	20840
közép-iskola	tanuló (15 éves fiú)	nyugalmi helyzet (ülés)	77	515	2,9	19	5,6	37	6*45 perc	0,48	5284
		könnyű fizikai	91	1748	1,0	20	2,0	39	6*15 perc	1,38	
	tanárnő	könnyű fizikai	90	1572	1,1	20	2,4	42	6 óra	1,25	9801

*A feltüntetett adatok az [ICRP 66, 1994]-ből származnak.

**Tanítási időre (6 órás időtartamra) vonatkozó dózis.

Az 5.7.-es táblázatban látható dózisadatok egy része a koncentráció adatok alapján nem volt meglepő. Ilyen várható eredmény volt a személyeket ért Si- és S-dózisok eloszlása az intézmények között. A legnagyobb Si dózist az óvodában, a legnagyobb S dózist pedig az általános iskolában tartózkodók kapták a mért tömegkoncentrációknak megfelelően. Azonban érdekes megállapítást tehetünk, ha az intézményekben tartózkodó személyeket ért dózisokat összehasonlítjuk. Az egyes helyszíneken lényeges különbség van a gyereket és a felnőtteket érő aeroszoldózis között. Megfigyelhető, hogy a pedagógusra és a gyermekre eső aeroszoldózis aránya a középiskola, általános iskola, óvoda sorrendben növekszik. Az óvodában, ahol ez az arány a legnagyobb; közel 3-szor nagyobb Si dózis érte az óvónők légzőrendszerét, mint az (5 éves) gyerekekét. Ennek fő részben anatómiai okai vannak, kis részben pedig a tevékenységekkel van összefüggésben. Anatómiai ok, hogy könnyű fizikai terhelés alatt egy felnőtt nő esetében a légzési sebesség 2,2-

5.8. táblázat S-t tartalmazó aeroszol részecskék kiülepedésének valószínűsége (%-ban) és dózisa óvodások (5 éves), tanulók (10 és 15 éves) és pedagógusok (felnőtt nő) légzőrendszerében polidiszperz méreteloszlás esetén.

S		légzés során végzett tevékenység	extrathoritikus		tracheo-bronchialis régió		acináris		tevékenység ideje	*légzési sebesség [m ³ /h]	**teljes dózis [ng/nap]
			kiülepedés [%]	dózis [ng/h]	kiülepedés [%]	dózis [ng/h]	kiülepedés [%]	dózis [ng/h]			
óvoda	óvodás (5 éves)	könnyű fizikai	48	217	0,8	4	1,3	6	5 óra	0,57	1221
		alvás	45	86	1,1	2	1,1	2	1 óra	0,24	
	óvónő	könnyű fizikai	51	503	1,2	12	5,3	52	6 óra	1,25	3404
ált. iskola	tanuló (10 éves)	nyugalmi helyzet (ülés)	37	282	1,3	10	3,5	27	6*45 perc	0,38	3037
		könnyű fizikai	42	946	1,4	32	3,9	88	6*15 perc	1,12	
	tanárnő	könnyű fizikai	42	1071	1,5	38	6,3	158	6 óra	1,25	7599
közép-iskola	tanuló (15 éves fiú)	nyugalmi helyzet (ülés)	56	316	2,0	11	5,5	31	6*45 perc	0,48	3463
		könnyű fizikai	71	1144	1,5	24	4,1	67	6*15 perc	1,38	
	tanárnő	könnyű fizikai	64	933	1,5	22	4,7	68	6 óra	1,25	6140

* A feltüntetett adatok az [ICRP 66, 1994]-ből származnak.

** Tanítási időre (6 órás időtartamra) vonatkozó dózis.

szer, a belélegzési térfogat¹ pedig 4-szer nagyobb, mint az ugyanilyen tevékenységet folytató öt éves gyermek esetében. Ez ugyanis azt jelenti, hogy egy óvónő több aeroszol részecskét lélegez be ugyanannyi idő alatt. A gyerekek légzőrendszerét érő dózis másrészt azért adódott kevesebbnek, mert itt a – valóságnak megfelelően – napi 6 órás tevékenységből 1 órát alvásnak számoltam. Ennél a terhelésnél pedig még kisebb a légzés sebessége és a belélegzési térfogat (174 cm³). Az általános iskola esetében 2,3-szor a középiskola esetében pedig 1,9-szer nagyobb Si dózist kaptak a pedagógusok, mint a tanulók. Ebben a két esetben már kisebb a tanár és a diák légzőrendszere közötti különbség, ami látható a kiülepedési valószínűségi adatokból is. A tanulókat ért kisebb aeroszoldózis már inkább annak köszönhető, hogy a tanórák ideje alatt ők nyugodt légzést végeztek. Ennek köszönhetően jóval kevesebb aeroszol részecskét lélegeztek be. Megfigyelhető, hogy mindhárom intézményben a pedagógus-gyerek

¹ A belélegzési térfogat könnyű fizikai tevékenységet végző felnőtt nő esetén 992 cm³, 5 éves gyermek esetén 244 cm³ [ICRP 66, 1994].

dóziskülönbség legnagyobb mértékben az extrathoritikus régiót érintette. A személyeket ért napi dózisok összehasonlítása szempontjából a S esetben is hasonló megállapításokat tehetünk, mint a Si-nál. A Si-hoz képest azonban különbség, hogy a S esetben a pedagógus-gyerek dóziskülönbség az acináris régióban markánsabb volt. Például az óvodában tartózkodó óvónők acináris régióját kb. 9-szer nagyobb kén dózis érte, mint az ugyanolyan tevékenységet folytató gyerekekét. Figyelembe véve a tüdőmodellel kapott eredményeket megállapítható az is, hogy a S-hez hasonlóan a kémiaateremben előforduló finom frakciós Zn, Cu, Sn és Pb – emberi szervezetre káros hatású fémek – bizonyos mennyiségben bejuthatnak a tüdőbe.

Összességében elmondható, hogy azokban az oktatási intézményekben ahol az aeroszol koncentráció több volt, nagyobb volt a belélegzett aeroszol mennyisége is. Ez a terhelés a pedagógusok esetében a tüdőmodell eredménye alapján fokozottabb volt, ráadásul, ők nyugdíjba vonulásukig ebben a környezetben vannak napi 6-8 órát. Figyelembe véve, hogy az oktatási intézmények levegőjében az aeroszol tömegkoncentrációja többszöröse volt kültéri koncentrációnak és a WHO által javasolt határértékeknek, hosszú távon jelenthet egészségügyi kockázatot. Kimutatták továbbá, hogy zsúfolt iskolai környezetben a durva frakciós aeroszolra baktériumok rakódhatnak, komoly egészségi problémákat okozva, úgymint: fertőzések, allergiák vagy légzőrendszeri irritációk [Smejde, 2001; Fox, 2005].

6. fejezet

BELTÉRI AEROSZOL VIZSGÁLATA MUNKAHELYI KÖRNYEZETBEN

Számos tanulmányban kimutatták, hogy az aeroszol részecskéknek egészségre káros hatásai vannak [Jones, 1999; Koenig, 2005; Horak, 2007]. Az aeroszol toxikusságát vizsgáló kutatásokban megállapították, hogy általában a kisebb méretfrakciójú ($<PM_{10}$) részecskék hordozzák a legnagyobb kockázatot, ugyanis ezek könnyen belélegezhetőek és olyan vegyi anyagok széles skáláját tartalmazhatják, amelyeknek nagy a szabadgyök gerjesztő képessége [Laden, 2000; deKok, 2006]. Ráadásul a kisebb részecskék összességében nagyobb felülettel rendelkeznek, így nagyobb mennyiségű toxikus anyagot képesek a mélyebb légutakba szállítani [Ormstad, 2000]. Munkahelyi környezetben nem ritkák az ilyen finom és ultra-finom modulusú antropogén eredetű részecskék (pl.: olvasztók, forrasztók, hegesztők használata során) [Lee, 1973; Wake, 2002; Buonanno, 2011].

Ismert, hogy elektronikai eszközöket gyártó üzemekben dolgozók fokozottabb fémdózisnak vannak kitéve [LaDou, 2006]. Ez azért lehet veszélyes, mert a fémtartalmú füstök és porok belélegzése számos légzőrendszeri megbetegedést okozhat (pl. fémfüst láz), sőt a nők esetében a terhesség idején megakadályozhatja a magzat fejlődését [Offermann, 1992; Quansah, 2009]. Ugyanezek a kutatások arra is rámutattak, hogy már az apák fém-aeroszol terhelése is megnövelheti születendő gyermekük koraszületésének kockázatát. Mindezek a tényezők felhívják a figyelmet a fémtartalmú aeroszol vizsgálatának fontosságára olyan környezetben, ahol a dolgozók huzamosabb ideig zárt helyen dolgoznak.

A következőkben részletezett kutatás során célom volt egy olyan munkahely aeroszoljainak részletes vizsgálata, ahol különböző elektronikai áramkörök gyártása, tesztelése és forrasztása zajlott. Ezen a munkahelyen főképpen hullámforrasztással rögzítették a különböző komponenseket a nyomtatott áramkörök felületére. A módszer neve abból ered, hogy a forrasztáshoz egy kádban levő folyékony fémötvözet hullámzását használják [Mitzner, 2007]. Az olvadék összetétele az olvasztó típusától függött: az ólmos forrasztóban Sn-Pb ötvözetet, míg az ólommentes forrasztóban Sn-Ag-Cu-Sb ötvözetet használnak [Puttlitz, 2005]. Az olvadékok ónt tartalmaztak a legnagyobb mennyiségben, amelynek levegőbe kerülése kritikus lehet. Munkásoknál megfigyeltek ugyanis óngyártásból és forrasztásból származó ón-oxid expozíció következtében fellépő egészségkárosodást [Schwarz, 2009]. Ráadásul ez a káros hatás a dolgozók családját is érintheti, ha a fém részecskék

a ruhájukra tapadva az otthonukba kerülnek [Howe, 2005]. Mivel az igen toxikus ólom is a forrasztáshoz használt olvadék egyik ötvözőeleme, ezért a munkásokat érő ólomexpozíció ismerete különösen fontos lehet. Az ólom a szervezetbe jutva negatív hatással van az idegrendszer, az érrendszer és a vese működésére [Chang, 1996; Golub, 2006], hosszú távú expozíciója pedig nephropathiát és kólikaszerű hasi fájdalmat okozhat [Aral, 2010]. Több cikk foglalkozott már az ólmot tartalmazó kültéri aeroszol környezeti hatásával, azonban csak kevés fókuszált a munkahelyeken jelen levő ólomra (pl. [Lilis, 1977]). Tudomásom szerint ez az első tanulmány Magyarországon, amely hullámforrasztásból származó aeroszol kémiai analízisével és méreteloszlásával foglalkozik.

6.1. Munkahelyi aeroszol mintavétele és analízise

Két 48 órás mintavételi kampányt folytattunk a fent említett munkahelyen: az egyiket 2008 októberében a másikat 2009 májusában. Az aeroszol mintákat egy olyan munkacsarnokban gyűjtöttük, ahol megközelítőleg 100 ember dolgozott egy időben. Amint fentebb is említettem, ebben az üzemben nyomtatott áramkörök gyártása, tesztelése és forrasztása zajlott. A mikroelektronikai áramkörök védelme és tisztasága érdekében nem volt közvetlen nyílászáró a munkacsarnok és a külső környezet között, ezért csak légbefúvókon keresztül, megszűrve jutatták be a kültéri levegőt. A két mintavételi időszak munkakörülményei abban különböztek egymástól, hogy az első kampány során (2008-ban) 3 műszakban folyt a munka, míg a második kampány során csak két műszakban. Ráadásul 2009-re több ólmos forrasztót leállítottak, vagy lecserélték ólommentes forrasztóra.

A gyűjtéshez kétféle mintavevőt használtunk: Nuclepore típusú kétfokozatú mintavevőket és egy 10 fokozatú PIXE International kaszkád impaktort. Az első kampány során csak egy ólommentes hullámforrasztó mellett volt mintavétel, míg a második során az ólommentes hullámforrasztón kívül mintát gyűjtöttünk még egy ólmos hullámforrasztónál, egy légbefúvó alatt és az úgynevezett veszélyes-anyag raktárnál. A mintavevők szívósebessége 250-300 l/h volt és a mintavevő fejek kb. 1,5 m magasan voltak elhelyezve a talapzattól. A kaszkád impaktor mindkét kampány során az ólommentes forrasztó mellett gyűjtött aeroszolt. Mivel az üzem területén nem volt lehetőség kültéri mintavételre, ezért a beltéri mérésekkel párhuzamos kültéri méréseket a –városi háttérterületnek számító – ATOMKI udvarán végeztük, ami az üzemtől 4 km-re volt. Az aeroszol tömegkoncentrációkat gravimetrikusan mértük meg. A minták „bulk” analízise, itt is a már említett PIXE módszerrel történt. Az impaktorról gyűjtött mintákon pedig egyediszemcse-analízist is végeztünk az ATOMKI-ban található ion-

mikroszondával. További morfológiai vizsgálatokat végeztünk az olvasztóknál gyűjtött mintákon a Debreceni Egyetem Szilárdtestfizikai Tanszékén található, HITACHI S-4300 CFE-típusú pásztázó elektronmikroszkóppal.

6.2. Az üzemcsarnokban előforduló aeroszol részecskék forrásai

A kampányok során mért durva és finom modulusú aeroszol tömeg- és elemkoncentrációját a 6.1. és az 6.2.-es táblázatban mutatom be. A táblázatok koncentráció értékei alapján elmondható, hogy a munkahely levegője viszonylag tiszta volt. Mind a durva, mind a finom frakciós PM koncentráció messze az ajánlott egészségügyi határértékek alatt volt (a külső levegőre vonatkoztatott 24 órás határérték PM_{2,5}-re: 25 µg/m³, PM₁₀-re: 50 µg/m³). Az adatok alapján megállapítható, hogy a 2008-as kampány során nagyobb volt a kültéri PM koncentráció, mint a 2009-es mintavételkor. Ez a különbség azzal magyarázható, hogy 2009 májusában, amikor már vége a fűtési időszaknak,

6.1. táblázat Tömeg- és elemkoncentrációk az üzemcsarnokban és az ATOMKI-ben gyűjtött durva méretfrakciójú mintákon.

	PM _{>2,5}													
	2008. 10.06.-10.				2009. 05. 27.-29.									
	külső környezet ATOMKI	ólommentes hullám-forrasztó	ólommentes hullám-forrasztó	ólmos hullám-forrasztó	veszélyes anyag raktár	légbefúvó	külső környezet ATOMKI							
Tömeg-koncentráció	13,7 µg/m ³	9,9 µg/m ³	5,6 µg/m ³	4,3 µg/m ³	4,9 µg/m ³	5,2 µg/m ³	9,3 µg/m ³							
Elemek	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba
	[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]	
Al	596	8	118	3	133	5	122	5	110	4	99	4	277	6
Si	1151	5	136	2	173	2	139	2	90	2	80	2	685	3
P	20	2	5	1	8	1	10	1	11	1	7	1	8	1
S	152	2	111	1	37	1	36	1	22	1	18	1	74	1
Cl	42	2	37	1	83	1	79	1	32	1	35	1	63	1
K	202	2	79	2	45	1	43	1	18	1	17	1	108	1
Ca	700	3	95	2	102	1	79	1	33	1	29	1	245	2
Ti	29	1	6	0,4	8	0,4	6	0,4	2	0,3	3	0,3	18	1
Mn	11	1	2	0,3	2	0,3	1	0,3	1	0,2	1	0,2	5	1
Fe	655	5	181	1	187	2	174	2	138	1	188	2	222	2
Cu	35	2	9	0,5	10	1	3	0,3	3	0,3	3	0,3	9	1
Zn	17	2	14	1	12	1	10	1	5	0,5	4	0,4	3	1
Br	<DL	-	6	1	13	2	4	1	2	1	1	1	<DL	-
Ag	<DL	-	22	1	17	2	20	2	15	2	17	2	<DL	-
Sn	<DL	-	412	4	98	5	88	5	86	3	24	2	<DL	-
Sb	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-	<DL	-
Pb	7	3	34	2	3	1	23	2	45,7	2,3	4	1	2	1

kisebb az aeroszol koncentráció, ráadásul ez utóbbi mintavételnél esős volt az időjárás, ami az aeroszol kimosódását okozhatta a légkörben. A munkahelyen belüli PM koncentráció is a 2009-es mintavételkor volt kisebb, azonban ez a beltéri koncentrációcsökkenés nem volt arányos a kültéri koncentrációcsökkenéssel. Ennek egyfelől az lehet a magyarázata, hogy 2009-ben kívülről kevesebb részecske tudott beszűrődni, másrészt pedig ebben az időszakban csak két műszakban folyt a munka. Ez utóbbi különbség okozhatta a beltéri aeroszolkoncentráció csökkenését, mivel 2008-ban a nap 24 órájában működ(het)tek a beltéri emisszió források, míg 2009-ben a kimaradt műszak alatt a nagyméretű részecskéknek volt ideje kiüledni.

Az a tény, hogy tipikusan földkéreg eredetű elemeket (pl. Si, Al, Ca, és Ti) is ki lehetett mutatni a beltéri mintavételi helyeken arra utal, hogy a légbefúvók szűrése ellenére kültéri eredetű aeroszol is bejutott a munkacsarnokba. A légbefúvó alatt mért kéreg eredetű elemek beltér/kültér

6.2. táblázat Tömeg-és elemkoncentrációk az üzemcsarnokban és az ATOMKI-ben gyűjtött finom méretfrakciójú mintákon.

	PM _{2,5}													
	2008. 10.06.-10.				2009. 05. 27.-29.									
	külső környezet ATOMKI		ólommentes hullám-forrasztó		ólommentes hullám-forrasztó		ólmos hullám-forrasztó		veszélyes anyag raktár		légbefúvó		külső környezet ATOMKI	
Tömeg-koncentráció	11,4 µg/m ³		8,3 µg/m ³		4,2 µg/m ³		4,6 µg/m ³		5,1 µg/m ³		5,1 µg/m ³		7,5 µg/m ³	
Elemek	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba	konc.	hiba
	[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]		[ng/m ³]	
Al	336	6	74	2	65	3	69	3	61	3	59	3	194	5
Si	203	3	40	2	46	2	44	2	38	2	32	2	270	3
P	<DL	-	<DL	-	3	1	3	1	4	1	4	1	<DL	-
S	538	2	274	1	263	1	282	1	268	1	287	1	466	2
Cl	28	1	13	1	4	1	6	1	2	1	1	1	2	1
K	261	2	128	1	18	1	19	1	18	1	18	1	59	1
Ca	110	2	22	1	14	1	15	1	12	1	9	1	72	1
Ti	6	1	1	0,3	<DL	-	1	0,3	1	0	1	0,3	8	1
Mn	8	1	3	0,3	1	0,2	1	0,2	1	0	1	0,2	2	1
Fe	354	3	95	1	110	1	125	1	106	1	97	1	112	2
Cu	16	1	18	1	3	0,3	3	0,3	3	0,3	2	0,3	8	1
Zn	38	2	16	1	11	1	10	1	8	1	6	1	5	1
Br	<DL	-	13	1	8	1	7	1	3	1	4	1	<DL	-
Ag	<DL	-	15	1	10	1	9	1	8	1	8	1	<DL	-
Sn	<DL	-	86	6	20	2	23	2	22	2	13	2	<DL	-
Sb	<DL	-	<DL	-	5	2	6	3	6	2	5	2	<DL	-
Pb	30	4	34	2	2	1	4	1	4	1	3	1	2	1

koncentráció aránya a finom és a durva frakcióban megegyezett (0,12 volt mind a finom, mind a durva frakciós Si-ra és Ca-ra). Ez annak lehet a következménye, hogy a légbefúvó ugyanolyan hatékonysággal szűrte meg a finom és a durva méretfrakciójú aeroszolt. Több elem esetében, úgy mint a P, S, Cl, K, Mn, Fe, Cu, Zn, és Pb, azt tapasztaltam, hogy nagyobb volt ez a beltér/kültér koncentráció arány. Ez azt sejteti, hogy ezeknek az elemeknek beltéri forrásaik lehettek.

6.2.1. Hullámforrasztók aeroszolemissziójára utaló elemösszetételek

A PIXE módszerrel vizsgált elemek közül az Sn, Ag, Br, és Sb csak a beltéri környezetben volt kimutatható. Ráadásul ezek az elemek az ólomhoz és a rézhez hasonlóan nagyobb koncentrációban voltak jelen a hullámforrasztóknál, mint a légbefúvó alatt. Mivel az Sn, Ag, Pb, Cu és Sb a hullámforrasztókban használt olvadékok alkotóelemei voltak, a tapasztalt koncentrációnövekedés a forrasztók emissziójának volt a következménye. Ezt bizonyítja az is, hogy a 2008-as ólommentes forrasztó melletti mintákon az Ag/Sn arány ($=0,05$) megegyezett az olvadék Ag/Sn arányával. A 2008-as mintavételkor a munkahely által rendelkezésemre bocsátott ólommentes olvadék elemösszetétele tömegszázalékban a következő volt: 96,6% (Sn), 2,9% (Ag), 0,4% (Cu) és 0,01 % (Sb). Ugyanez az ólmos forrasztóra: 62,8 % (Sn), 37,0% (Pb), 0,02% (Sb), 0,1 % (Ag), és $<0,001\%$ (Cu).

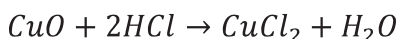
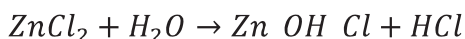
Nem várt eredmény volt, hogy a veszélyes-anyag raktárnál magas Sn és Pb koncentráció értékeket mértem. A durva frakciós Pb koncentrációja ráadásul itt kétszer nagyobb volt mint az ólmos forrasztónál. A jelenségre magyarázatot ad az, hogy a veszélyes anyagraktárnál vett durva frakciós minták Pb/Sn elemaránya (0.53) megegyezett az ólmos forrasztó olvadékának Pb/Sn elemarányával. Nagy valószínűséggel a magas Pb és Sn koncentráció egy, a raktárhoz közeli másik ólmos hullámforrasztóból származott.

Meglepő eredmény volt az is, hogy 2008-ban az ólommentes forrasztó mellett több volt az ólomkoncentráció, mint 2009-ben az ólmos forrasztónál. Ez egyrészt azzal indokolható, hogy 2008-ban az üzemcsarnokban több ólmos forrasztó működött, amelyek nagy részét 2009-re ólommentesre cseréltek, másrészt a 2008-ban mért koncentrációkat növelhette az is, hogy ekkor a három műszak miatt 24 órán keresztül működtek a forrasztók.

Fontos megemlíteni, hogy az egészségre gyakorolt hatás szempontjából kritikus ólom egyik évben sem lépte túl az OSHA (Occupational Safety and Health Administration) ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8 órás átlag)) vagy a WHO által ajánlott egészségügyi határértékeket ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ éves átlag).

6.2.2. A nyomtatott áramkörök fluxálására utaló elemösszetételek

A táblázatok értékei alapján láthatjuk, hogy az olvasztóknál gyűjtött mintákon nem csak az olvadékok alkotóelmei voltak nagyobb koncentrációban, hanem a Zn, S, K, Cl, P, Br és a kéreg eredetű elemek is dúsultabban voltak jelen. Ennek egyik oka az lehetett, hogy az olvasztók környékén több volt a levegőt felkavaró emberi tevékenység, ami a kívülről beszűrődött részecskék reszuszpendációját fokozhatta. Azonban az a tény, hogy a kéreg eredetű elemek beltér/kültér aránya ($C_Z^{PM_x}$) egyik helyszínen sem volt 1-nél nagyobb, míg a forrasztók mellett a Zn, Cl és P-nál ugyanez az arány 1-nél több volt, az utóbbi elemek beltéri emissziójára utal. (Például a Zn-re és a Cl-ra az ólmos hullámforrasztónál: $C_{Zn}^{PM_{2.5-10}} = 3.09$, $C_{Zn}^{PM_{2.5}} = 1.86$, $C_{Cl}^{PM_{2.5-10}} = 1.24$, $C_{Cl}^{PM_{2.5}} = 2.24$). A Zn és a Cl legvalószínűbb forrása a forrasztóknál általánosan használt $ZnCl_2$ tartalmú fluxáló szer lehetett [Judd, 1999]. A hullámforrasztó berendezéseknek ugyanis része egy úgynevezett fluxáló zóna, ahol a nyomtatott áramkörök fém komponenseinek felületéről a fém-oxidokat távolítják el. Ez gyakran úgy történik, hogy a folyékony fluxáló anyagot ebben a zónában spray-vel a fém komponensek felületére fűjják. A fluxáló szerek – fémoxidokat eltávolító – aktív összetevői gyakran savakat, halogenideket, vagy ezek kombinációit tartalmazzák (pl. sósav, hidrobromid sav, foszforsav) [Minges, 1989], ami megmagyarázza az olvasztóknál tapasztalt P és Br koncentráció növekedését is. A $ZnCl_2$ alapú fluxáló szerek és fémoxidok közti kémiai reakciók komplexek, amelyet egyszerűsítve a rézoxid esetére így írhatunk le [Humpston, 2004]:



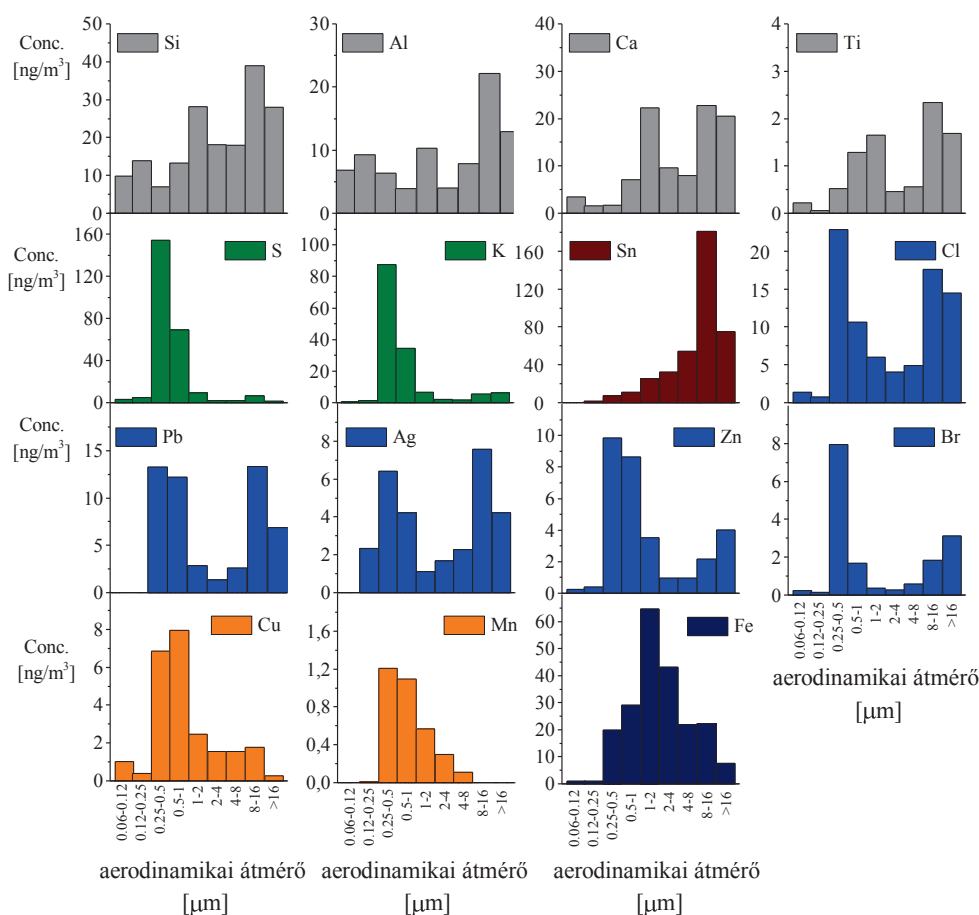
Az aktivátorokon kívül egy hagyományos fluxáló szer egyéb összetevőket is tartalmaz, amelyek megóvják a fém felületeket a későbbi újra-oxidációtól. Ezek általában olyan vegyszerek keverékei (például alkoholok, olajok, észterek), amelyek nem detektálhatók az általam használt PIXE technikával, azonban a tömegkoncentráció értékeket az olvasztók környékén szignifikánsan növelhették (lásd. 6.1. és 6.2. táblázatok).

6.3. Az üzemcsarnok aeroszoljainak méreteloszlása

A 2008-as és a 2009-es mintavételek során az ólommentes forrasztó mellett gyűjtött minták méreteloszlása hasonló tendenciát mutatott, ezért itt csak az egyiket, a 2008-as eredményeket mutatom be a 6.1. ábrán. A kémiai elemek méreteloszlásainak hasonlósága alapján 5 csoportot tudtam

megkülönböztetni. Az első csoportba az Al-t, Si-t, Ca-t, és a Ti-t soroltam, amelyek méreteloszlásában két domináns csúcs látható az 1-2 μm és a 8-16 μm -es mérettartományban (a 6.1. ábrán szürke színnel jelzett). Ez az eredmény hasonló volt az oktatási intézményekben és a Debrecen levegőjében korábban mért kéreg eredetű elemek méreteloszlásához [Kertész, 2009], azzal a különbséggel, hogy itt jóval kisebb koncentrációértékeket kaptam.

A második csoportba sorolt K és S méreteloszlása is megegyezett ugyanezen elemek Debrecen levegőjében tapasztalt méreteloszlásával, azaz a 0,25-0,5 μm -es tartományban volt egy szignifikáns csúcs. A kálium főképpen a Debrecen környéki biomasz égetésből, míg a S szulfátok formájában a környékbeli ipari-, illetve közlekedési forrásokból a légbefúvón keresztül juthatott az üzemcsarnokba.



6.1. ábra Néhány elem méreteloszlása az ólommentes forrasztó mellett, a 2008 októberében gyűjtött mintákon.

A harmadik csoportba sorolt ón méreteloszlásából látható, hogy a forrasztóból származó részecskék széles mérettartományban fordultak elő az üzemben. Az ón koncentrációja az aerodinamikai átmérő növekedésével együtt nőtt, és a 8-16 μm -es tartományban egy szignifikáns maximumot mutatott. Ez azt jelenti, hogy a forrasztóból származó részecskék nagy része az egészségügyi szempontból kisebb kockázatot jelentő durva részecskék tartományában fordult elő az üzemben. Arra kérdésre, hogy milyen mechanizmusok következményeként lett ilyen az Sn méreteloszlása, a következő fejezetben tárgyalt morfológiai vizsgálatok alapján lehet válaszolni.

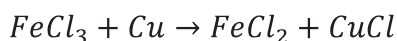
A következő csoport elemei (Cl, Pb, Ag, Zn, Br Cu és Mn) az előző fejezetben megállapított fluxálási és forrasztási folyamatok emissziójához kapcsolhatók. A felsorolt elemek közül a Cl, Pb, Ag, Zn és Br bimodális méreteloszlással rendelkezett, ami az elemek többféle forrására utal. A szubmikrométeres tartománybeli maximum az elemek magas hőmérsékletű forrásáról árulkodik. Megfigyelhető, hogy a Br kivételével az említett elemek méreteloszlása a finom móduszban széles csúccsal rendelkezett (0,25-1 μm). A széles csúcs 0,25-0,5 μm -es tartománya kondenzációs folyamatokra, míg a 0,5-1 μm -es (cseppmódusú) tartomány folyadékcseppek keletkezésére utal. Az említett elemek közül a Cl, Zn, Br és Mn esetén a tömeg nagy része a szubmikrométeres tartományba esett, ami azt jelenti, hogy fő forrásuk gáz-részecske átalakulási folyamatok voltak. Ezek az elemek minden bizonnyal a forrasztóban előforduló magas hőmérsékletű folyamatok következtében kerültek az üzemesarnok levegőjébe. A Zn és a Cl esetében a cseppmódusbeli csúcs (0,5-0,1 μm) a ZnCl_2 tartalmú fluxáló szer párolgásából, illetve spray-ezéséből származhatott. A Cu, Ag, Mn és Pb esetében a cseppmódusz magyarázható a fluxálás során feloldott fémoxidok párolgásával és kondenzációjával, másrészt a ZnCl_2 tartalmú cseppek és az olvadékokból származó fémgőzök reakciójával. Mivel az Ag és az Pb is alkotója a forrasztók olvadékának, ezért a két elem a 8-16 μm -es tartományban mutatott koncentráció maximuma az Sn-hoz hasonlóan az forrasztók emissziójával magyarázható.

Az ötödik csoportba sorolt vas trimodális méreteloszlása teljesen elkülönül az előbbi csoportoktól. Mivel a vas megtalálható a kéregben is, ezért az 1-2 μm -es és a 8-16 μm -es mérettartományban mutatott koncentráció maximum egy része a többi kéreg eredetű elemhez hasonlóan a külső részecskék beszűrődésével magyarázható. Azonban a finom frakciós maximum (0,5-1 μm) és a közepes méretű részecskék tartományban (1-2 μm) mutatott szignifikáns csúcs a vas beltéri forrásaira utal.

6.4. Egyediszemcse-analízis proton-mikroszondával és pásztázó elektron-mikroszkóppal

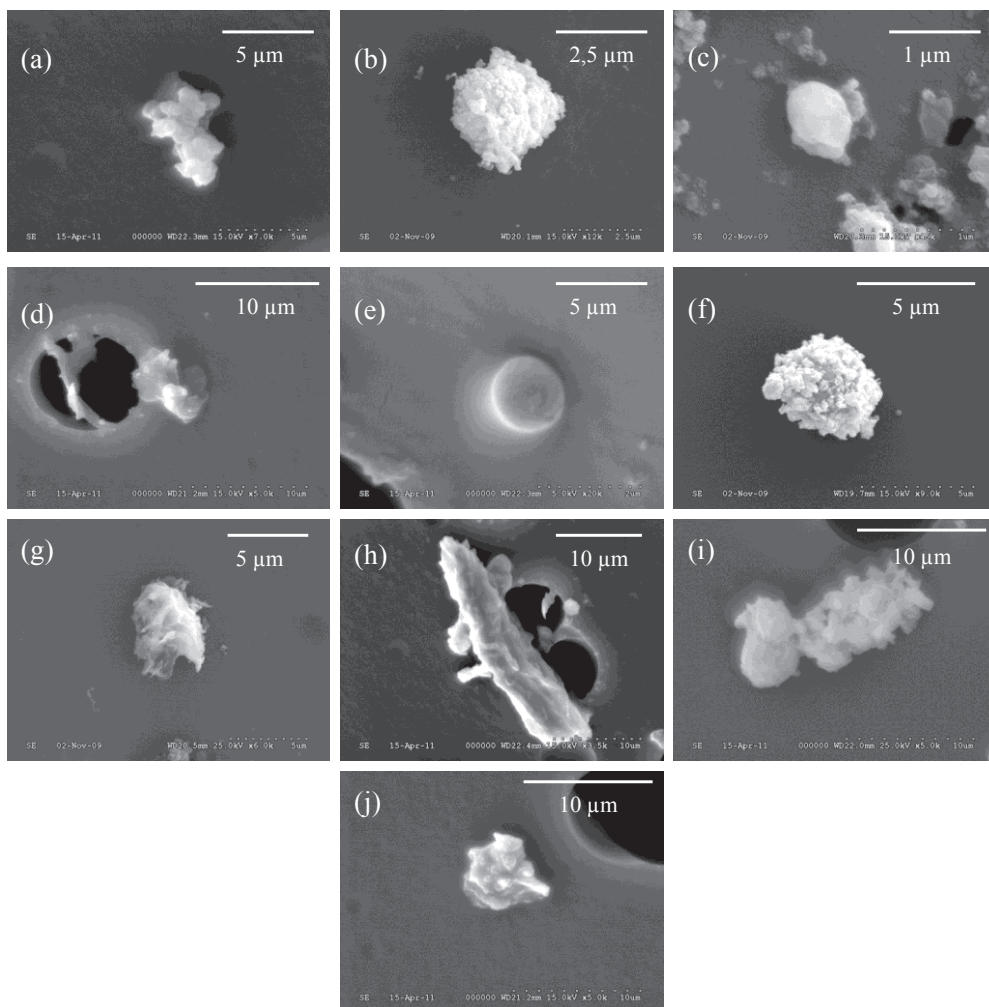
Egyediszemcse-analízist végeztünk a 2008-ban kaszkád-impaktorrall gyűjtött mintákon a 0,25-20 µm-es mérettartományba tarozó részecskéken. Az analízis során kb. 200 aeroszol részecske elemkoncentrációját határoztam meg. Annak érdekében, hogy pontosabb információt kapjak a részecskék eredetéről megvizsgáltam az elemek közti korrelációt is. A részecskék morfológiai vizsgálatát – a hullámforrasztóknál gyűjtött durva frakciós mintákon – pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük el.

A „bulk” analízis során kimutatott magas vaskoncentráció alapján nem volt meglepő, hogy a vizsgált részecskék nagy része vasban gazdag volt. A korrelációvizsgálatok kimutatták, hogy a 0,25-2 µm-es és a 8-16 µm-es mérettartomány részecskéiben a vas és a klór között erős korreláció van ($r = 0,87$, $p < 0,001$). Az elektronmikroszkópos felvételeken ezek Fe-Cl összetételű, kis méretű részecskék agglomerátumai voltak (6.2.a ábra). Mivel a mintavételek során – üzleti titok miatt – az áramköri panelek gyártásának forrasztás előtti és utáni folyamatába nem volt módomban betekinteni, a Fe-Cl összetételű részecskék forrására csak következtetni tudok. A Fe-Cl részecskék egyik valószínű forrása a nyomtatott áramkörök gyártása során használt FeCl_3 -ot [Coombs, 2008] is tartalmazó maratószerke emissziója lehetett. Ezeket a maratószerkeket, főképpen a panelek gyártásának kezdetén, a feleslegessé vált réz lemaratásánál szokták használni a következő reakció szerint [Khandpur, 2005]:



Az ion-mikroszonda és SEM analízis során az 1-4 µm-es mérettartományban nagy számban találtam Fe-O tartalmú részecskéket (6.2.b. ábra). Ezzel az eredménnyel egyértelművé vált, hogy a vas 1-2 µm-es mérettartományban (6.1.f. ábra) tapasztalt magas koncentrációját kisebb mértékben a Fe-Cl és a nagyobb mértékben vas-oxid tartalmú részecskék okozták. Az utóbbi részecskéknek egy része származhatott kültéri és beltéri forrásból egyaránt, azonban beltéri forrásait a gyártási folyamat ismerete nélkül nem tudom megnevezni.

Az 1µm-nél kisebb részecskék esetében a Zn és további fémek, mint az Pb, Sn, Mn, és Cu erős korrelációt mutatott a klórral ($r=0,91, 0,64, 0,76, 0,84$, minden esetben a $p<0.01$). A Zn-Cl, a fluxáló szer ZnCl_2 emissziójával magyarázható, míg a fém-klór korreláció a fluxálásból származó klór és fémtartalmú részecskék reakciójával. Erre utal az 6.2.c ábrán látható Pb-Cu-Cl



6.2. ábra Az üzemcsarnokban előforduló néhány aeroszol típus pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvétele. (a) Fe-Cl tartalmú agglomerátum; (b) vasoxid részecske; (c) Pb-Cu-Cl részecske; (d) Zn-ben gazdag részecske; (e) szferoid formájú Sn részecske; (f) Sn részecske szubrészecskékkal a felületén; (g) irreguláris morfológiájú Sn-részecske; (h) Sn-Ag részecske; (i) Sn-Pb agglomerátum (j) Fe-Cl-ban gazdag részecske Na-mal.

részecske morfológiája is, amelynek bal oldala megközelítőleg gömb (szferoid) alakú, jobb oldalán pedig jól meghatározott élek vannak. A szferoid alak arra utal, hogy a részecske eredetileg a magas hőmérsékletű olvadékból származhatott. A durva frakcióban a Zn-ben gazdag részecskék gyakran tartalmaztak klórt és brómot is. Többnyire ezekhez a részecskékhez kéreg eredetű elemeket tartalmazó részecskék is tapadtak (6.2. d.).

Az egyediszemcse-analízissel vizsgált mintákon minden mérettartományban gyakoriak voltak az Sn-ban gazdag részecskék is.

Morfológiájuk alapján ezek nagy változatosságot mutattak. Egyes részecskéknek szferoid alakjuk volt (6.1.e. ábra), amelyek a hullámforrasztó magas hőmérsékletű olvadékából kerülhettek a levegőbe. Az ilyen részecskék felületén több esetben SnO_2 és egyéb szerves eredetű szub részecskék is megtalálhatók voltak (6.1.f. ábra). Ezenfelül az olvadékokból származó Sn-ban és egyéb fémötvözőkben gazdag részecskék előfordultak irreguláris (szabálytalan)-, megnyúlt-, és agglomerátum formában is (6.2.g.-i. ábra). Ezek a viszonylag nagyméretű részecskék az olvadék hullámzása és csapódása során kerülhettek az üzem levegőjébe.

Erős korrelációt találtam a Na és Cl között a $2\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb aerodinamikai átmérővel rendelkező részecskékben. Ez a részecsketípus a $8\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb mérettartományban volt a leggyakoribb, amelyek nátrium tartalmú tisztítószerkekből (pl. a Magyarországon gyakran használt nátrium-hipokloritból) származhattak. A klór méreteloszlásának durva frakciós maximumát tehát a FeCl_2 és a tisztítószerkekből klór tartalma okozta. Egyes vasban és klórban gazdag részecskék Na-ot is tartalmaztak, ami a két részecsketípus összetapadásával magyarázható (6.2. j. ábra).

Amint az a méreteloszlás eredményei alapján várható volt, a $0,25\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ -es tartományban gyakoriak voltak a K-ban és S-ben gazdag részecskék. A korrelációvizsgálat erős kapcsolatot mutatott ki a két elem között ($r = 0,965$; $p < 0,01$), ami közös eredetre utal. Mivel a finom frakcióban mind a kálium mind a kén esetében alacsonyabb volt a beltéri koncentráció, mint a kültéri ezért a két elem a külső környezetből kerülhetett be az üzemcsarnokba. Ráadásul – amint azt fentebb említettem – a két elem méreteloszlása hasonló volt ahhoz, amit Debrecen levegőjében korábban is tapasztaltunk. A káliumot és ként együttesen tartalmazó részecskék egyik valószínű forrása a mezőgazdasági munkák során használt K_2SO_4 tartalmú műtrágyázás vagy a biomassza égetés (pl. őszi tarlóégetés) lehetett [Angyal, 2011].

7. fejezet

ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori értekezésemben az MTA Atommagkutató Intézetének Ionnyaláb-fizikai osztályán 2007 és 2012 között kül- és beltéri aeroszolok kutatása terén elért eredményeimet mutattam be. Munkám során hosszú távú transzportból, oktatási intézményekből és munkahelyi környezetből származó aeroszol jellemzésére és forrásainak meghatározására fókuszáltam. A dolgozatomban bemutatott eredményeimet 4 fő irányvonal szerint csoportosítva összegzem:

I. Fejlesztések az MTA ATOMKI pásztázó-ionmikroszondáján

Az ATOMKI pásztázó-ionmikroszondáján végrehajtott fejlesztésnek köszönhetően lehetővé vált, hogy rutinszerűen meghatározzuk egyedi aeroszol részecskék elemi összetételét a teljes rendszámtartományra, nyomelem szinten is. Az új rendszer egyik első alkalmazása során megállapítottuk, hogy könnyűelemes mikroanalízisre a durva méretfrakciójú részecskék esetében a vékony polimer fóliák, a szubmikronos részecskék esetében az alumínium fólia a legalkalmasabb mintahordozó.

II. Szaharai eredetű aeroszol részecskék vizsgálata

Ebben a munkában egy háttérterületen, Hortobágy-Nagyivánon, egy szaharai epizód során gyűjtött mintákat vizsgáltunk egyediszemcse-analízissel. Az aeroszolminták Ti/Ca, Ti/Fe és az Al/Ca elemarányain keresztül megállapítottam, hogy az 1996. novemberében gyűjtött minták tartalmaztak szaharai eredetű aeroszol részecskéket. Hierarchikus klaszteranalízissel kimutattam, hogy mind a szaharai forrásból, mind a helyi forrásból származó Al-ot és Si-ot tartalmazó részecskék három fő részecske-csoportba tartoztak: kvarc, alumínium-szilikátok, illetve egyéb Al-Si összetételű részecskék. A hierarchikus klaszteranalízissel a főösszetevők alapján nem lehetett szétválasztani a szaharai eredetű részecskéket a helyi emisszióból származó részecskéktől, mivel a szaharai port és a Hortobágy-Nagyiván környéki homokos-lössös talajt főösszetevőiben azonos alumínium-szilikát ásványok alkotják. Azonban számos olyan részecske csoportot sikerült azonosítani, amely csak a szaharai epizód mintáira volt jellemző. Az egyik ilyen részecsketípusnak magas volt a Ti- és Fe-tartalma, egy másikban pedig a NaCl volt jelen számottevő mennyiségben. Ez utóbbi az aeroszol tenger(ek) feletti transzportját igazolta. Az egyediszemcse-analízis igazolta, hogy a Mg is jó nyomjelzője a szaharai eredetű porszennyezésnek, ugyanis a szaharai eredetű

részecskék többsége nyomokban Mg-ot tartalmazott. A szaharai epizódból származó részecskék magas kálium tartalma távoli vidékek erdőtüzeinek hatásával volt magyarázható.

III. Beltéri aeroszol vizsgálata debreceni oktatási intézményekben

Annak érdekében, hogy információt nyerjünk az iskolai/óvodai aeroszolszennyezettségről és a gyerekeket érő aeroszolterhelésről, 2009 és 2010 folyamán felmérést végeztünk Debrecen két iskolájában és egy óvodájában. Több mintavételi kampányt folytattunk forgalmas közlekedési útvonalak és csomópontok mellett fekvő óvoda, általános iskola és középiskola tantermeiben fűtési valamint nyári időszakban. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az időszakokra átlagolt durva módusú aeroszol tömegkoncentrációja az intézményekben nagyobb volt, mint az intézmények udvarain. Ennek legfőbb oka a beltéri tevékenységek okozta reszuszpenzió volt. A reszuszpenzió hatását igazolta az is, hogy a durva méretfrakciójú aeroszol tömeg- és elemkoncentrációja azokban a helyiségekben volt a nagyobb, ahol többen tartózkodtak vagy nagyobb volt a fizikai aktivitás. A három intézmény közül az óvodában volt a legnagyobb a durva módusú aeroszolkoncentráció mindkét mintavételi időszakban, ami az óvodáskorú gyerekek nagyobb aktivitásával volt magyarázható. A fűtési és nyári mintavételi időszak összehasonlításából kiderült, hogy a durva méretfrakciójú aeroszol koncentrációja mindhárom intézmény esetében a fűtési időszakban volt a nagyobb, amelyet a két időszak eltérő szellőztetési szokásaival magyaráztam. A beltéri finom módusú aeroszol tömegkoncentrációja megközelítette a kültéri környezetre kapott értékeket vagy kisebb volt annál.

Az aeroszoliminták elemösszetételének kvantitatív meghatározása alapján megállapítható volt, hogy a PIXE-módszerrel vizsgált elemek közül a földkéreg eredetű elemek (Al, Si, P, K, Ca, Fe,...) voltak jelen a legnagyobb koncentrációban az intézmények levegőjében. Ezen elemek koncentrációi mindhárom helyszínen többszöröse voltak a szabadtéren mért értékeknek. Ez a különbség a durva frakcióban és a fűtési időszakban volt a legjelentősebb. A koncentrációnövekedés oka a fentebb említett reszuszpenzió volt.

Az elemek dúsulási tényezőinek beltér/kültér aránya jó indikátornak bizonyult az elemek beltéri és kültéri forrásának megállapításában. Az említett arány alapján bebizonyosodott, hogy a különböző tantermekben gyűjtött aeroszol nagy része a külső környezetből származott, azonban az intézményekben voltak beltéri aeroszol források is. Mindhárom helyszínen volt beltéri forrása a Cl, S és Ca elemeknek. Az egyediszemcse-analízis alapján megállapítható volt, hogy az intézmények levegőjében kimutatott nagy

menyiségű Cl nátrium-hippoklorit hatóanyagú tisztító-/fertőtlenítőszerekből származott. A durvafrakciós Ca és S legvalószínűbb beltéri forrása a táblákhoz használt kréta és az építőanyagok voltak. Egy-egy beltéri aeroszol forrás csak egyes szaktantermekre volt jellemző. A középiskola tornatermében MgO tartalmú aeroszol részecskék jutottak a levegőbe a szertornához használt magnézium porból. Ugyanezen intézményben a tanulói kísérletek kémiai reakcióiból Cl, Zn, V és Br jutott a kémialabor levegőjébe.

A természetes eredetű elemek méreteloszlása mindhárom intézmény esetében a nagy- (8-16 μm) és a közepes méretű részecskék (1-4 μm) tartományában mutatta a legnagyobb koncentrációnövekedést a kültérihez képest. Ugyanezt a különbséget figyeltük meg az óvodai sósza és tornasza összehasonlításában is, ami a durva méretfrakciójú aeroszol mozgások okozta reszuszpenziójának volt köszönhető. Az elemek beltéri és kültéri méreteloszlásának összehasonlításában a S mutatta a legnagyobb különbséget: a S az intézmények udvarain a cseppmódban volt jelen (0,25-1 μm), a tantermekben ez a csúcs eltolódott az akkumulációs mérettartomány (0,25-0,5 μm) felé. Ennek legvalószínűbb oka a kén tartalmú részecskék beltéri kiszáradása, illetve a nagyméretű részecskéken való elnyelődése lehetett. Minden intézmény esetében megjelent a kén méreteloszlásában egy másodlagos maximum a durva módban. Ezt a nagyméretű részecskéhez tapadt kén reszuszpenziójával, illetve beltéri kénforrással (kréta) indokoltam. A méreteloszlás adatok alapján kimutattuk, hogy a termekben a Cl a 8-16 μm -es aerodinamikai átmérőjű részecskék tartományában volt jelen a legnagyobb koncentrációban. Az egyediszemcse-analízis alapján arra következtettünk, hogy a Cl (és a Na) egy része a nagyméretű szemcsékhez tapadt. A szerveskémia-laboratóriumban kimutatott elemek méreteloszlásai alapján megállapítható volt, hogy a tanulókísérletek következtében Cl, Zn, Br és V emittálódtak a labor levegőjébe és ezek az akkumulációs módusú mérettartományban jelentek meg.

Sztochasztikus tömöddel kiszámoltam az oktatási intézményekben tartózkodó pedagógusokra és tanulóakra vonatkozó kiülepedési valószínűségeket és dózisokat S és Si esetén. Megállapítottam, hogy az oktatási intézményekben tartózkodó személyek által belélegzett aeroszoltömeg meghatározó többsége az extrathorakus (vagyis az orr-garat) régióban ülepedik ki. A pedagógusokat és a tanulókat érő dózisok tekintetében jelentős különbséget mutattunk ki. A pedagógusok légzőrendszerét érő teljes aeroszol dózis az óvodában 3-szor, a két iskolában pedig kb. 2-szer volt nagyobb, mint a gyerekek esetében. Ennek oka részben anatómiai különbségekkel, részben a végzett tevékenységekkel volt magyarázható.

IV. Beltéri aeroszol vizsgálata munkahelyi környezetben

Doktori disszertációm utolsó nagy fejezetében beszámoltam egy olyan munkacsarnok aeroszoljainak részletes vizsgálatáról, ahol elektronikai áramkörök gyártása, tesztelése és forrasztása zajlott. Ezen a munkahelyen főképpen hullámforrasztással rögzítették a különböző komponenseket a nyomtatott áramkörök felületére. Vizsgálataink alapján bebizonyosodott, hogy az áramköri panelek gyártási folyamatai aeroszol-emisszióval jártak. Az aeroszol részecskékre jellemző elemarányok, méreteloszlás és elemek közötti korrelációk elemzése alapján beltéri forrásokat tudtam megnevezni, úgymint forrasztás, fluxálás, maratás és tisztítás. Az ólmos- és az ólommentes hullámforrasztókban használt fémötvözetek főbb alkotóelmei (Sn, Pb, Ag, Sb, Cu) megtalálhatóak voltak az aeroszol részecskében. A munkahelyi aeroszol méreteloszlásának meghatározásával és egyedirészecske-analízissel kimutattam, hogy a forrasztási folyamat szerves részét képező fluxálás során ZnCl_2 -ot tartalmazó aeroszol került a levegőbe. Egyedirészecske-analízis segítségével megállapítottam, hogy az aeroszol részecskék Fe és Cl tartalma között korreláció van, amely az áramkörök gyártása során használt FeCl_3 -ot tartalmazó maratószerke emissziójával magyarázható.

A három műszakról két műszakra való áttérés a gyártási folyamatok által emittált aeroszol mennyiségét, míg az ólmos forrasztók ólommentesekre cserélése az ólom koncentrációját csökkentette. Kutatásunk összességében a munkahely alacsony aeroszol szennyezettségét mutatta ki, ami egyrészt köszönhető volt a légszűrő-berendezéseknek másrészt a kis beltéri emisszióknak. Mind az aeroszol tömegkoncentráció értékek, mind az ólom koncentrációk messze a WHO által ajánlott határértékek alatt voltak.

8. fejezet

SUMMARY

In my PhD thesis I have presented the investigations which I carried out in the research area of indoor and outdoor aerosols in the Section of Ion Beam Physics of ATOMKI between 2007 and 2012. During my work I have focused on the characterisation of aerosols and the identification of the aerosol sources originated from long range transport, educational institutions and workplace environment. I summarise the results of my thesis grouped into four main lines:

I. Developments at the scanning ion microprobe of ATOMKI

A measurement and data evaluation setup was developed at the scanning ion microprobe of ATOMKI which enable us to routinely identify the elemental composition of individual aerosol particles for the whole range of the atomic numbers, even at the trace element level. We studied the advantages and disadvantages of different aerosol substrate filters and impactor surfaces from the point of view of the ion beam analysis for different particle sizes. We found that thin polymer films were suitable substrate materials for the complex microanalysis of coarse mode ($> 2\mu\text{m}$) particles; however, in the case of submicron particles, when the particle size is comparable to the thickness of the film, parallel use of an Al and a polymer or kapton film is recommended.

II. Investigation of aerosol particles originating from Sahara

In this work, we investigated aerosol samples collected at a rural site (Hortobágy-Nagyiván) during a Saharan dust episode by individual particle analysis. Through the (Ti/Ca, Ti/Fe, Al/Ca) elemental ratios we have shown that the samples collected in November 1996 contained particles of Saharan origin. Performing hierarchical cluster analysis, both the particles of Saharan origin and the particles of local origin could be classified into three main classes: quartz, aluminium silicates, and other particles containing Al and Si. Since the mineralogical composition of Saharan dust and the local soil was similar, it was not possible to separate the local and the Saharan particles based on the main components. However, particle classes characteristic to Saharan samples were found. One of them is characterised by high Fe and Ti content while the other by high NaCl-content. This latter confirmed that the aerosol particles arrived here by the long range transport processes above the

Mediterranean Sea. Employing individual particle analysis we have concluded that Mg can be used as a tracer of Saharan dust since most of the particles from the Saharan episode contained Mg in trace element level. The high K content of Saharan samples could be the effect of biomass burning in the Sahal region.

III. Investigation of indoor aerosols collected at educational institutions in Debrecen

In order to get information about the aerosol pollution, and exposition of children in educational institutions we carried out a survey in two schools and in a kindergarten of Debrecen in 2009 and 2010. All of the selected institutions were located close to the city centre where the traffic density was rather high. Two sampling campaigns were carried out in all institutions: one in a heating and one in a non-heating season. We found that the mass concentration of coarse aerosols, averaged over the sampling seasons, were higher inside the classrooms than in outdoor. The main reason of this was the resuspension caused by the movement of the children. The effect of resuspension was confirmed by the fact that the mass and elemental concentrations of coarse aerosols were higher in those rooms where intense physical activity took place or many people stayed. We also found that the mass concentration of coarse aerosols was the highest in the kindergarten in both seasons which can be explained by the more intense activity of the smaller children. Comparing the results from the two campaigns, the mass and elemental concentration of coarse aerosols were higher in the heating season than in the non-heating season in all three educational institutions. This could be accounted for by the different ventilation conditions of the two seasons. The indoor mass concentrations of the fine mode aerosol were less than or equal to the outdoor values.

Based on the elemental concentrations, we observed that among the measured elements (by PIXE method), the crust related elements (Al, Si, P, K, Ca, Fe,...) were the most abundant inside the buildings. The indoor concentrations of these elements were much higher than the outdoor values on all three sites. These differences were the largest in the case of the coarse fraction in the heating season. The cause of the increase in concentrations of crust elements was the above mentioned resuspension in indoor environment.

The indoor/outdoor ratio of the enrichment factor proved to be a good indicator for establishing the indoor and outdoor sources of elements. Based on this ratio, we concluded that most part of the aerosol inside the buildings originated from outdoors. We also found that the elements Cl, S, and Ca had indoor sources in all institutions. Using single particle analysis, we could identify natrium-hypochlorite based detergents as the source of the high

amount of chlorine. The most probable sources of coarse mode Ca and S were chalk and building materials. Some indoor aerosol sources were found only in specialized classrooms. MgO-content particles came into the air from magnesia powder during gymnastics exercises in the gymnasium of the secondary grammar school. In the same school, Cl, Zn, V and Br came into the air of the chemistry laboratory from classroom experiments.

Comparing the indoor and outdoor mass size distributions of natural elements, a remarkable increase could be noted in the middle (1-4 μm) and bigger (8-16 μm) particle size ranges inside all three buildings. Differences were also observed between two special rooms (gymnastic room and salt room) of the kindergarten, which can be explained by the resuspension. Regarding the indoor and outdoor mass size distributions of elements, sulphur showed the most considerable differences: S had dominant peak at the droplet mode (0.25-1 μm) in the yards of the institutions but this peak shifted to the accumulation mode (0.25-0.5 μm) inside the classrooms. The most possible reason for this was the dehydration and the absorption of S-containing particles indoors. In the classrooms, the size distribution of S also had a secondary maximum in the coarse mode. We explained this by the resuspension of S attached to larger particles and by indoor sources (chalk). From the mass size distributions we showed that the concentration of chlorine was the highest in the 8-16 μm size range. Based on single particle analysis, we concluded that some part of the Cl (and Na) was attached to large particles. From the mass size distributions data in the chemistry laboratory, we found that Cl, Zn, Br and V were in the accumulation mode originating from chemistry experiments.

With a stochastic lung deposition model, we calculated the deposition efficiencies and the daily Si and S doses within the human respiratory system for the children and teachers in the educational institutions. We established that the most part of the inhaled aerosol mass was deposited in the extrathoracic region. The calculated daily Si and S doses were significantly different for the teachers and children. The respiratory system of the teachers was found to be exposed to two (in schools) or three (in kindergarten) times higher aerosol dose than that of the children. These ratios were partly determined by the anatomical differences and partly by the differences in activity.

IV. Investigation of indoor aerosols collected at work environment

In the last big chapter of my PhD thesis, I have reported about an investigation concerning a work environment where soldering and testing of different kinds of printed circuit boards (PCB) took place. In this workplace, wave soldering was one of the main processes used for attaching metal

components to the board. In our study we have showed that the manufacturing of the PCB was associated with aerosol emission. Based on the elemental ratios, correlations and size distribution data, the indoor sources were identified, such as soldering, fluxing, etching, and cleaning. The main constituents (Sn, Pb, Ag, Sb and Cu) of leaded and the unleaded melt were recognized in the indoor aerosols. From the size distribution data and single particle analysis, we have found that aerosol particles containing ZnCl_2 came into the air of the workplace during fluxing processes. Individual particle analysis has shown a correlation between the Fe- and Cl-content of the particles. This result could be interpreted as the emission of FeCl_3 used in the etching processes during manufacturing.

Changes in technology and working schedule resulted in some differences in the data obtained during the two sampling campaigns. From 2008 to 2009 most of the leaded wave solders were put out of operation, which could be detected through the decrease in lead concentration. However, parallel to this other melt components and fluxing materials containing transitional metals, heavy metals and organic compounds were introduced, which led to the presence of Cl, Zn, Ag and Br, among other elements. It was confirmed that relative to the outdoor atmosphere, inside the working hall the air was clean due to the supply air ventilators and the low indoor emission rate. Both the mass and the Pb concentration levels were less than the exposure limit values recommended by WHO.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Először is köszönettel tartozom témavezetőmnek Dr. Kertész Zsófiának, hogy elvállata témavezetésemet és doktori tanulmányom során folyamatos szakmai segítséget nyújtott.

Köszönet illeti Dr Kiss Árpád Zoltánt, aki szintén témavezetőként kezdettől fogva tanácsokkal látott el és irányította tudományos előrehaladásomat.

Köszönöm az ATOMKI „Aeroszolos csoportjának”, közvetlen munkatársaimnak (Angyal Anikónak, Furu Enikőnek, Török Zsófiának), hogy köztük baráti, inspiráló légkörben végezhettem tudományos munkámat.

Köszönettel tartozom Szikszai Zitának, aki pótolhatatlan segítséget nyújtott abban, hogy publikációim megfelelő nyelvi igényességgel jelenjenek meg.

Köszönöm az ATOMKI Ionnyaláb-fizikai Osztályán dolgozó kutatóknak, operátoroknak, hogy szakértelmükkel, hasznos tanácsokkal segítették munkámat.

Köszönöm Kunné Dr. Sohler Dórának a Fizikai tudományok doktori iskola titkárának azt az áldozatos munkát, amivel személyes PhD-s ügyeimet intézte.

Köszönöm az oktatási intézmények dolgozóinak és diákjainak ahol a beltéri aeroszol mintavételt végeztük, hogy segítették munkánkat és türelemmel elviselték a mintavevők okozta kellemetlenségeket. A következő debreceni intézményeknek tartozom köszönettel: Szabadságtelepi Óvoda, Debreceni Egyetem Kossuth Lajos Gyakorló Általános Iskolája, Erdey-Grúz Tibor Vegyipari és Környezetvédelmi Szakközépiskola.

Nem utolsó sorban köszönettel tartozom édesanyámnak, aki édesapám halála után egyedül nevelt fel és minden segítséget megadott abban, hogy doktori tanulmányokat folytathassak.

Mindezekért pedig dicsőség legyen az örökkévaló Istennek!

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

Referált folyóiratban megjelent publikációk:

1. **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Borbély-Kiss I., Koltay E.: *Ion beam microanalysis of individual aerosol particles originating from Saharan dust episodes observed in Debrecen, Hungary*, Nucl. Inst. and Meth. B. 267 (2009) 2241-2244. (impakt faktor: 1.156; független hivatkozás: 8)
2. Kertész Zs., Szikszai Z., **Szoboszlai Z.**, Simon A., Huszánk R., Uzonyi I.: *Study of individual atmospheric aerosol particles at the Debrecen ion microprobe*, Nucl. Inst. and Meth. B, 267 (2009) 2236-2240. (impakt faktor: 1.156; független hivatkozás: 5).
3. **Szoboszlai Z.**, Furu E., Angyal A., Szikszai Z., Kertész Zs.: *Investigation of indoor aerosols collected at various educational institutions in Debrecen, Hungary*. X-Ray Spectrometry. 40 (2011) 176-180. (impakt faktor: 1.445, független hivatkozás: 1).
4. **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Angyal A., Furu E., Török Zs., Daróczy L., Kiss Á.Z. *Identification and chemical characterization of particulate matter from wave soldering processes at a printed circuit board manufacturing company*, Journal of Hazardous Materials, 203–204 (2012) 308-316, (impakt faktor: 3.925, független hivatkozás: 2).

Rövid közlemények és előadások:

1. **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Uzonyi I., Kiss Á. Z.: *Analysis of individual microparticles on the Debrecen ion microprobe facility*. 10th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology. PORANAL 2008. Debrecen, Hungary, 27-29 Aug., 2008.
2. **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Borbély-Kiss I., Koltay E.: *Egyedi aeroszol részecskék analízise a debreceni pásztázó ion mikroszondán* 9. Magyar Aeroszol Konferencia. Balatonfüred, 2009. április 27-28.
3. **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Borbély-Kiss I., Koltay E.: *Ion beam microanalysis of individual aerosol particles originating from Saharan dust episodes observed in Debrecen, Hungary*. 11th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications. 3rd International Workshop on Proton Beam Writing. Debrecen, Hungary, 20-25 July, 2008.
4. **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs. 1, Szikszai Z., Kiss Á. Z.: *Investigation of indoor aerosol particles collected in a working environment by ion beam analytical methods*. 19th International Conference on Ion Beam Analysis. Cambridge, UK, 7-11 Sept., 2009.

5. **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Borbély-Kiss I., Koltay E.: *Saharan dust episodes observed in East Hungarian atmosphere*. International Conference: Natural and Artificial Ecosystems in the Somes, Cris, Mures, Tisa River Basin. Arad, Romania, 7-8 May, 2010.

6. Furu E., **Szoboszlai Z.**, Angyal A., Kertész Zs.: *Aerosol pollution in schools in Debrecen - Preliminary results*. International Conference: Natural and Artificial Ecosystems in the Somes, Cris, Mures, Tisa River Basin. Arad, Romania, 7-8 May, 2010.

7. **Szoboszlai Z.**, Furu E., Angyal A., Szikszai Z., Kertész Zs.: *Investigation of indoor aerosols collected at various educational institutions in Debrecen, Hungary*. 12th International Conference on Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications. Guilford, UK, 27 June - 2 July, 2010.

8. **Szoboszlai Z.**, Furu E., Kertész Zs., Angyal A., Török Zs.: *Beltéri aeroszol vizsgálata Debrecen oktatási intézményeiben: óvodában, általános- és középiskolában*. 10. Magyar Aeroszol Konferencia. Galyatető, 2011. október 20-21.

9. **Szoboszlai Z.**, Furu E., Angyal A., Török Zs., Kertész Zs.: *Complex study of indoor aerosols at a kindergarten, an elementary school and a secondary grammar school*. 13th International Conference on Particle Induced X-ray Emission. Gramado, Brazil, 3-8 March, 2013.

ATOMKI évkönyvek:

1. Kertész Zs., Dobos E., **Szoboszlai Z.**, Borbély-Kiss I.: *Hourly variation of elemental components of urban aerosol in Debrecen*. Atomki Annual Report 2007 (2008) 66

2. Kertész Zs., **Szoboszlai Z.**, Dobos E., Borbély-Kiss I.: *Elemental mass size distribution of the Debrecen urban aerosol*. Atomki Annual Report 2007 (2008) 67.

3. Borbély-Kiss I., Huszánk R., Kertész Zs., Kiss Á. Z., Koltay E., Rajta I., Simon A., Szabó Gy., Szikszai Z., Szilasi S. Z., **Szoboszlai Z.**, Uzonyi I.: *Laboratory of Ion Beam Applications at ATOMKI* Atomki Annual Report 2008 (2009)1-14.

4. Kertész Zs., Szikszai Z., **Szoboszlai Z.**, Angyal A.: *Atmospheric aerosol particle analysis at the Debrecen Nuclear Microprobe*. Atomki Annual Report 2008 (2009)57.

5. Rajta I., Kiss Á. Z., Simon A., Kertész Zs., Szikszai Z., Uzonyi I., Szilasi S. Z., Huszánk R., **Szoboszlai Z.**, Angyal A., Csedreki L., Gál G. A. B., Major I.: *Organization of ICNMTA2008*. Atomki Annual Report 2008.

6. **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs., Szikszai Z., Borbély-Kiss I., Koltay E.: *Ion micro-beam analysis of single aerosol particles originating from Saharan dust episodes observed in Debrecen, Hungary*. Atomki Annual Report 2008
7. Uzonyi I., Tomka G., **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs., Simon A., Kiss Á. Z.: *Ion-beam analysis of a medieval glass bottle excavated in Győr*. Atomki Annual Report 2008 (2009)54-55
8. Angyal A., Kertész Zs., Szikszai Z., **Szoboszlai Z.**: *Study of Cl containing urban aerosol particles by ion beam analytical methods*. Atomki Annual Report 2009 (2010) 69
9. Kertész Zs., **Szoboszlai Z.**, Angyal A., Dobos E., Borbély-Kiss I. Characterization of urban aerosol sources in Debrecen, Hungary. Atomki Annual Report 2009 (2010) 68
10. Angyal A., Kertész Zs., Szikszai Z., **Szoboszlai Z.**, Furu E., Csedreki L., Daróczi L.: *Study of emission episodes of urban aerosol by ion beam analytical techniques*. Atomki Annual Report 2010 (2011)78-78
11. **Szoboszlai Z.**, Furu E., Angyal A., Szikszai Z., Kertész Zs.: *Investigation of indoor aerosols at educational institutions in Debrecen, Hungary*. Atomki Annual Report 2010 (2011)77-77
12. **Szoboszlai Z.**, Nagy G. U. L., Kertész Zs., Angyal A., Furu E., Török Zs., Kiss Á. Z., et al.: *Chemical characterization of workplace aerosol particles at Atomki*. Atomki Annual Report 2011 (2012) 85-85.

Egyéb, a dolgozat témaköréhez szorosan nem kapcsolódó publikációk:

1. **Szoboszlai Z.**, Kertész Zs., Dobos E., Borbély-Kiss I.: *Debreceni városi aeroszol méreteloszlása és tüdőbeni kiüledésének valószínűsége*. 4. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Debrecen, 2008. március 28-29. Szerk.: Orosz Z., Szabó V., Molnár G. etc. Debrecen, 2 (2008) 342-348.
2. Kertész Zs., Dobos E., **Szoboszlai Z.**, Borbély-Kiss I.: *Városi aeroszol forrásainak vizsgálata a debreceni aeroszol koncentrációjában és elemösszetételében bekövetkező gyors időbeli változások alapján*. 4. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Debrecen, 2008. március 28-29. Szerk.: Orosz Z., Szabó V., Molnár G. etc. Debrecen. 2 (2008)335-341.
3. Kertész Zs., **Szoboszlai Z.**, Dobos E., Borbély-Kiss I.: *Characterization of urban aerosol sources in Debrecen, Hungary*. Acta Geologica Debrecina Landscape and Environment 2. (2009) 109-119.
4. Kertész Zs., **Szoboszlai Z.**, Angyal A., Dobos E., Borbély Kiss I., *Identification and characterization of fine and coarse particulate matter sources in a middle-European urban environment*. Nucl. Inst. and Meth. B. 268 (2010) 1924-1928.

5. Angyal A., Kertész Zs., Szikszai Z., **Szoboszlai Z.**, *Study of Cl-containing urban aerosol particles by ion beam analytical methods* Nucl. Inst. and Meth. B. 268 (2010) 2211-2215.
6. Angyal A. Kertész Zs., Szikszai Z., **Szoboszlai Z.**, Furu E., Csedreki L., *Városi aeroszol emissziós epizódjainak vizsgálata ionnyaláb analitikai módszerrel*. VI. Kárpát-medencei környezettudományi konferencia. Nyíregyháza, 2010. április 22-24. Proceedings. Szerk.: Szabó B., Tóth Cs. (2010) 1:283-288.
7. 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*. VI. Kárpát-medencei környezettudományi konferencia. Nyíregyháza, 2010. április 22-24. Proceedings. Szerk.: Szabó B., Tóth Cs. (2010) 1:283-288.
8. 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.
9. Furu E., **Szoboszlai Z.**, Angyal A., Török Zs., Kertész Zs.: *Beltéri aeroszol vizsgálat debreceni oktatási intézményekben*. 7. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Kolozsvár, Románia, 2011. március 24-27. Szerk.: Mócsy I.A. (2011)90-94.
10. 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, 2011. március 24-27. Szerk.: Mócsy I.A. (2011) 90-94.
11. 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*, Nucl. Inst. and Meth. B. 268 (2010) 2211-2215.
12. Szikszai Z., Kertész Zs., Bodnár E., Borbíró I., Angyal A., Csedreki L., Furu E., **Szoboszlai Z.**, Kiss Á. Z., Hunyadi J.: *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.
13. **Z. Szoboszlai**, Gy. Nagy, Zs. Kertész, A. Angyal, E. Furu, Zs. Török, K. Ratter, P. Sinkovics, Á.Z. Kiss. *Characterization of atmospheric aerosols in different indoor environments*, Acta Physica Debrecina 45 (2011)207-217.

A publikációk jegyzéke megtekinthető a következő helyeken:

<http://www.atomki.hu/p2/authors/aut16500.htm#Table>
<http://www.atomki.hu/p2/authorso/aut16500.htm#Table>

IRODALOMJEGYZÉK

[Ackerman, 2012] S. A. Ackerman, J. A. Knox, Meteorology, Jones & Bartlett Publishers (2012) 57.

[Allen, 1989] D T. Allen, E. Palen, Journal of Aerosol Science, **20** (1989) 441.

[Almeida, 2011] S. M. Almeida, N. Canha, A. Silva, M. C. Freitas, P. Pegas, C. Alves, M. Evtyugina, C. A. Pio, Atmospheric Environment, **45** (2011), Pages 7594.

[Amann, 2005] M. Amann, I. Bertok, J. Cofala, F. Gyarfas, C. Heyes, Z. Klimont, W. Schöpp, W. Winiwarter, Baseline Scenarios for the Clean Air for Europe (CAFE) Programme Elérhető itt:

http://ec.europa.eu/environment/archives/cafe/activities/pdf/cafe_scenario_report_5.pdf

[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.

[Aral, 2010] M.M. Aral., Environmental Modeling and Health Risk Analysis(Acts/Risk), Springer, New York, pp. 97-98. (2010)

[Artaxo, 1988] P. Artaxo, H. Stoms, F. Bruyseels, R. Van Grieken, J. Geophys Res. **93** (1988) 1605.

[Avigo, 2008] D. Avigo, A. F. L. Godoi, P.R. Janissek, J. Makarowska, A. Krata, S.P. Vermaak, B. Alföldy, R. Van Grieken, R.H.M Godoi, Anal. Bioanal. Chem. **391** (2008) 1459.

[Balásházy, 2000] I. Balásházy, I. Németh, B. Alföldy, P.P. Szabó, Cs. Hegedűs, W. Hofmann, J. Pálfalvy, I. Fehér., Sz. Török. J. of Aerosol Science **31** (2000) 482.

[Balásházy, 2007] I. Balásházy, B. Alföldy, A.J. Molnár, W. Hofmann, I. Szike, E. Kis. Current Computer-Aided Drug Design **3** (2007) 13.

[Balásházy, 2009] I. Balásházy, A. Horváth, Z. Sárkány, Á. Farkas and W. Hofmann. Inhalation Toxicology **21** (2009) 1021.

[Baron, 2005] P. A. Baron, K. Willeke, Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Published by Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.

[Bartha, 2000] L. Bartha, I. Uzonyi. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **161-163** (2000) 339.

[Bertalan, 2006] É. Bertalan, Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS). Megatálálható: Záray Gy. (szerk.) Az elemi analitika korszerű alkalmazásai, Akadémiai kiadó, Budapest (2006).

[Birch, 1998] M.E. Birch, Analyst **123** (1998) 851.

[Bonelli, 1996] P. Bonelli, G. M. Braga Marcazzan, E. Cereda, The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean, edited by S. Guerzoni, R. Chester, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1996, 275-284.

[Borbély-Kiss, 1999(I.)] I. Borbély Kiss, E. Koltay, Gy. Szabó, L. Bozó, K. Tar, J. Aerosol Sci **30** (1999) 369.

[Borbély-Kiss, 1999(II.)] I. Borbély Kiss, Zs. Kertész, E. Koltay, Gy. Szabó, K. Tar, Nucl. Inst. and Meth. B **150** (1999) 339.

[Borbély-Kiss, 2004] I. Borbély-Kiss, Á.Z. Kiss, E. Koltay, Gy. Szabó, L. Bozó. J. Aerosol Sci. **35** (2004) 1205.

[Braniš, 2005] M. Braniš, P. Řezáčová, M. Domasová. Environmental Research **99** (2005) 143.

[Braniš, 2009] M. Braniš, J. Šafránek, A. Hytychová. Build and Environment **44** (2009) 1246.

[Brauer, 1991] M. Brauer, P. Koutrakis, G.J. Keeler. J. Air Waste Manage. Assoc. **41** (1991) 171.

[Brimblecombe, 2008] P. Brimblecombe, C.M. Grossi. Science of the Total Environment **407** (2009) 1354.

[Buonanno, 2011] G. Buonanno, L. Morawska, L. Stabile, Exposure to welding particles in automotive plants, J. of Aerosol Science **42** (2011) 295.

[Budai, 2011] Budai P. A közúti közlekedés nehézfémkibocsátásainak hatása a csapadékvizek szennyezettségére. Doktori (PhD) értekezés, 2011.

[Butt, 2004] C. M. Butt, M. L. Diamond, J. Truong, M. G. Ikononou, A.F. H. Schure. Environmental Science & Technology **38** (2004) 724.

[Canberra, 2005] <http://www.canberra.com/products/detectors/pdf/SiLi-Super-Det-SS.pdf>, 2005 Canberra Industries.

[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.

[Cachier, 1989] H. Cachier, M.P. Bremond, P. Buat-Ménard, Tellus B **41** (1989) 379.

[Camuffo, 1999] D. Camuffo, P. Brimblecombe, R. van Grieken, H.J. Busse, G. Sturaro, A. Valentino, A. Bernardi, N. Blades, D. Shooter, L. de Bock, K. Gysels, M. Wieser, O. Kim, Science of The Total Environment, **236** (1999) 135.

[Chang, 1996] L.W.Chang, Toxicology of Metals. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, FL., 1996.

[Claes, 1998] Claes M, Gysels K, Van Grieken R, Harrison RM. In: Harrison RM, Van Grieken RE (editors). Atmospheric particles. Chichester. Wiley, 1998.

[Clayton, 1987] E. Clayton, P. Duerden and D.D.Cohen, Nucl. Instr. Meth. B. **22** (1987) 64

[Clayton, 1993] C.A. Clayton, L.A. Wallace , H. Ozkaynak, J. D. Spengler. J. of Exposure Analysis and Environmental. Epidemiology. **6** (1993) 227.

[Coombs, 2008] C.F. Coombs, Printed Circuits Handbook, McGraw-Hill Companies, United States of America, 2008, pp. 34.17-34.20.

[Diapouli, 2007] E. Diapouli, A. Chaloulakou, N. Spyrellis. Indoor Built. Environ. **16** (2007) 55.

[deKok, 2006] T.M.C.M. deKok, H.A.L. Driee, J.G.F. Hogervorst, J.J. Briede. Mutation Research/Reviews in Mutation Research **613** (2006) 103.

[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.

[Dobos, 2009] E. Dobos, I. Borbély-Kiss, Zs. Kertész, Gy. Szabó and E. Koltay, Debrecen, Hungary on the fine-fraction aerosol map of Europe, J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **279** (2009) 143.

[Dobos, 2011] E. Dobos, Légtörri aeroszolok egészségkárosító hatásainak vizsgálata a továbbfejlesztett Sztochasztikus Tüdőmodellel. Doktori (PhD) értekezés, 2011.

[Durant, 2009] A.J. Durant, S.P. Harrison, I.M. Watson. Progress in Physical Geography **33** (2009) 80.

[EMEP/EEA, 2009] EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2009. ISSN 1725-2237. <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009>.

[ESPERE, 2006] ESPERE Climate Encyclopaedia, www.espere.net, 2006.

[Fenger, 1998] J. Fenger, O. Hertel, F. Palmgren, Urban Air Pollution – European Aspects, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.

[Fényes, 2009] Fényes T., Atommagfizika I., 2009. Debreceni Egyetemi Kiadó.

[Folkmann, 1984] F. Folkmann, K. M. Cramon and N. Hertel, Nucl. Instr. and Meth. B **3** (1984) 11.

[Formenti, 1998] P. Formenti, M.O. Andreae, L. Lamge, G. Roberts, J. Cafmeyer, I. Rajta, W. Maenhaut, B.N. Holben, P. Artaxo, J. Lelieveld, Journal of Geophysical Research **106** (1998) 14919.

[Fox, 2005] A. Fox, W. Harley, C. Feigley, D. Salzberg, C. Toole, A. Sebastian, L. Larsson, J. Environ. Monit. **7** (2005) 450.

[Fromme, 2007] H. Fromme, D. Twardella, S. Dietrich, D. Heitmann, R. Schierl, B. Liebl, H. Ruden. Atmos. Environ. **41** (2007) 854.

[Fromme, 2008] H. Fromme, J. Diemer, S. Dietrich, J. Cyrus, J. Heinrich, W. Lang, M. Kiranoglu, D. Twardella, Atmospheric Environment **42** (2008) 6597.

[Fritz, 2009] J.S. Fritz, D.T. Gjerde, Ion Chromatography. Weinheim Wiley-VCH. 2009.

[Gao, 2002] Y. Gao, D.E. Nelson, P.M. Field, Q. Ding, H. Li, M.R. Sherrel, L.C. Gigliotti, A.D. Van Ry, R.T. Glenn, J.S. Eisenreich, Atmospheric Environment **36** (2002) 1077.

[Gemenetzi, 2006] P. Gemenetzi, P. Moussas, A. Arditoglou, C. Samara, 2006. Atmos. Environ. **40** (2006) 3195.

[Pisani, 2011] G. Pisani, A. Boselli, N. Spinelli, X. Wang, Atmospheric Research **102** (2011) 286.

[Giere, 2010] R. Giere, X. Querol, GeoScienceWorld: Elements **6** (2010) 215.

[Grassó, 2010] S. Grassó, V.H. Grassian, R.L. Miller, GeoScienceWorld: Elements **6** (2010) 247.

[Golub, 2006] M.S. Golub, Metals, Fertility, and Reproductive Toxicity. CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, 2006.

[Goudie, 2001] A. S. Goudie, N. J. Middleton, Earth-Science Reviews **56** (2001) 179.

[Goyal, 2009] R. Goyal, M. Khare, Atmospheric Environment, **43** (2009) 6026.

[Grasham] Grasham Scientific Instruments <http://www.gsinst.com/>

[Grime, 1995] G.W. Grime, M. Dawson, Nucl. Instrum. Methods B **104** (1995) 107.

[Guerzoni, 1996] S. Guerzoni, R. Chester (Eds.), The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1996.

[Guintini, 2007] L. Giuntini, M. Massi, S. Calusi, Nuclear Instruments and Methods B. **576** (2007) 266.

[Gundel, 1984] L.A. Gundel, R.L. Dod, H. Rosen, and T. Novakov. Science of the Total Environment **36** (1984) 197.

[Haddad, 1990] P.R. Haddad, P.E. Jackson, Ion chromatography: principles and applications. Amsterdam. Elsevier Science B.V. 1990.

[Halder, 1999] H. Halder, N. Menzel, B. hietel, K.Wittmaack. Nuclear Instruments and Methods B. **150** (1999) 90.

[Hänninen, 2011] O. Hänninen, G. Hoek, S. Mallone, E. Chellini, K. Katsouyanni, C. Gariazzo, G. Cattani, A. Marconi, P. Molnár, T. Bellander, M. Jantunen, Air Quality, Atmosphere and Health. **4** (2011) 221.

[He, 2004] L. Y. He, M. Hu, X. F. Huang, B. D. Yu, Y. H. Zhang, D.Q. Liu, Atmospheric Environment **38** (2004) 6557.

[Hegedűs, 2004] Cs.J.Hegedűs, I. Balásházy, Á.Farkas, Respiratory Physiology & Neurobiology **141** (2004) 99.

[Hjortenkrans, 2006] D.S.T. Hjortenkrans, B.G. Bergbäck, A.V. Häggerud, Environmental Monitoring and Assessment **117** (2006) 85.

[Hjortenkrans, 2007] D.S.T. Hjortenkrans, B.G. Bergbäck, A.V. Häggerud Environmental Science and Technology **41** (2007) 5224.

[Hopke, 1997] P.K. Hopke, Y. Xie, T. Raunemaa, S. Biegalski, S. Landsberger, W. Maenhaut, P. Artaxo, D. Cohen, Aerosol Science and Technology, **27** (1997) 726.

[Horak, 2007] E.Horak, B.Morass, H. Ulmer, Swiss Med Wkly, **137** (2007) 608.

[Howe, 2005] P.Howe, P.Watts, Tin and inorganic tin compounds, WHO, 2005.

[Humpston, 2004] G. Humpston, D.M.Jacobson, Principles of Soldering, ASM International, United States of America, 2004, pp.116-119.

[Hypo] <http://www.galatea.hu/adatlapok/Egyeb/REACH/Hypo.pdf>

[Injuk, 2001] J. Injuk, R. van Grieken, X-ray fluorescence. Megtalálható itt: B.Z. Alfassi (szerk.) Non-destructive elemental analysis. Blackwell, Oxford (2001) pp. 151–178.

[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, 2007] Climate Change 2007: The Physical Science Basis, *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Szerk.: Solomon, S., D. Qin et al., Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

[Janssen, 1998] Janssen, N.; Hoek, G.; Brunekreef, B.; Harssema, H.; Mensink, I.; Zuidhof, A. (1998), Indoor and Outdoor Air Concentrations. *American Journal of Epidemiology* **147** (1998) 537.

[Janssen, 1999] Janssen, N.A.H., Hoek, G., Brunekreef, B., Harssema, H., *Occup. Environ. Med.* **56** (1999) 482.

[Jickells, 2005] T. D. Jickells, Z. S. An, K. K. Andersen, A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, J. J. Cao, P. W. Boyd, R. A. Duce, K. A. Hunter, H. Kawahata, N. Kubilay, J. laRoche, P. S. Liss, N. Mahowald, J. M. Prospero, A. J. Ridgwell, I. Tegen, and R. Torres. *Science* **308** (2005) 67.

[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

[John, 2007] K. John, S. Karnae, K. Christ, M.Kim, A. Kulkarni, J. Air Waste Manag. Assoc. **57** (2007) 394.

[Jones, 1999] A.P. Jones, *Atmospheric Environment* **33** (1999) 4535.

[Judd, 1999] M. Judd, K. Brindley *Soldering in Electronics Assembly*, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Oxford, 1999, pp. 94-108.

[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.

[Kasahara, 1999] M. Kasahara, *Analytical Chemistry of Aerosols*, in: K.R. Spurny (Ed.), CRC Press, 1999

[Kertész, 2000] Kertész Zs., Borbély-Kiss I., Rajta I., Uzonyi I., Kiss Á. Z., Nuclear Instruments and Methods B. **161** (2000) 808.

[Kertész, 2001] Kertész Zs., Borbély-Kiss I., Kiss Á. Z., Koltay E., Rajta I., Szabó Gy., Uzonyi I. Journal of Aerosol Science **32** (2001) 1029.

[Kertész, 2005] Zs. Kertész, Z. Szikszai, I. Uzonyi, A. Simon, Á.Z. Kiss, Nuclear Instruments and Methods B. **231** (2005) 106.

[Kertész, 2007] Zs. Kertész, A. Simon, Z. Szikszai, R. Huszánk, E. Dobos, G. Á. Szíki, Á. Z. Kiss, I. Uzonyi. Proceedings of the XI International Conference on PIXE and its Analytical Applications Puebla, Mexico, 2007.

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

[Kertész, 2009 (II.)] 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, Nuclear Instruments and Methods B. **268** (2010) 1924.

[Khandpur, 2005] R.S. Khandpur, Printed Circuits Boards: design, fabrication, assembly and testing, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 2005, pp. 365-368

[Kiss, 2003] Kiss Árpád Zoltán, Fejezetek a környezetfizikából. Debrecen, 2003.

[Koblinger, 1990] L. Koblinger, W. Hofmann, Journal of Aerosol Science **21** (1990) 661.

[Koltay, 1992] E. Koltay, Ionokkal keltett Auger-elektronok és röntgen sugárzás. Akadémiai kiadó, Budapest, 1992.

[Koltay, 2006] E. Koltay, I Borbély-Kiss, Zs. Kertész, Á.Z. Kiss, Gy. Szabó. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry **267** (2006) 449.

[Koenig, 2005] J.Q. Koenig, T.F. Mar, R.W. Allen, K. Jansen, T. Lumley, J.H. Sullivan et al., Environ. Health Perspect. **113** (2005) 499.

[Korhonen, 2004] Korhonen, H., Lehtinen, K. E. J., Kulmala, M. Atmospheric Chemistry and Physics 4 (2004) 757.

[Kovács, 2010] J. Kovács, Sz. Á. Fábián, G. Varga, G. Újvári, Gy. Varga, J. Dezső, Quaternary International **240** (2011) 35.

[Kleeman, 1999] M.J. Kleeman, J.J. Schauer, G.R. Cass, broiling, and cigarettes. Environmental Science and Technology **33** (1999) 3516.

[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.

[Laden, 2000] F. Laden, L.M. Neas, D.W. Dockery, J. Schwartz, Environmental Health Perspectives **108** (2000) 941.

[LaDou, 2006] J. LaDou, Printed circuit board industry. International Journal of Hygiene and Environmental Health **209** (2006) 211.

[Lee, 1973] R. E. Lee and D. J. Lehmden, J. Air Pollut. Control Assoc. **23** (1973) 853.

[Lilis, 1977] R. Lilis, A. Fischbein, J. Eisinger, Environ. Res. **14** (1977) 255.

[Lefcoe, 1975] N. M. Lefcoe, I.I. Inculet, Archives of Environmental Health. **30** (1975) 565.

[Liu, 2003] Q.T. Liu, M.E. Diamond, S.E. Gingrich, J.M. Ondov, P. Maciejczyk, A.S. Gary, Accumulation of metals, trace elements and semivolatile organic compounds on exterior windows surfaces in Baltimore. Environmental Pollution 122, 51–61.

[Lipkea, 1979] W.H. Lipkea, J.H. Johnson, C.T. Vuk, The Physical and Chemical Character of Diesel Particulate Emissions—Measurement Techniques and Fundamental Considerations. Technical Paper No. 791702, Society of Automotive Engineers, 1979.

[Long, 2001] C.M. Long, H.H. Suh, P.J. Catalano, P. Koutrakis, Environmental Science and Technology **35** (2001) 2089.

[Llabador, 1996] Y. Llabador, P. Moretto, Application of nuclear microprobes in the life sciences. Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, 1998.

[Lucarelli, 2011] F. Lucarelli, S. Nava, G. Calzolari, M. Chiari, R. Udisti, F. Mario. X-ray Spectrometry, **40**/3 (2011) 162.

[LUXFilm, 2012] LUXFilm™ TEM Supports;
http://www.tedpella.com/grids_html/LUXFilm.htm

[Lyamani, 2005] H. Lyamani, F.J. Olmo, L. Alados-Arboledas, Atmospheric Environment **39** (2005) 7276.

[Maenhaut, 1989] W. Maenhaut, P. Cornille, J. M. Pacyna, V. Vitols, Atmospheric Environment **23** (1989) 2551.

[Martí, 2005] J. Martí, G. G. J. Ernst, Volcanoes and the Environment, Cambridge University Press, 2005.

[Mason, 1982] Mason, B., Moore, B.C., Principles of Geochemistry, fourth ed. Wiley, New York, pp. 46–47. 1982.

[Mazzei, 2008] F. Mazzei, D'Alessandro, F. Lucarelli, S. Nava, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, Science of the Total Environment **401** (2008) 81.

[Missia, 2010] D.A. Missia, E. Demetriou, N. Michael, E.I. Tolis, J.G. Bartzis, Atmospheric Environment **44** (2010) 4388.

[Minges, 1989] M.L. Minges, Electronic Material Handbook, ASM International, 1989, pp.644-645.

[Mitzner, 2007] K.Mitzner, Complete PCB Design Using OrCAD Capture and Layout, Elsevier Inc., Burlington, 2007.

[Morawska, 2001] L. Morawska, C. He, J. Hitchins, D. Gilbert, S. Parappukkaran, Atmospheric Environment **35** (2001) 3463.

[Morawska, 2002] L. Morawska, J. Zhang, Chemosphere, **49** (2002) 1045.

[Morawska, 2003] L. Morawska, C. He, J. Hitchins, K. Mengersen, D. Gilbert, Atmospheric Environment **37** (2003) 4195.

- [Mészáros, 1997] E. Mészáros, T. Barcza, A. Gelencsér, J. Hlavay, Gy. Kiss, Z. Krivácsy, A. Molnár, K. Polyák, *J. of Aerosol Science* **28** (1997) 1163.
- [Meza-Figueroa, 2007] D. Meza-Figueroa, M. De la O-Villanueva, M. L. De la Parra, *Atmospheric Environment* **41** (2007) 276.
- [Micheletti, 2012] M.I. Micheletti, L.G. Murrini, M.E. Debray, M. Rosenbusch, M. Graf, G. Ávila Cadena, P. Vitale, J. Davidson, H. Somacal. *Nuclear Instruments and Methods B.* **288** (2012) 10.
- [Na, 2004] K.Na, A.A Sawant, D.R. Cocker, *Atm. Environ.* **38** (2004) 2867.
- [Offermann, 1992] V.Offermann, C.J. Finley, *Ann. Emerg. Med.* **21** (1992) 872.
- [Ohlström, 2000] M. O. Ohlström, K. E.J. Lehtinen, M. Moisio, J. K. Jokiniemi, *Atm. Environ.* **34** (2000) 3701.
- [OLM, 2011] Országos Légszennyezettség Mérőhálózat:
<http://www.kvvm.hu/olm/>
- [Ormstad, 2000] H. Ormstad, *Toxicology* **152** (2000) 53.
- [Osán, 2000] J. Osán, C.-U. Ro, I. Szalóki, A. Worobiec, J. De Hoog, P. Joos, R. Van Grieken, *Journal of Aerosol Science.* **31** (2000) 765.
- [Osán, 2010] J. Osán, F. Meirer, V. Groma, Sz. Török, D. Ingerle, C. Strelí, G. Pepponi, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **65** (2010) 1008.
- [Özkaynak, 1996] H. Özkaynak, J. Xue, D. Spengler, L. Wallace, E.D. Pellizzari, P. Jenkins, *J. of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* **6** (1996) 57.
- [Sansalone, 1997] J.J Sansalone, S.G. Buchberger. *J. of Environmental Engineering* **123** (1997) 134.
- [Stranger, 2007] M. Stranger, S.S. Potgieter-Vermaak, R. Van Grieken, *Environment International* **33/6** (2007) 789.
- [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.

[Pederzoli, 2010] A. Pederzoli, M. Mircea, S. Finardi, A. di Sarra, G. Zanini, *Atmospheric Environment* **44** (2010) 4181.

[Poupard, 2005] O. Poupard, P. Blondeau, V. Iordache, F. Allard, *Atmospheric Environment* **39** (2005) 2071.

[Puttlitz, 2005] K.J. Puttlitz, K.A. Stalter, *Handbook of Lead-Free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*, Marcel Dekker Inc., New York, 2005, pp. 37-45.

[Paytan, 2009] A. Paytan, K.R.M. Mackey, Y. Chen, I.D. Lima, S.C. Doney, N. Mahowald, R. Labiosa, A.F. Post. *Proceedings of the National Academy of Science* **106** (2009) 4601.

[Quansah, 2009] R. Quansah, J.J.K. Jaakkola, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* **82** (2009) 529.

[Querol, 2001] X. Querol, A. Alastueya, S. Rodriguez, F. Plana, C. R. Ruiz, N. Cots, G. Massagué, G. Puig. *Atmospheric Environment* **35** (2001) 6407–6419

[Rajta, 1998] I. Rajta, G.W. Grime, Zs. Kertész, I. Borbély-Kiss, E. Koltay. *Nucl Instr. and Meth. B* **136-138** (1998) 324.

[Reichardt, 1995] T. Reichardt, *Environm. Sci. Technology* **29** (1995) 360A.

[Ruzer, 2005] L. S. Ruzer, N. H. Harley, *Aerosols Handbook, Measurement, Dosimetry, and Health Effects*, CRC Press 2005, Washington D.C.

[Rice, 2001] T. M. Rice, R. W. Clarke, J. J. Godleski, E. Al-Mutairi, N. Jiang, R. Hauser, J. D. Paulauskis, *Toxicology and Applied Pharmacology* **177** (2001) 46.

[Sajtos, 1997] Sajtos L., Mitev A., *SPSS kutatási és adatkezelési kézikönyv*. Alinea kiadó, Budapest, 2007.

[Salma, 1999] I. Salma, É. Zemlén-Papp, *Instrumental neutron activation analysis for studying size-fractionated aerosols*, *Nucl. Instr. and Meth. A.*, **435** (1999) 462.

[Salma, 2006] Salma I., Műszeres neutronaktivációs analízis. Megtalálható itt: Záray Gy. (szerk.) Az elemi analitika korszerű alkalmazásai, Akadémiai kiadó, Budapest (2006).

[Salma, 2013] I. Salma, K. Dosztály, T. Borsós, B. Söveges, T. Weidinger, G. Kristóf, N. Péter, Zs. Kertész. *Atmospheric Environment* **64** (2013) 219.

[Salvador, 2004] B. Salvador, D. Artínano, G. Alonso, X. Querol, A. Alastuey, *Atmospheric Environment* **38** (2004) 435.

[Simon, 1998] A. Simon, F. Pásztai, I. Uzonyi, A. Manuaba, Á.Z. Kiss, *Nucl. Instr. and Meth. B.* **136** (1998) 350.

[Schwarz, 2009] M.I.Schwarz, T.E.King, *Interstitial Lung Disease*, People's Medical Publishing House-USA, 2009.

[Schwikowski, 1995] M. Schwikowski, P. Seibert, U. Baltensperger, H.W. Gaggeler, *Atmospheric Environment* **29** (1995) 1829.

[Shaughnessy, 2002] R. J. Shaughnessy, B. Turk, S. Evans, F. Fowler, S. Casteel, S. Louie, 2002. *Proceedings of Indoor Air*, pp. 974–979.

[Schauer, 2001] J. J. Schauer, M. J. Kleeman, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit, *Environmental Science & Technology* **35** (2001) 1716.

[Smejde, 2001] G. Smedje, D.Norback, *Int. J. Tuberc Lung Dis* **5** (11) (2001) 1059.

[SPI-Chem, 2012] SPI-Chem™ Formvar® Resin for Electron Microscopy; http://www.2spi.com/catalog/submat/sup_film3.shtml

[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.

[Stelman, 1998] J.M. Stelman (szerk.), *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*. 4th ed., Geneva, International Labour Office, 1998.

[Tatár, 2012] Tatár E., Záray Gy. *Környezetminőség*. (2012) Typotex Kiadó.

- [Thatcher, 1995] Thatcher TL, Layton DW (1995). Atmos. Environ. **29** 1487.
- [Thatcher, 2002] T. L. Thatcher, Alvin C.K. Lai, Rosa Moreno-Jackson, Richard G. Sextro, William W. Nazaroff, Atmos. Environ. **36** (2002) 1811.
- [Tippayawong, 2009] N. Tippayawong, P. Khuntong, C. Nitatwichit, Y. Khunatorn, C. Tantakitti, Building and Environment **44** (2009) 188.
- [TOMS] R. McPeters, <http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/acdisc/TOMS>
- [Uzonyi, 2001] I. Uzonyi, I. Rajta, L. Bartha, Á.Z. Kiss, A. Nagy, Nucl. Instr. and Meth. B. **181** (2001) 193.
- [Török, 2013] Zs.Török, Zs.Kertész, R.Huszánk, I.Rajta, Z.Szikszai, L.Csedreki, A.Angyal, E.Furu, Z.Szoboszlai, Á.Z. Kiss, I.Uzonyi, J.Dani, *The new in-air micro-PIXE setup in Atomki, Debrecen*. 13th International Conference on Particle Induced X-ray Emission. Gramado, Brazil 2013.
- [US EPA, 2013] United States Environmental Protection Agency, National Ambient Air Quality Standards:
http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_index.html
- [Uzonyi, 2003] I. Uzonyi, Gy. Szabó, I. Borbély-Kiss, Á.Z. Kiss, Nucl. Instr. and Meth. B. **210** (2003) 147.
- [Uzonyi, 2005] I. Uzonyi, G. Szabó, PIXEKLIM-TPI—a software package for quantitative elemental imaging with nuclear microprobe, Nucl. Instr. and Meth. B. **231** (2005) 156.
- [Uzonyi, 2007] Uzonyi I., Ionnyaláb és röntgenanalitikai módszerek alkalmazása műtárgyak és régészeti leletek vizsgálatára. Archeometriai Műhely (2007) 11.
- [van Grieken, 1988] R. van Grieken, P. Artaxo, P. Bernard, F. Bruynseels, Ph. Otten, H. Storms, Ch. Xhoffer, Characterization of Individual Environmental Particles, In: L. Pawlowski, E. Mentasti, W.J. Lacy and C. Sarzanini, Editor(s), Studies in Environmental Science, **34** (1988) 307
- [van Vilet, 1997] P. van Vliet, M. Knape, J. de Hartog, N. Janssen, H. Harssema, B. Brunekreef, Environmental Research, **74(2)** (1997) 122.
- [Varga, 2011] Gy. Varga, Quaternary International **234** (2011) 98.

[Weiland, 1994] S.K. Weiland, K. A. Mundt, A. Rückmann, U. Keil, *Annals of Epidemiology*, **4(3)** (1994) 243.

[West, 2012] M. West, A.T. Ellis, P. J. Potts, C. Streli, C. Vanhoof, D. Wegrzynek, P. Wobrauschek, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27** (2012) 1603.

[Wake, 2002] D.Wake, D. Mark, C. Northage, *Ann.Occup. Hyg.* **46** (S1) (2002) 235.

[Wallace, 1996] L. Wallace, *Journal of Air & Waste Management Association* **46** (1996) 98.

[Worobiec, 2007] A. Worobiec, I. Szalóki, J. Osán, W. Maenhaut, E. A. Stefaniak, R. Van Grieken, *Atmospheric Environment*. **41**(39) (2007) 9217.

[whatman/polikarbonát, 2011]
<http://www.whatman.com/NucleporeTrackEtchedMembranes.aspx>

[whatman/PTFE, 2011]
<http://www.whatman.com/PRODPTFEMembranes.aspx>

[whatman, 2013]
<http://www.whatman.com/PopTopandSwinLokPlasticFilterHolders.aspx>

[Spolnik, 2007] Z. Spolnik, A. Worobiec, L. Samek, L. Bencs, K. Belikov, R. Van Grieken, *Journal of Cultural Heritage*, **8** (2007) 7.

[Žitnik, 2010] M. Žitnik, A. Kastelic, Z.Rupnik, P. Pelicon, P. Vaupetič, K. Bučar, S. Novak, Z. Samardžija, S. Matsuyama, G. Catella, K. Ishii. *Atmospheric Environment* **44** (2010) 4954.

[4/2011 VM rendelet] 4/2011 (I.14.) VM rendelete a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről, 2011. Magyar Közlöny 4, 487-533.