

1949

### Radiokarbon alapú módszerek alkalmazása természetes- és antropogén szénforrások azonosítására

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Varga Tamás

Témavezető: Dr. Molnár Mihály

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács

Fizikai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2022

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács **Fizikai Tudományok Doktori Iskola, Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programja** keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2022.augusztus.26.

Varga Tamás

doktorjelölt

Tanúsítom, hogy Varga Tamás doktorjelölt 2018-2022 között a fent megnevezett Doktori Iskola Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2022.augusztus.26.

Dr. Molnár Mihály

témavezető

#### RADIOKARBON ALAPÚ MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA TERMÉSZETES- ÉS ANTROPOGÉN SZÉNFORRÁSOK AZONOSÍTÁSÁRA

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

a fizika tudományágban

#### Írta: Varga Tamás, okleveles biotechnológus

Készült a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programja keretében

Témavezető: Dr. Molnár Mihály

Az értekezés bírálói:

Dr	
Dr	

A bírálóbizottság:

tagok: Dr Dr Dr Dr	elnök:	
Dr Dr	tagok:	
Dr		
Dr		

Az értekezés védésének időpontja: 20....

## Tartalom

Rövidítések jegyzéke	2	1
1. Bevezetés		2
2. Irodalmi áttekinté	<sup>1</sup> S	4
2.1. A természete	s (kozmogén) radiokarbon keletkezése és mérés	i lehetőségei4
2.1.1. A radioka	arbon mérési lehetőségei	5
2.1.2. A radioka	arbon mértékegységek	7
2.2. Mesterséges	radiokarbon források és az "atombomba-csúcs"	10
2.3. A Suess-effek	tus	12
2.4. A radiokarbor	n körforgása a szénciklusban	13
2.5. Biokomponer	ns tartalom mérése radiokarbon módszerrel	17
2.6. A radiokarbor	n szerepe a légköri kutatásokban	18
2.6.1. Növényi e detektálásában	és légköri minták szerepe a fosszilis kibocsátások	: 18
2.6.2. Növényi e vizsgálatokban	és légköri minták szerepe a nukleáris ipari környe	ezeti 23
2.6.3. Légköri m	nodellek alkalmazása a radiokarbon alapú légkör	i kutatásokban 25
2.7. Faévgyűrű rad detektálására	diokarbon vizsgálatok múltbéli kozmikus esemén	ıyek 26
3. Anyagok és módsz	zerek	28
3.1.Növényi minta	ák gyűjtése	29
3.1.1. Falevélm	inták Debrecenből	29
3.1.2. Falevélm	inták Bali szigetéről (Indonézia)	32
3.2. Üzemanyag n	ninták	34
3.3. Mézminták gy	yűjtése	35
3.4. Faévgyűrű mi	nták	
3.4.1. Fukushim	nai faévgyűrű minták	38
3.4.2. Kozmikus	s események detektálásához kapcsolódó faévgyű	írű minták39
3.5. Szerves mintá	ák radiokarbon AMS vizsgálata	40
3.5.1. Falevél- é	és fűszálminták preparálása	40

3.5.2. Üzemanyagminták preparálása41
3.5.3. Mézminták preparálása42
3.5.4. Faévgyűrűk preparálása43
3.6. A feltárt CO $_2$ gáz tisztítása és grafitizálása44
3.7. A <sup>14</sup> C gyorsítós tömegspektrometriai mérés47
3.8. Alkalmazott mértékegységek49
3.9. Biokomponens-arány számolása49
3.10. A HYSPLIT modell bemenő adatai51
4. Eredmények és értelmezésük52
4.1. Növényi minták fosszilis széntartalmának vizsgálata városi és háttérterületeken52
4.1.1. Debreceni növényi minták eredményei52
4.1.2. Indonéziai növényi minták eredményei58
4.2. Üzemanyagminták eredményei61
4.2.1. Ismert biokomponens tartalmú folyékony üzemanyag minták <sup>14</sup> C eredményei61
4.2.2. Üzemanyagok nemzetközi összemérés <sup>14</sup> C eredményei65
4.3. Mézek izotópanalitikai eredményei70
4.3.1. Akácméz és ismeretlen botanikai eredetű minták radiokarbon eredményei70
4.3.2. Repce, napraforgó és erdei mézek radiokarbon eredménye73
4.4. Faévgyűrű idősorok eredményei80
4.4.1. Fukushimai faévgyűrű minták eredményei
4.4.1.1. Trajektóriamodellezés eredményei84
4.4.2. Kozmikus esemény detektálásához kapcsolódó minták eredményei87
5. Összefoglalás91
6. Summary95
7. Köszönetnyilvánítás99
9. Irodalomjegyzék100
Függelék

## Rövidítések jegyzéke

AMS – Accelerator Mass Spectrometry (gyorsítós tömegspektrometria)

ATOMKI – Atommagkutató Intézet

CEDAD – Università del Salento, CEntro di DAtazione e Diagnostica

CRDS – Cavity Ring Down Spectroscopy (üreglecsengési spektroszkópia)

GPC – Gas Proportional Counting (Gázproporcionális számlálás)

ETH – Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich (Swiss Federal Institute of Technology in Zürich)

FAME – Fatty Acid Methyl Ester (zsírsav metil észter)

HEM – High Energy Magnet (nagyenergiás mágnes)

HYSPLIT – Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory modell

HVO – Hydrotreated Vegetable Oil (hidrogénezett növényi olaj)

IAEA – International Atomic Energy Agency (Nemzetközi Atomenergia-Ügynökség)

IKER – Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ

INES – International Nuclear and Radiological Event Scale (Nemzetközi Nukleáris és Radiológiai Esemény Skála)

LEM – Low Energy Magnet (alacsonyenergiás mágnes)

LSC – Liquid Scintillation Counting (folyadékszcintillációs számlálás)

MICADAS - Mini CArbon DAting System

NSC – Non-Structural carbohydrates (nem strukturális szénhidrátok)

pMC - percent Modern Carbon

POC – Particulate Organic Matter (lebegő szervesanyagtartalom)

ppb – part per billion, az egész milliárdad része (10-9)

ppm – part per million, az egész milliomod része (10<sup>-6</sup>)

ppt- part per trillion, az egész billiomod része (10<sup>-12</sup>)

SOC – Soil Organic Matter (talaj szervesanyagtartalom)

### 1. Bevezetés

radiokarbon (14C, radioaktív szénizotóp) alapú analitikai A módszereket napjainkban már nem csak a régészeti célú felhasználások körében alkalmazzák, elterjedtek környezeti, légköri, ipari és egyéb interdiszciplináris kutatási, valamint alkalmazási területeken egyaránt. A fotoszintézis révén az egyes növényi szerves minták a keletkezésük időszakára jellemző légköri szén-dioxid <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>Cizotóparányát (a 14 és 12 tömegszámú szénizotóp egymáshoz viszonyított arányát) tükrözik. Ezáltal faévgyűrűk és falevelek segítségével vizsgálhatók a fosszilis és nukleáris eredetű CO2 kibocsátások mértékei. A növényi minták segítségével olyan földrajzi területek légköri értékei is monitorozhatóvá válnak, amelyek a műszeres mintavétel vagy in-situ légköri mérések számára nehezen elérhetők. A légköri atombomba-kísérletek következtében keletkezett úgvnevezett  $^{14}C$ atombomba-csúcs alkalmazásával a 60-as évek után keletkezett biológiai eredetű minták nagy pontosságú kormeghatározása valósítható meg. A hosszabb faévgyűrű idősorok alkalmazásával pedig több ezer éves, akár csillagászati vonatkozású szén izotóparány lenyomatokat is vizsgálhatunk, ezáltal a múltbeli, kozmikus eredetű, szupernóva és naptevékenység változásaira utaló, hirtelen légköri <sup>14</sup>C szint ugrások is kimutathatók.

Annak köszönhetően, hogy a növények pontosan tükrözik a légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányt, nem csak a környezettudományban, hanem számos iparágban is hasznosak a radiokarbonos mérések. Ugyanis a fosszilis, illetve a modern biológiai eredetű széntartalmú szervesanyagok <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparánya jelentősen különbözik, mivel a fosszilis anyagok, az idős geológiai kornak köszönhetően, nem tartalmaznak 14C izotópot, ezzel szemben a recens, jelenkori növényi termékek <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránya a légköri CO<sub>2</sub>-éval egyensúlyi állapotban van. Ezért a fosszilis és jelenkori biológiai forrásból származó szén a radiokarbon alapú mérések segítségével megkülönböztethető, amivel a keverék minták biokomponens-aránya is meghatározható. Ez alapján a gyorsítós tömegspektrometriai alapú <sup>14</sup>C mérés alkalmazható üzemanyagok, műanyagok és egyéb összetett (biológiai és fosszilis összetevőt is egyszerre tartalmazó) anyagok biokomponens tartalmának nagypontosságú mérésére. Valamint a módszert fel lehet használni alapanyagok és késztermékek biotartalom, vagy éppen fosszilis szennyezés vizsgálatára egyaránt. A modern izotópanalitikai eszközök segítségével nyomnyi mennyiségű (<1%) széntartalmú komponensek vizsgálata végezhető el nagy felbontással, ami a kisebb mértékű, akár 0,5 %-os szennyezések kimutatását is lehetővé teszi. Így a radiokarbon alapú biokomponens-tartalom mérés az ipar számára is hasznos információt szolgáltat, és felhasználható minőségbiztosítási, vagy anyagvizsgálati elemzések lefolytatására egyaránt, ugyanazon az elven, ahogy a környezeti vizsgálatoknál a növényi minták fosszilis tartalma meghatározható.

A Doktori munkámhoz kapcsolódó kutatásokat az Eötvös Lóránd Kutatási Hálózathoz tartozó Atommagkutató Intézet (ATOMKI), Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központjában (IKER) végeztem Debrecenben, ahol környezeti (falevél, pázsitfüvek levele, faévgyűrű) és ipari eredetű (méz és üzemanyag) szerves minták szén izotópanalitikai vizsgálatait hajtottam végre. Kutatómunkám célja volt, hogy a radiokarbon mérésén alapuló módszereket olyan új mintatípusokra és alkalmazási területekre is kiterjesszem, amelyekre korábban hazánkban nem volt példa. Doktori munkám során üzemanyag-vizsgálatokat folytattam a biokomponens tartalmat illetően, hogy meghatározzam az általunk összeállított mérési elrendezés pontosságát. Élelmiszerek esetében mézek izotópanalitikai vizsgálatát  $^{14}C/^{12}C$ hajtottam végre izotóparány mérésen alapuló gyorsítós vizsgáljam tömegspektrometriai módszerrel, hogy mézminták а korolhatóságát és a módszer alkalmazhatóságát ezen a környezettudományi területen. A magyarországi és külföldi mintavételi pontokon gyűjtött növényi (fű-, falevél és faévgyűrű) minták esetében pedig a fosszilis és nukleáris kibocsátások detektálására, valamint múltbéli kozmikus események <sup>14</sup>C lenyomatainak feltárására alkalmaztam a módszert.

### 2. Irodalmi áttekintés

# 2.1. A természetes (kozmogén) radiokarbon keletkezése és mérési lehetőségei

A radiokarbon (C-14, <sup>14</sup>C) a szén 14-es tömegszámú radioaktív izotópja. A szén 12-es (<sup>12</sup>C) és 13-as (<sup>13</sup>C) tömegszámú izotópjaival együtt természetes izotóp. A <sup>12</sup>C-höz képest mindössze  $10^{-12}$  részarányban fordul elő. A <sup>14</sup>C bétasugárzó radioaktív izotóp, felezési ideje 5700±30 év. ß<sup>-</sup> bomlással, egy elektron és egy antineutrínó kibocsátásával nitrogén 14-re (<sup>14</sup>N) bomlik (Karlen et al., 1968; Kutschera, 2019, 2013).

Természetes úton a felső légkörben, a sztratoszférában keletkezik, ahol a beérkező kozmikus háttérsugárzás hatására létrejövő másodlagos részecskék, lassú neutronok a jelentős mennyiségben megtalálható <sup>14</sup>N izotóppal magreakcióba lépnek, és a folyamat (<sup>14</sup>N(n,p)<sup>14</sup>C) következtében <sup>14</sup>C keletkezik (Lal and Suess, 1958). A légköri keletkezést követően CO<sub>2</sub>-dá oxidálódik és belép a földi szén körforgásba, aminek köszönhetően eljut a bioszférába is (Rakowski, 2011; Turnbull et al., 2017; Weinstock and Niki, 1972). Az 1. ábrán látható módon, jelentős része a hidroszférában, óceánokban halmozódik fel (93,4 %), csekélyebb mennyiség a bioszférában (3,8 %) és a légkörben (1,9 %) található (Damon, 1968).





A radiokarbon a Földön nem egyenletesen oszlik el, és a felezési idejének is köszönhetően vannak olyan rétegek, közegek, ahol jelentősen kisebb mennyiségben, vagy egyáltalán nem fordul elő. A légkörben és a bioszférában jól mérhető mennyiségű radiokarbon található, ezzel ellentétben a föld mélyén előforduló fosszilis anyagokban, mint a kőolaj és földgáz, a 5700±30 éves felezési idő és a hosszú geológiai tartózkodási idő (akár több száz millió év) következtében (Berner, 2003), a radiokarbon mennyisége nullának tekinthető (Suess, 1955).

#### 2.1.1. A radiokarbon mérési lehetőségei

A <sup>14</sup>C koncentrációjának mérése jelentős fejlődésen ment át a radiokarbon alapú kormeghatározás felfedezőjének, Willard F. Libby-nek a munkássága óta, akit 1960-ban kémiai Nobel-díjjal jutalmaztak a módszer kidolgozásáért.

A kezdeti időkben a mintában lévő szén fajlagos <sup>14</sup>C koncentrációját aktivitásméréssel, bomlásszámlálással határozták meg. Ebbe a méréstechnikai csoportba tartozik a gázproporcionális számlálási (GPC, gas proportional counting) és folyadékszcintillációs számlálási (LSC, liquid scintillation counting) módszer is. A GPC technika esetében rendkívül tiszta mintagázt kell előállítani a vizsgálni kívánt mintából, amely lehet szén-dioxid, metán, acetilén vagy etén. Az előkészített mintagázt egy vákuumtömör csőbe töltik töltőgázzal, amely a bomlás során keletkezett részecskék hatására vezetővé válik, így elektromos jelként detektálható minden egyes egyedi bomlás (Bódizs, 2009; Cook and van der Plicht, 2014; Csongor and Hertelendi, 1986; Theodorsson, 1991).

Az LSC technikánál a minta széntartalmából valamilyen folyadékot kell előállítani. A legjobban a benzol szintézises eljárás terjedt el, ahol a mintából előállított benzolt egy speciális, úgynevezett szcintillációs koktél nevű folyadékkal kevernek össze. A minta <sup>14</sup>C izotópjainak bomlása következtében a szcintillátormolekula kémiai kötései gerjesztődnek, amely fénykibocsátás kíséretben tér vissza alapállapotába. Ezeket a jeleket fotoelektron-sokszorozóval aztán detektálni lehet. Mind a GPC és LSC műszereken alapuló technika grammnyi mintamennyiségeket igényelnek, és mivel bomlásszámláláson alapul, így a mérés ideje is akár napokat vehet igénybe egy nagyon idős minta esetében. A megfelelő mérési statisztika elérése érdekében a több mint 40000 éves minták esetében a 3-5 napot is elérheti a mérésidő (Bódizs, 2009; Theodorsson, 1991).

A GPC és LSC technikával szemben a gyorsítós tömegspektrometriai (AMS, accelerator mass spectrometry) elvén működő berendezések és méréseik jóval kisebb mintamennyiséget igényelnek, és jelentősen rövidebb mérési idővel képesek ugyanolyan pontosságú eredményt szolgáltatni. Ebben az esetben a mintából kinyert szenet, általában grafit (szilárd), vagy széndioxid (gáz) formában juttatják be a tömegspektrométerbe, amely nem bomlásokat számol, hanem a szénizotópok arányát méri a mintában. Korábban a <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány-méréstől külön, egy <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány-mérő tömegspektrométerrel történt a stabilizotóp-arányok mérése, amelv elengedhetetlen az izotóparány eltolódás korrekcióba vételéhez, ám ez ma már számos esetben párhuzamosan, ugyanazzal a műszerrel történik. Α stabilizotóparány-mérés alapján elvégzett korrekcióra azért van szükség, mert a különböző tömegszámú izotópok egyes fizikai, kémiai és biológiai folyamatokban eltérő mértékben és sebességgel vesznek részt, így a kiindulási és végtermék izotóparánya eltérő lehet, tehát frakcionálódhat. Ez a frakcionálódás hatással van a végtermék, tehát a minta <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányára is, ezért korrekcióba kell venni a párhuzamos <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány mérés alapján. Az, hogy párhuzamosan és egyazon műszeren történik a  ${}^{13}C/{}^{12}C$  és  ${}^{14}C/{}^{12}C$ izotóparányok mérése, sokkal megbízhatóbb, mert a minta szénizotópjainak ionforrásban történő frakcionálódása is számításba vehető. Az ionforrásban negatív szénionok kerülnek előállításra, majd a gyorsító fosztóterében az interferáló molekulaionok ütköztetése történik meg He, vagy N<sub>2</sub> gázban. Itt a molekulaionok nagy része széttörik és nem képes eljutni a szénizotópokat érzékelő detektorokba. Az ionnyalábok szétválasztását mágnesek és elektrosztatikus-tér analizátor segítségével oldják meg. Ezzel a módszerrel általánosan ~1 mg széntartalmú minta mérése végezhető el, de különleges módszerekkel mindössze 1 µg minta mérése is kivitelezhető. Egy 1 mg széntartalmú minta esetében fél órás mérésidővel ugyanolyan ezrelékes pontosság érhető el, mint a GPC vagy LSC jóval hosszabb, több napos mérésével. A radiokarbon mérések körében jelenleg (2022) az AMS a leginkább alkalmazott technika, mivel mintaigénye kicsi, így az értékes régészeti minták, kis széntartalmú minták (pl: meteoritok, egyedi minták, jég fúrásmagok és zárványaikból származó gázok, stb.) nagy felbontású és pontosságú mérése is elvégezhető (Fahrni et al., 2013; Heal et al., 2011; Kutschera, 2016, 1983; Linick et al., 1989; Steier et al., 2004; Synal et al., 2007; Theodorsson, 1991). Az AMS módszernek egyben hátránya is a kis mintamennyiség, hiszen a kisebb minta könnyebben elszennyezhető, így rendkívül fontos a minta előkészítésének tisztasága. A kis mintamennyiség következtében pedig a minta reprezentativitásának biztosítása is fontos feladat. A preparáláskor meg kell győződni, hogy a minta homogén, az abból kiválasztott rendkívüli kis mintamennyiség a teljes mintát képes reprezentálni.

Az AMS technika mellett a pozitívion tömegspektrometria (PIMS, positive ion mass spectrometry) is megjelent napjainkban a radiokarbon mérések és műszerek palettáján. A PIMS technikánál az ionforrás egy elektron ciklotron rezonancia (electron cyclotron resonance) elvű ionforrás, ami pozitív töltésű szén ionokat állít elő a mintából. Különlegessége az, hogy nem szükséges szilárd grafitminta előállítása a méréshez, hanem CO<sub>2</sub> mintából képes nagy pontosságú szénizotóp-arány mérésre. Mivel a nitrogén is rendelkezik stabil pozitív ionnal, így ezek eliminálását is el kell végezni, amire

egy töltéscserélő cellát alkalmaznak. A minta bevitele automatikus, kapcsolt égető rendszereken on-line is megtörténhet, mivel a grafitizálás lépése elhagyható (Freeman et al., 2015).

A tömegspektrométerek mellett az üreg lecsengési spektroszkópia (CRDS, cavity ring-down spectroscopy) is megjelent a stabilizotóp-mérések mellett a radiokarbon méréseknél is. Ez egy nagy érzékenységű optikai spektroszkópiai módszer, amely során egy szabályozott hőmérsékletű és nyomású, tükröket tartalmazó üregbe engedett mintagázt (CO<sub>2</sub>) világítanak meg specifikus lézernyalábbal. Majd a lézernyalábot kikapcsolják, és mérik a fényintenzitás exponenciális lecsengését az üregben. A lecsengés alatt a fény rendkívül nagy távolságot (több km-es utat) tesz meg a tükrök között. Amennyiben a specifikus lézer útjában a fényt elnyelő anyag, például a mintagáz tartózkodik, úgy a molekulák elnyelése miatt ez a lecsengés gyorsabb lesz. Ezen az elven a koncentrációt is lehet mérni. A különböző gázok elnyelési sávja izotópspecifikusan is vizsgálható, így téve lehetővé az izotóparány mérését a mintában. Elsősorban stabilizotóp-aránymérésben alkalmazott módszer, de már megjelentek a <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányt mérő műszerek is. A CRDS alapú radiokarbon mérések még nem érik el a tömegspektrometriai és a korábbi mérési módszerek pontosságát, általában mintamennyiség igényük is sokszorosan meghaladja az 1 mg-ot, de például különböző anyagok biokomponens tartalmának mérésére már sikeresen alkalmazták (Delli Santi et al., 2021; Genoud et al., 2019, 2015).

A CRDS módszer mellett megjelent a fotoakusztikus spektroszkópia is, mint alkalmazható radiokarbon (szintén CO<sub>2</sub>-ból) aránymérési módszer. A műszerben egy kvantum kaszkád lézer segítségével mérik a <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> abszorpcióját, aminek minimális az interferenciája más szénizotópokat tartalmazó CO<sub>2</sub> molekulával. A módszerrel akár már 100 ppt koncentrációjú <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> mérések is elvégezhetők, ám a természetes szint ennél sokkal alacsonyabb, 1,2 ppt körülire tehető. Emiatt a módszer jelenleg még korlátozottan alkalmazható, akárcsak a CRDS alapú mérés, de radiokarbonban dúsult területeken, például atomerőművek kibocsátásánál in situ alkalmazható lehet, így sokkal nagyobb felbontású kibocsátási méréseket lehet végezni (Fatima et al., 2021). A jelenleg alkalmazott mintavételi technikák csak nagyon nehezen és költségesen teszik lehetővé az órás felbontású kibocsátási adatok kinyerését, így ezeken a területeken várható az olcsóbb, in-situ módon is alkalmazható műszerek elterjedése.

#### 2.1.2. A radiokarbon mértékegységek

A radiokarbon fajlagos aktivitása megadható az egységnyi tömegben, vagy térfogatban időegység alatt történő bomlások számával (Bq/g, Bq/m<sup>3</sup>) is,

ám a radiokarbon alapú kutatásokban több mértékegység is általánosan alkalmazott az egyes kutatási területektől függően. Ezen mértékegységek főleg a minta széntartalmához viszonyított fajlagos (radiokarbon) radioaktivitását írják le. Ezen mértékegységekben az értékek megadásához viszont a minta szén stabilizotóp-arányát is meg kell határozni, mert az izotópfrakcionálódás befolyásolja végeredményt. stabilizotóp-arány eltolódását a А (izotópfrakcionálódást) a minta <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C értékének nemzetközi standardhoz (Vienna Pee Dee Belemnite, VPDB) viszonyított, ezrelékben megadott értéke írja le (Coplen, 1994). Ez az érték azt jelenti, hogy a minta izotóparánya mennyiben különbözik a VPDB standard referenciaanyag izotóparányától, amit befolyásolhatnak a különböző biológiai, kémiai és fizikai folyamatok. Ez ugyanúgy értendő természetes és a minta előkészítése során alkalmazott folyamatokra:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{\left(\frac{1^{13}C}{1^{12}C}\right)_{minta}}{\left(\frac{1^{13}C}{1^{12}C}\right)_{standard}} - 1\right) x1000\%_0$$
(1)

Ahol a  ${}^{13}C/{}^{12}C_{minta}$  és  ${}^{13}C/{}^{12}C_{standard}$  értékek az azonos körülmények között mért izotóparányokat jelentik a mintát és a standardot illetően. Ezen mérés alapján becsülhető a  ${}^{14}C/{}^{12}C$  izotópfrakcionálódás is, ami a mért  $\delta^{13}C$  izotópfrakcionálódás kétszerese. A NIST (National Institute of Standard and Technology) oxálsav standardra mért  $\delta^{13}C$  értékét a radiokarbon aktivitásának mérésénél szintén korrekcióba kell venni.

A <sup>14</sup>C 5700±30 éves felezési idejű folyamatos bomlásának köszönhetően nem állítható elő olyan referenciaanyag, amelynek aktivitása nem csökken az idővel. Ezért, továbbá a nukleáris fegyverkísérletek hatásainak kiküszöbölésére és az eredmények összehasonlíthatósága érdekében a mért <sup>14</sup>C koncentrációt az 1950-es évre vonatkoztatva szokták megadni. Az 1950hez kötött vonatkoztatási szinten így változatlan a mérésekhez alkalmazott NIST által gyártott hiteles oxálsav standard (SRM 4990C) <sup>14</sup>C értéke, a folyamatos bomlás ellenére (Stuiver and Polach, 1977).

A tetszőleges időpillanatban mért  $A_{OX}$  standard aktivitását a stabilizotóp frakcionálódása ( $\delta^{13}$ C) szerint -19‰-re normáljuk és megszorozzuk 0,95-el, így kapjuk az  $A_{ON}$  értéket (Stuiver and Polach, 1977):

$$A_{ON} = 0.95 A_{OX} \left( 1 - \frac{2(19 + \delta^{13}C)}{1000} \right)$$
(2)

Az A<sub>ON</sub> értékből az 1950-re vonatkozó nemzetközi standard aktivitását (A<sub>abs</sub>) a bomlástörvény szerint korrigálva számítjuk ki (Stuiver and Polach, 1977):

$$A_{abs} = A_{ON} \cdot e^{\lambda \cdot (y - 1950)} e^{\lambda \cdot (y - 1950)}$$
(3)

Ahol a  $\lambda$  a radiokarbon-izotóp bomlási állandója, az y pedig a mérés éve. Az így számolt A<sub>abs</sub> megfelel az északi félgömbön 1890-ben keletkezett faévgyűrű referenciaanyag fajlagos <sup>14</sup>C koncentrációjának (1950-ben), ami 0,226 Bq/g fajlagos szén aktivitást jelent.

A mért ismeretlen minták esetén, függetlenül azok eredetétől, a  $\delta^{13}$ C értékük alapján a VPDB standardhoz viszonyítva egységesen -25‰-re normalizálják az izotópfrakcionáció miatti  ${}^{14}$ C/ ${}^{12}$ C izotóparány eltolódás korrekcióba vételéhez (A<sub>SN</sub>) (Stuiver and Polach, 1977):

$$A_{SN} = A_S \left( 1 - \frac{2(25 + \delta^{13}C)}{1000} \right)$$
(4)

Ahol az As a minta nettó specifikus <sup>14</sup>C aktivitása (a minta mért specifikus <sup>14</sup>C aktivitásának és a háttér specifikus <sup>14</sup>C aktivitásának különbsége).

A légköri és környezettudományi vizsgálatok során  $\Delta^{14}$ C mennyiségben szokás megadni az eredményeket, ami a minta fajlagos <sup>14</sup>C koncentrációját jelenti a mérés évében az abszolút standardhoz viszonyítva (Stuiver and Polach, 1977):

$$\Delta^{14}C = \left(\frac{A_{SN}}{A_{abs}} - 1\right) 1000\%0$$
<sup>(5)</sup>

Hasonlóan gyakran használt egység a modern szén százalék (pMC, percent Modern Carbon) is. A pMC mértékegység a nemzetközi standard aktivitását veszi 100%-nak (Stenström et al., 2011):

$$pMC = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} 100\%$$
<sup>(6)</sup>

Ahol az A<sub>SN</sub> és A<sub>ON</sub> egyenként a minta és a standard mért és normalizált aktivitása. Ezen eredmények 1950-re vannak vonatkoztatva, így nem változnak az idővel.

Az egyes radiokarbon mértékegységek átszámolhatók egymásba, gyakran a felhasználás és alkalmazott tudományterület dönti el, hogy mely mértékegység kerül alkalmazásra. Az említett mértékegységeken túl, még alkalmaznak másokat is ( $\delta^{14}$ C, F<sup>14</sup>C, f<sub>m</sub>), ám ezeket dolgozatomban nem használom, így nem kerülnek bemutatásra (Stenström et al., 2011).

#### 2.2. Mesterséges radiokarbon források és az "atombombacsúcs"

Mesterséges úton a <sup>14</sup>C a különböző nukleáris létesítményekben és atomreaktorokban előidézett maghasadás következtében keletkezik. Az ott nagy mennyiségben előforduló szabad neutronok reakcióba lépnek az atomreaktor üzemanyagában lévő oxidokkal, a moderátorral, a szerkezeti anyagokkal és a hűtőközeggel, és ennek során <sup>14</sup>C izotópokat hoznak létre (pl:  $^{13}C(n,\gamma)^{14}C$ .  $^{14}N(n,p)^{14}C$  $^{17}O(n,\alpha)^{14}C$ , reakciók) (Magnusson, 2007: Mughabghab and Garber, 1981). Az atomcsend egyezménynek köszönhetően napjainkban a békés célú, energiatermeléshez használt nukleáris reaktorok, kutatóintézmények és ezek hulladékait tároló létesítményekből származik a mesterséges radiokarbon jelentős része. A reaktorokból származó radiokarbon meghatározó hányada a szellőzőkéményeken, gáz formájában jut a körnvezetbe, illetve tervszerű kibocsátásként a szennyvízkibocsátás során. A reaktorok kibocsátásához köthető kollektív effektív dózis tekintetében a radiokarbon hozzájárulása az egyik legnagyobb, melyekbe beletartozik a reprocesszáló üzemek hozzájárulása is, ahol a kiégett fűtőelemeket hasznosítják újra (IAEA, 2004; UNSCEAR, 2000).

Nem csak ellenőrzött, ipari körülmények között keletkezhet emberi hatásra radiokarbon, hiszen az atombomba robbantások és kísérletek következtében szintén jelentős mennyiségű radiokarbon jutott a légkörbe (2. ábra).



2. ábra: Az atombombakísérletek következtében létrejött "atombomba-csúcs" a föld különböző zónáiban (a) és a Föld zonális felosztása radiokarbon eloszlása szerint(b)(Hua et al., 2021)

Ezek a robbantások 1950 és 1963 között közel duplájára emelték a természetes légköri radiokarbon szintet (100 pMC-ről közel 200 pMC-re), amely az 1963ban hatályba lépett atomcsend egyezmény után folyamatos csökkenést mutat (Graven et al., 2017; Hua et al., 2021, 2013; Turnbull et al., 2017).

Ezt a globálisan, légköri és faévgyűrű mintákból is kimutatható <sup>14</sup>C atombomba-csúcsot számos minta típus esetében fel lehet használni, mint kalibrációs görbét, amellyel éves, vagy esetenként annál is pontosabb kormeghatározásra van lehetőség modern (1950 utáni) minták esetében (Hua et al., 2021). Az atomcsend egyezmény előtti atombomba-kísérletek területi eloszlása miatt a Föld különböző területein (zónáiban) nem egyenlő eloszlásban volt mérhető a légköri <sup>14</sup>C emelkedése, csúcsa és 1963 utáni csökkenése sem (2. ábra). Ezért a kalibrációs görbeként használt atombombacsúcsot is zonális értelmezésben kell használni, a minta származási helyétől függően. A magyarországi mintavételi pontok az Északi félteke 1. zónájába (NH Zone 1) tartoznak, ám ahogy a 2/b ábra mutatja, a Föld különböző pontjairól származó minták más zónához tartoznak. Napjainkra a CO2 légköri eloszlásának, és a jelentős lokális <sup>14</sup>C források (szűk területre koncentrálódó atombomba-kísérletek) megszűnésének köszönhetően а zónák közti különbségek elenyészőnek mondhatók. Számos, lokális mérések alapján készült "atombomba-csúcs" görbe került publikálásra napjainkig. Egyes esetekben, mint például a Hua és munkatársai (20219 által publikált görbe esetében, a publikált adatsor számos mintasorozat összegzéséből áll össze. Ezeknek az adatsoroknak eltérő az idő és térbeli felbontása, illetve a hosszúsága is (Graven et al., 2017; Hertelendi and Csongor, 1982a; Hua et al., 2021; Kontul' et al., 2020b; Turnbull et al., 2017).

A légköri atombomba-kísérletek következtében megnövekedett, majd lecsengő légköri atombomba-csúcs görbéjét közvetett módon számos esetben használták különböző modern anyagok kormeghatározására és orvosi célú kutatásokra. Az egyik legjelentősebb felhasználási terület az értékes modern (alap)anyagok, mint például muzeális bor és elefántcsont akár éves pontosságú kormeghatározása, , ahol a <sup>14</sup>C módszer rendkívüli módon támogathatja például az igazságügyi, bűnügyi szakértői döntéseket. Az atombomba-csúcs értékeihez, mint várt értékhez hasonlítva például egy-egy értékes minta mért <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányát, az eltérésből a hamisításra és a minta valós korára vonatkozóan vonhatunk le következtetéseket (Burchuladze et al., 1989; Cook et al., 2020; Kaizer et al., 2018; Martin & Thibault, 1995; Palstra et al., 2008; Povinec et al., 2020; Sakurai et al., 2013; Schönhofer, 1989, 1992; Zoppi et al., 2004). A bomba-csúcs felhasználása számos egészségügyi és az emberi szervezettel, az emberi test szénkörforgalmával kapcsolatos kutatásban jelentős szerepet játszott, több kiemelt kutatás alapját képezte. Különböző szövetek, szervek és az emberi testben fellelhető anyagok szén-körforgalmát, keletkezésének és fejlődésének dinamikáját állapították meg az erre alapozott módszerekkel. A <sup>14</sup>C, mint természetes nyomjelző, lehetőséget nyújtott az agy (Bergmann et al., 2012), a szem (Rinyu et al., 2019), a haj és köröm (De La Torre et al., 2014; Geyh, 2001), a zsírszövet (Arner et al., 2011), az epekő és a vesekő (Druffel and Mok, 1983; Levchenko and Williams, 2016) szénkörforgalmának vizsgálatára és számos más emberi szöveten végzett alapkutatási kísérlethez is (Falso & Buchholz, 2013; Georgiadou & Stenström, 2010; Harkness & Walton, 1972; Libby et al., 1964; Nydal et al., 1971; Stenhouse & Baxter, 1977; Stenström et al., 2010; Wild et al., 2000).

#### 2.3. A Suess-effektus

A modern kor egyik legjelentősebb globálisan környezetterhelő tevékenysége a fosszilis tüzelőanyagok égetéséből származó, üvegházhatású CO<sub>2</sub> gáz emissziója. Ezen fosszilis anyagok különlegessége az, hogy széntartalmuk rendkívül nagy, viszont a hosszú, több millió éves geológiai tartózkodási idő miatt a bennük jelen lévő radiokarbon mára teljes mértékben elbomlott. Így ezen üzemanyagok elégetésével <sup>14</sup>C mentes CO<sub>2</sub> kerül kibocsátásra ( $\Delta^{14}$ C értéke -1000 ‰, pMC értéke 0). Ez a légkör <sup>12</sup>C és <sup>13</sup>C tartalmánál pozitív hozzájárulásként jelenik meg, azonban ezzel együtt a  $^{14}C/^{12}C$  arányt csökkenti. Bár fosszilis eredetű CO<sub>2</sub> kibocsátás történhet természetes úton a geológiai tárolókból, például vulkáni, mofetta, vagy egyéb mélységi eredetű gázkibocsátás során, de mára sokkal jelentősebb a mesterséges úton, fosszilis tüzelőanyagok égetésével történő kibocsátás. Az ipari energiatermelés, földgáz, kőszén, vagy kőolaj égetéséből származó kibocsátástól a lakossági széntüzelésen át, a közlekedési eredetű üzemanyag égetésig mind igen jelentős fosszilis CO<sub>2</sub> emissziót jelent globálisan. Ami így a szén-ciklusból korábban kizárt szenet újra visszajuttatja a légkörbe. A fosszilis tüzelőanyag-égetésből származó, <sup>14</sup>C mentes CO<sub>2</sub> légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányt hígító hatását a felfedezője után (1955, Hans Suess) Suesseffektusnak nevezzük, aminek a légköri  $CO_2 \Delta^{14}C$  értékére gyakorolt hatása például a 3. ábrán is látható (Capano et al., 2010; Cook et al., 2001; Keeling, 1979; Kontul' et al., 2020c; Rakowski et al., 2008; Shore et al., 1995; Sóki and Csige, 2016; Suess, 1955).

Suess (1955) faévgyűrű <sup>14</sup>C mérések által mutatta ki, hogy az ipari forradalmat követő időszakban, az 1900-as évektől kezdődően csökkent a légkör <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparánya, amely az antropogén, fosszilis üzemanyagok égetéséből eredő <sup>14</sup>C mentes CO<sub>2</sub> kibocsátásnak tulajdonítható (Suess, 1955).



 3. ábra: Faévgyűrűk (származási hely: Olympic Peninsula, USA,47°46'N, 124°06'W)Δ<sup>14</sup>C értékének 1900 utáni meredek csökkenése mutatja a fosszilis tüzelőanyagok hígító hatását (Stuiver & Quay, 1981)

#### 2.4. A radiokarbon körforgása a szénciklusban

Az előző fejezetekben bemutattam, hogy a radiokarbonnak természetes és mesterséges forrásai is léteznek, illetve a Suess effetus a légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arány csökkenését okozza. A forrásoktól függetlenül, a <sup>14</sup>C kémiailag ugyanúgy viselkedik, mint a szén stabilizotópjai, így azokkal hasonló kémiai és biológiai folyamatokban vesz részt. Több olyan folyamat van, ami így nyelőként viselkedik a <sup>14</sup>C-re nézve.

Mivel a légköri radiokarbon jelentős része szén-dioxid formában van jelen, így a bioszféra a vegetáció fotoszintézise útján ugyanúgy nyelője a légköri radiokarbonnak, mint a CO2-nak. A fotoszintézis során a növények szénforrásként használják fel a szervetlen CO2-ot a szervesanyagaik létrehozására, így a légkörben CO<sub>2</sub>-á oxidálódott <sup>14</sup>C izotóp is belép a biológiai szén körforgásba (Hajdas et al., 2021; Rom et al., 2000). A fotoszintézisnek három típusát különböztetjük meg, amelyek a C3 (a szén-dioxid megkötése először három szénatomos szerves savban történik), C4 (a szén-dioxid megkötése először négy szénatomos szerves savban történik), és a CAM (Crassulacean Acid Metabolism, szukkulensek savas anyagcseréje, szintén 4 atomos szerves savban történik a CO2 megkötése elsőként, de a re-fixálás nem térben, hanem időben elválasztva történik) típusok (Lawson et al., 2022). Magyarországon mindhárom típusú fotoszintézis útvonalat használó növény megtalálható, ám a mérsékelt és hideg éghajlati övön a legelterjedtebb a C3 típus. Példáulpéldáulp a kukorica a C4 típusba tartozik, míg a CAM típusba többek között orchideák és kaktuszok sorolhatók. A különböző fotoszintézis típusú növények egymástól megkülönböztethetők szén stabilizotóparánymérésekkel, mivel az azokban lezajló eltérő fotoszintézis útvonal eltérőeltolódást okoz a <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányban. Ez a jelenség képezi az egyik legelterjedtebb mézhamisítási mód felderítésére irányuló stabilizotópos

vizsgálat alapját is (White and Winters, 1989). A növények széntartalmának jelentős része a fotoszintézis során, CO<sub>2</sub>-ból előállított molekulákból származik (pl: fehérjék, glükóz, cellulóz). Ennek következtében a teljes bioszféra szoros kapcsolatban áll a légkör <sup>14</sup>C szintjével a táplálékláncon keresztül, melynek jelenkori (2022) értéke ~100 pMC-re (~0 ‰  $\Delta^{14}$ C-re) tehető.

A radiokarbon vizsgálatok szempontjából az egyik legjelentősebb szervesanyag a cellulóz molekula, amely béta-glükózegységekből felépülő lánc alakú poliszacharid, és a növényi sejtfal alapvázát alkotja (Bai et al., 2019). Az éves szinten keletkező faévgyűrűkben található cellulóz bizonyítottan a légköri CO<sub>2</sub> adott évre jellemző <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányát tükrözi, ami így a radiokarbon kormeghatározáshoz használt kalibrációs görbe alapját is adja (Hua et al., 2021; Němec et al., 2010; Reimer et al., 2020; Southon and Magana, 2010).

A növények különböző anyagai azonban nem feltétlenül tükrözik hűen az adott évre jellemző légköri <sup>14</sup>C szintet. Fontos továbbá, hogy mivel a faévgyűrűk keletkezése kifejezetten az évszakok periodikus változásához köthető, ezért nem minden fa faj képez szemmel látható faévgyűrűket, amit jelentősen befolyásol az éghajlat is. Mivel a fotoszintézis a levelekben található zöld pigmentekben (klorofill) történik, így van egy korai része a faévgyűrűknek, amelyek a növény levélképzésének szakaszában, a vegetációs periódus korai időszakában képződik ("early wood"). Ez a korai pászta még tartalmazhat nem az adott évben légköri CO<sub>2</sub>-ból megkötött szenet is. Ezért a korai pásztát a radiokarbon vizsgálatok során nem célszerű felhasználni, mivel ez több évvel is megváltoztathatja a vizsgált minta látszólagos radiokarbon korát. Ennek elkerülése érdekében a faévgyűrűk elválasztása során csak a későbbi szakaszt, a kései pásztát ("late wood") szokás felhasználni. A faévgyűrű korai és kései pásztája anatómiailag különböző, többnyire szemmel láthatóan megkülönböztethető, elkülöníthető, ami a dendrokronológia egyik alapfeladata. A faévgyűrűk pásztás struktúrája nem elkülöníthető szemmel láthatóan, mint például egyes trópusi fafajokban. Ezekben az esetekben képfeldolgozó szoftverek és stabilizotóp-aránymérések segítségével végezhető el a faévgyűrű szeletek elkülönítése éves felbontással (Kudsk et al., 2018; Speer, 2009).

Az örökzöld növényeknél az előző években keletkezett levél is megtalálható még a növényen, ezért fokozottan ügyelni kell arra, hogy csak friss, az adott évben keletkezett levelek kerüljenek gyűjtésre az ágvégekről, nehogy az előző évekre jellemző <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arány kerüljön kimutatásra (Alessio et al., 2002; Baydoun et al., 2015; Pataki et al., 2010).

Egyes növényi anyagok és nedvek, mint például a juharszirup, vagy a nem strukturális szénhidrátok (non-structural carbohydrates, NSC) szintén tartalmazhatnak korábban elraktározott szenet, amelyet később szénforrásként

fel is használhatnak (például erdőtűz után a lombkorona újjáépítésére), így a növényi minták radiokarbon vizsgálatánál ezt figyelembe kell venni (Carbone et al., 2013; Muhr et al., 2015). Az elraktározott növényi nedvek és anyagok mellett azok a nedvek is tartalmazhatnak a légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C szinttel nem egyensúlyban lévő szenet, amelyek szoros kapcsolatban vannak a talajjal, az onnan beoldható széntartalmú anyagokkal. A talajok széntartalma rendkívül összetett és képződési idejük is eltérő, ezáltal azok radiokarbon kora is változó. Legtöbb esetben egy adott növény és talajának az radiokarbon kora jelentősen különböző. Mivel a fotoszintézisnek köszönhetően a növények a légköri CO2 szintet reprezentálják, vagyis nulla a radiokarbon koruk, addig a talajok a hosszú keletkezési időnek köszönhetően akár több ezer éves kort is adhatnak. Ráadásul a különböző talajösszetevők és frakciók egymáshoz viszonyítva is különböző radiokarbon korral rendelkezhetnek. Bizonyos növényi nedvek a talaj széntartalmával szoros kapcsolatban állhatnak, mint például a a gyökérnyomást kiegyenlítő guttációs folyadék, vagy az extraflorális nektár is, amelyekben bizonyítottan kimutathatók talajeredetű szervesanyagok, például növényvédőszerek is (Girolami et al., 2009; Mathur et al., 2013; Mörtl et al., 2019; Nepi, 2007). Emiatt a növényi minták gyűjtése és radiokarbon mérése során körültekintően kell eljárni, ha célunk az adott évre jellemző légköri <sup>14</sup>C szint megállapítása. Emiatt a célnak megfelelő, bizonyítottan alkalmas részeket kell gyűjteni (például: a nagy cellulóztartalmuk miatt a levelek, faévgyűrűk).

A növényi anyagcsere nem csak nyelő, de forrás szerepet is betölt, így mint egy gyors alciklus vesz részt a szén és radiokarbon földi körfolyamatában. Továbbá a növények által korábban megkötött szén újra felszabadulhat az elhalt növényzetet, avart lebontó mikrobiális folyamatok következtében, amelyhez további hozzájárulást jelent az állati légzésből származó CO<sub>2</sub> kibocsátás is (Larsen et al., 2018). A különböző tárolók és azok jellemző <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C ( $\Delta^{14}$ C-ben kifejezve) izotóparányai a 4. ábrán láthatók.



4. ábra: Radiokarbon körforgása a szén-ciklusban. Az elnevezések alatti, ‰ben ( $\Delta^{14}$ C) megadott értékek az adott tárolóra jellemző  $^{14}$ C/ $^{12}$ C arányt mutatják (Larsen et al., 2018)

A szárazföldi fotoszintézis mellett az óceánok szintén nyelőként szerepelnek, mivel jelentős mennyiségű CO<sub>2</sub> beoldására képesek. Fontos megjegyezni, hogy az óceánok nem pusztán nyelők , hanem a légkör-víz határfelületen történő kicserélődési folyamatnak köszönhetően nyelőnek és forrásnak is tekinthetők egyidőben (Hua et al., 2021, 2003; Levin and Hesshaimer, 2000; Turnbull et al., 2017; Zhang et al., 2021). A szárazföldi növények mellett a vízi élővilág szintén jelentős mennyiségű CO<sub>2</sub> megkötésére képes, így nem csak a határfelületen lejátszódó CO<sub>2</sub> kicserélődés, hanem a vízi élővilág CO<sub>2</sub> megkötése is hozzájárul a légköri radiokarbon szint alakulásához.

A vízi ökoszisztémák tagjainak <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránya tipikusan kisebb az aktuális, egykorú légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránytól, amit "rezervoár effektusnak" hívnak. Ennek oka a légkör-víz közötti kicserélődési folyamatok időigénye, a víztesten belüli transzportfolyamatok sebessége, továbbá a vízi élővilág komplex szénforrás összetétele és az óceánok, tengerek relatíve lassú átkeveredése. Így a vízi széntárolók (üledékek, oldott és lebegőanyagok, élővilág) <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránya rendkívül változékony, a viszonylag fiatal radiokarbon korútól egészen "öreg", több ezer éves (átlagos tartózkodási idejű) anyagokat is találhatunk a szénciklus ezen részeiben (Fernandes et al., 2016; Larsen et al., 2018; Philippsen, 2013).

A levegőből kimosódó és kiülepedő szén, illetve a biológiai szénciklusból valamilyen okból kizáródott széntartalmú anyagok a lassú szénciklusban hosszú ideig kivonódhatnak a globális légköri és vízi körforgásból, így a radiokarbon földi körfogásában is nyelőként vehetnek részt. Ilyen például a fosszilis anyagok képződése is, ahol a felhalmozódott szervesanyag eltemetődésre került, majd évmilliókra kizáródott a felszíni biológiai és kémiai folyamatokból, amely idő alatt a benne lévő <sup>14</sup>C teljesen elbomlott. Megzavarva a szén ezen lassú ciklusát, a fosszilis anyagok felhasználásával és égetésével az ember gyorsan, nagy mennyiségben juttat <sup>14</sup>C mentes szenet a légkörbe (Reichle, 2020).

#### 2.5. Biokomponens tartalom mérése radiokarbon módszerrel

A fentebb részletesen kifejtett okokból a fosszilis és modern biológiai anyagok <sup>14</sup>C szintje között jelentős különbség van. Míg a fosszilis anyagokban nincs, addig a modern biológiai úton előállított szervesanyagokban jól mérhető <sup>14</sup>C mennyiség található, így ezen anyagok keverékében (bio és fosszilis komponens) a forrás arányának elkülönítése a <sup>14</sup>C módszerrel elvégezhető, százalékosan megadható.

Számos olyan alapanyag és késztermék található az iparban és a környezetben, amely tisztán fosszilis, vagy tisztán recens biológiai, míg mások ezek valamilyen arányú keverékéből épülnek fel. Gyakran a jelenkori biológiai anyag fizikai, kémiai tulajdonságai hasonlóak a fosszilis társához (és fordítva), így klasszikus analitikai módszerekkel a forrás szerinti megkülönböztetésük nehézkes lehet. Amennyiben molekuláris szinten azonos anyagokról beszélünk, csak a forrásuk különbözik (jelenkori biológiai vagy fosszilis), akkor а megkülönböztetésük hagyományos módszerekkel, mint а spektroszkópia, vagy kromatográfia, lehetetlenné válik. Ezekben az esetekben nyújt lehetőséget az izotópanalitika, konkrétabban a radiokarbon alapú biokomponens-aránymérés.

Ezzel a módszerrel a minta széntartalmának forrásmegoszlása vizsgálható. A vizsgálat során a minta széntartalmát kinyerik és annak radiokarbon tartalmát (pl: LSC-vel) vagy <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányát (pl: AMS-el) mérik. Amennyiben a két alapanyag kémiai összetétele, illetve széntartalma jelentősen különbözik, úgy a kiindulási anyagok keverési arányának számításakor ezt külön figyelembe kell venni. A módszer a méréstechnikának köszönhetően igen kis mennyiségű hozzáadott anyag (fosszilis és/vagy jelenkori biológiai) esetén is rendkívül pontos eredményeket szolgáltat.

A módszer alapja nemzetközi szabványban is rögzített, amely azt is megadja, hogy hogyan kell a biokomponens-arányt számolni a <sup>14</sup>C mérési eredményekből (ASTM D6866, 2020; ISO 16620-2:2019, 2019). Számos esetben alkalmazták sikerrel a radiokarbon alapú biokomponens-arány mérést üzemanyagokra és műanyagokra, bizonyítva ezzel a pontsságát és a megbízhatóságát (Bronić et al., 2017; Dijs et al., 2006; Oinonen et al., 2010; Santos et al., 2019).

#### 2.6. A radiokarbon szerepe a légköri kutatásokban 2.6.1. Növényi és légköri minták szerepe a fosszilis kibocsátások detektálásában

A radiokarbon koncentrációjának mérését elsőként kormeghatározás céljából alkalmazták különböző anyagokban (Arnold and Libby, 1949). Később felismerték, hogy például az üvegházhatású, fosszilis eredetű CO<sub>2</sub> gáz légköri szintjének emelkedésének vizsgálatában is használható, annak köszönhetően, hogy a fosszilis eredetű anyagok nem tartalmaznak radiokarbont (Suess, 1955). Ahogy a két forrástag szénizotóp-aránya közti jelentős különbséget használja ki a biokomponens-arány meghatározás, úgy alkalmazható a légköri CO<sub>2</sub> forrásainak elkülönítésére is. Ezt követően számos tanulmány foglalkozott lokálisan és globálisan az effektus vizsgálatával. Suess elsőként nem háttérterülethez viszonyította adatait, hanem kimutatta, hogy a fosszilis CO<sub>2</sub> kibocsátás hatására a faévgyűrűkben mérhető <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány csökkenni kezd. Később, kutatásaira alapozva elterjedt a módszer azzal a módosítással, hogy egy úgynevezett tiszta háttérterület értékeihez hasonlítva vizsgálják az adott terület fosszilis terhelését. Ebben az esetben szükség van egy kinevezett referenciaponton történő mintavételre, párhuzamosan a vizsgálni kívánt területtel. Ilyen háttérterületek például a Svájcban létesített Jungfraujoch vagy az Új-Zélandon elhelyezkedő Wellington légköri állomások, ahol NaOH oldatban történik a légköri CO2 mintavétel majd azt követően a <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C iozotóparány-mérés (Levin et al., 2013; Levin and Kromer, 2004; Rafter, 1955; Turnbull et al., 2017). A háttérterületeken mért hosszú időszakot lefedő radiokarbon adatok unikálisak, számos kutató számára szolgáltatnak viszonyítási pontot világszerte a regionális és lokális természetes anomáliák és emberi hatások, kibocsátások tanulmányozásában.

A tiszta, háborítatlan területekre jellemző, folyamatos, nagy időfelbontású légköri <sup>14</sup>C koncentráció adatbázisaként, azaz "kalibrációs görbeként" használják a Hua és munkatársai által 2021-ben is frissített adatsort. Ez havi felbontású adatokat közöl (jelenleg 2019-ig), zonális felosztásban mind az északi és déli félteke különböző területeire (2. ábra). Továbbá hasonló, éves felbontású légköri <sup>14</sup>C (CO<sub>2</sub>) adatokat közöltek Graven és munkatársai (2017) is.

A fenti adatsorokat számos tanulmányban alkalmazták a lokális és regionális Suess-effektus mértékének becslésére. Például Svetlik és munkatársai (2010) csehországi és magyar mintavételi területeken vizsgálták a Suess-effektus mértékét, amelyben a svájci Jungfraujoch háttérállomás adatait használták viszonyítási pontként. Megállapították, hogy a nyári időszakban kevésbé erőteljes a fosszilis terhelés ezeken a területeken, amellett, hogy szezonális változás figyelhető meg, amely téli maximummal rendelkezik. Major és munkatársai (2018) egy újabb tanulmányban megerősítették a Svetlik és munkatársai (2010) által publikált állításokat, a hegyhátsáli háttérállomás adatait a Jungfraujoch háttérállomás adataihoz hasonlítva. A tanulmányban bemutatásra került, hogy a fosszilis CO<sub>2</sub> többlet jelentős része a fűtési időszak kibocsátásaihoz köthető a vizsgált területen (Major et al., 2018).

Molnár és munkatársai (2010a) a hegyhátsáli háttérállomás mellett egy városi háttérterületen, Debrecenben felállított mintavételi ponton vizsgálták a téli fosszilis CO<sub>2</sub> többlet alakulását városi környezetben. Kimutatták, hogy a regionális háttérállomáshoz (Hegyhátsál) képest jelentős fosszilis CO2 többlet mérhető a városi háttérterületen, a debreceni Atommagkutató Intézet udvari állomásán. Ez a tisztán fosszilis eredetű többlet szén-dioxid a háttérállomás adataihoz viszonyítva akár több mind 15 ppm is lehet. Berhanu és munkatársai (2017) svájci magastornyos (Beromünster állomás) mintagyűjtés és AMS<sup>14</sup>C mérések segítségével, átlagosan 4,3 ppm mértékű fosszilis CO2 terhelést mutattak ki a vizsgált nagy népsűrűségű és intenzív agrártevékenységgel övezett területen. Az eredményeik kiértékelésénél figyelembe kell venni, hogy Berhanu és munkatársai (2017) 212,5 m-el a felszín felett gyűjtötték a mintákat, a torony legmagasabb mintavételi pontján. A Major és munkatársai (2018) által publikált tanulmány is bemutatja, hogy még regionális háttérállomások esetében is jelentős különbség lehet egyes időszakokban az ugyanazon mintavételi pont, különböző magasságaiban gyűjtött minták eredményei között.

Számos esetben használtak növényi mintákat is a légkör fosszilis szénterhelésének közvetett becslésére, ahogy például Kontul' és munkatársai (2020), háttérterületen és fosszilis CO2-al terhelt környezetben gyűjtött faévgyűrű mintákat vizsgáltak Szlovákia középső és nyugati területén. Adataikat a Hua és munkatársa (2013) által publikált háttérterületi adatsorokhoz hasonlították. Bemutatták, hogy Szlovákia háttérterületein a viszonyítási alapként használt Északi félteke 1. zónájához tartozó (NH zone 1) görbéhez képest nincs jelentős fosszilis CO2 terhelés, ám egyes nyugati, iparosodottabb területeken -10 ‰-et ( $\Delta^{14}$ C) is meghaladó eltérés lehet a háttérterülethez képest, ami megközelítőleg 5 ppm fosszilis CO<sub>2</sub> többletet jelent. Rakowski és munkatársai (2010) Spanyolországban, Valladolidban gyűjtött faévgyűrű minták <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány eredményeit hasonlították a Schauinsland (Németország) háttérállomás adataihoz. Hasonlóan a Kontul és munkatársai (2020) által publikált faévgyűrű adatokhoz, -10 ‰-et ( $\Delta^{14}$ C) többszörösen meghaladó különbséget, vagyis jelentős fosszilis CO<sub>2</sub> terhelést tudtak kimutatni Valladolid város központjában. Niu és munkatársai (2021) kínai mintaterületeken faévgyűrű minták <sup>14</sup>C mérésével kimutatták, hogy a kínai fosszilis szénemisszió felerősítette a légkörnyi  $\Delta^{14}$ C szint csökkenését 2000 és 2010 között. Erős negatív korrelációt mutattak ki a légköri  $\Delta^{14}$ C érték

és a fosszilis szénemisszió értéke között Beijing-Tianjin-Heibei régióban. Eredményeiket a Jungfraujoch háttérállomáshoz, valamint Hua és munkatársa (2013) által publikált adatsorokhoz hasonlítva bemutatták, hogy a mérés hibáját meghaladóan, jól mérhető a helyi Suess-effektus, vagyis a fosszilis CO2 terhelés mértéke. Hou és munkatársai (2020), szintén Kína területén gyűjtött faévgyűrű minták segítségével, egy rövidebb, 1991-2015 közötti időszakot vizsgálva, városi területeken változó mértékű, de minden mintavételi ponton folyamatosan növekvő fosszilis CO2 terhelést mutattak ki. A terhelés mértéke 2015-re egyes területeken nagyobb, mint 20 ppm fosszilis eredetű CO2-ot jelentett. Kínai háttérterületen folyamatosan gyűjtött légköri CO2 radiokarbon adatsor hiányában ebben a tanulmányban is a Jungfraujoch háttérállomás adatai kerültek felhasználásra viszonyítási pontként. Flores és munkatársai (2017) Mexikóban gyűjtött faévgyűrű minták alapján növekvő fosszilis szén terhelés trendet mutattak ki a Hua és munkatársa (2013) által korábban publikált háttérterületi adatsorhoz (Északi félteke 2. zóna, NH Zone 2) képest. A különbség a háttérterülethez viszonyítva a kezdeti -10‰-ről ( $\Delta^{14}$ C) megközelítőleg-60‰-re nőtt.

Egyes területeken nem csak antropogén módon, hanem természetes forrásokból is származhat jelentős mennyiségű fosszilis eredetű CO<sub>2</sub>. Cook és munkatársai (2001) által publikált tanulmányban jelentős, geológiai eredetű CO<sub>2</sub> kibocsátást detektáltak az USA egyik hegyvidéki területén (Mammoth Mountain, CA). Egyes faévgyűrűkben -400‰ közeli  $\Delta^{14}$ C értéket mértek, mikor ugyanazon évben, a háttérterületen 0‰-nél jelentősen nagyobb volt a $\Delta^{14}$ C érték. A fosszilis kibocsátás itt egyik évről a másikra ugrásszerűen növekedett meg, ami a legnagyobb érték előtti 3 évben még elhanyagolható volt a területen a háttérminta értékeihez képest. Lewicki és munkatársai (2014), ugyanúgy a Mammoth Mountain régióban (USA), átlagosan 20 ppmet meghaladó magmatikus eredetű CO<sub>2</sub>-ot mutattak ki a légkörben. Ezek a vizsgálatok jól szemléltetik, hogy éves felbontású adatsorokkal, a faévgyűrű radiokarbon vizsgálatok jól alkalmazhatók mind mesterséges, mind természetes eredetű kibocsátások monitorozására, nyomonkövetésére.

A légköri levegőből (CO<sub>2</sub>) és faévgyűrűkből gyűjtött minták mellett egyéb növényi anyagokból, mint például fák leveléből és fű mintákból is becsülhető a fosszilis CO<sub>2</sub> hozzájárulás az adott mintavételi ponton. Alessio és munkatársai (2002), Olaszországban (Rómában és vidéki területeken) gyűjtött örökzöld növények (*Quercus ilex* L., *Pinus pinea* L.) leveleinek radiokarbon vizsgálatával becsülték a városi fosszilis CO<sub>2</sub> terhelés mértékét. Ebben a tanulmányban bemutatásra került az is, hogy az úttól mért távolsággal gyorsan csökken a fosszilis hozzájárulás mértéke. Baydoun és munkatársai (2015) libanoni fákról (*Imula sp., Eribotrya japonica, Ficus sp.*) levélmintákat gyűjtöttek egy cementgyár 10 km-es körzetében, az uralkodó széliránynak megfelelően, és további 3 háttér mintavételi ponton. Falevélmintákban, 3 km-

re a cementgyártól, megközelítőleg 10 %-os fosszilis széntartalmat mértek radiokarbon módszer segítségével. A távolság növekedésével a mérhető fosszilis széntartalom a falevelekben csökkent, ám még 7 km-es távolságban is közel 2 % volt. Ez a tanulmány mutatja a cementgyártásból származó fosszilis CO<sub>2</sub> jelentőségét is. Míg az Alessio és munkatársai (2002) által is publikált adatok szerint, az út mentén már pár méterre jelentős csökkenés mérhető a közlekedés kibocsátásából származó fosszilis tartalomban, addig egy cementgyár kibocsátása kilométerekre is érzékelhető lehet. Ndeye és munkatársai (2017) falevélminták (például Cyperus amabilis, Cyperus esculentus, Ficus umbellata és Nerium oleander) radiokarbon AMS méréseinek segítségével Dakar (Szenegál) területén határozták meg a légköri levegő fosszilis CO2 tartalmát, ami 1976 és 2003 között átlagosan 4,4 ppm volt, vagyis hasonló mértékű, mint a Berhanu és munkatársai (2017) által publikált magastornyos légköri CO2 adatok szerint. Hsueh és munkatársai (2007) egy átfogó, kukoricaleveleken (Zea mays) végzett tanulmányban az egész Amerikai Egyesült Államokra kiterjedő radiokarbon alapú fosszilis CO<sub>2</sub> vizsgálatot folytattak le. Kimutatható volt az eredményeikből a keleti és nyugati partvidék erőteljes iparosodottsága, ahol jóval jelentősebb volt a fosszilis eredetű szén a növényekben, mint az ország középső, kevésbé lakott részein volt (5. ábra).



5. ábra: Radiokarbon ( $\Delta^{14}C$ ) eloszlása az USA-ban, kukoricalevelekben mérve (Hsueh et al., 2007)

Muraki és munkatársai (2001) Japánban szintén megállapították városi területeken, lombhullató falevelek (*Zelkova serrata, Quercus variabilis*) vizsgálatával, hogy radiokarbon méréseken alapuló módszerrel kimutatható a

fosszilis terhelés és annak időszakos alakulása. Sharma és munkatársai (2023) egy hároméves növényi (búza, mustár, burgonya és rizslevél) mintavételi kampány segítségével mutatták be tanulmányukban a légköri radiokarbon szint eloszlását India területén, 29 mintavételi ponton (6. ábra). Mivel a mintavételi pontok különböző környezeti típusokat képviselnek, így a számolt fosszilis CO<sub>2</sub> tartalom széles tartományban, 4 és 27 ppm között volt mérhető szerte Indiában. A legnagyobb értékeket szénbányászati és út közeli területeken mérték.

A légkörkutatásban a gázok mellett az aeroszolkutatásban is jelentős szerep jut a <sup>14</sup>C alapú méréseknek, melyeket a fosszilis és biológiai eredetű széntartalmú aeroszolok forrásmeghatározására lehet használni (Glasius et al., 2018; Kontul et al., 2020; Lim et al., 2019; Yu et al., 2018; Zong et al., 2015). A radiokarbon arányának mérését felhasználva, összekapcsolva más analitikai módszerekkel (például elemanalitika, szerves analitikai mérések, stabilizotóp-aránymérés) és terjedési modellekkel az aeroszol forrásmegoszlása és domináns forrásterülete jól vizsgálhatóvá válik. Az Atommagkutató Intézetben hosszú időre visszanyúló hagyományai vannak az aeroszolkutatásnak, amely jelenleg már az aeroszol minták <sup>14</sup>C AMS mérését és a forrásterületekre vonatkozó modellezését is magába foglalja (Major et al., 2021, 2022; Salma et al., 2017, 2020; Varga et al., 2021).



6. ábra: Radiokarbon eloszlása Indiában növényi mintákban mérve (Sharma et al., 2023)

## 2.6.2. Növényi és légköri minták szerepe a nukleáris ipari környezeti vizsgálatokban

A légköri CO<sub>2</sub>-ban és a növényi mintákban a fosszilis CO<sub>2</sub> emisszió lenyomata mellett egyaránt megjelennek a nukleáris ipar kibocsátásából eredő, vagy baleseti körülmények következtében kibocsátott, többlet radiokarbont tartalmazó CO<sub>2</sub> nyomai is. Zhang és munkatársai (2021) és Hajdas és munkatársai (2021) által publikált összefoglaló tanulmányokban, valamint számos más publikációban is bemutatásra került, hogy radiokarbon légköri és növényi mintákban való mérése alkalmas lehet nukleáris alapú tevékenységek monitorozására is. A felszíni atombomba-kísérletek mellett a nukleáris ipar, energiatermelés, hulladéktárolás és kutatási tevékenységek is megnövelhetik a környezeti radiokarbon szintet. Ezen hatások vizsgálatának egyik úttörője Hertelendi Ede volt hazánkban, aki faévgyűrű (7. ábra) és légköri minták segítségével vizsgálta a nukleáris kísérletek és a Paksi Atomerőmű hatását a magyarországi levegőre, annak fajlagos <sup>14</sup>C aktivitására (Hertelendi et al., 1989; Hertelendi és Csongor, 1982; Uchrin et al., 1992; Uchrin et al., 1998b, 1998a).



7. ábra: Radiokarbon szint emelkedése debreceni faévgyűrűkben a légköri atombomba-kísérletek következtében (Hertelendi and Csongor, 1982b)

A Hertelendi & Csongor (1982) által publikált adatok mai napig részét képezik a Hua és munkatársai (2021) által időszakosan frissítésre kerülő légköri atombomba-csúcs, vagy másnéven "post-bomb" görbének, ami számos esetben modern, jelenkori minták pontos radiokarbon kormeghatározásának alapját adja.

Buzinny és munkatársai (1997) faévgyűrű minták vizsgálatával, retrospektív módon tanulmányozták a csernobili atomkatasztrófából származó <sup>14</sup>C kibocsátást az erőmű 30 km-es környezetében. Ugyanezen módszerrel számos tanulmány foglalkozott a Fukushima Dai-ichi atomerőmű balesete után a környezetbe került <sup>14</sup>C terhelés vizsgálatával. Mivel a faévgyűrűk segítségével nem csak egy adott évet, hanem korábbi éveket is vizsgálni lehetett, így a csernobili és fukushimai baleset előtti időszakot, mint háttérértéket is be lehetett vonni a vizsgálatokba (Chen et al., 2017; Xu et al., 2015; Xu et al., 2016; Xu et al., 2016b).

Az atomerőművek környezetében gyakran az üzemi kibocsátásból származó <sup>14</sup>C kibocsátást és annak környezeti szintre gyakorolt hatását folyamatos légköri monitoring segítségével követik nyomon. A Paksi Atomerőmű környezetében például 9 állomáson és egy háttérállomáson történik jelenleg integrált havi <sup>14</sup>C mintavétel a légköri levegő CO<sub>2</sub> és összes szén frakciójából (Molnár et al., 2007; Tamás Varga et al., 2020b; Varga et al., 2021; Veres, 1995). A Paksi Atomerőmű környezeti monitoring méréseinek az eredményeiből megállapítható, hogy az erőmű 1 km-es körzetében mérhető a normál üzemi kibocsátásból eredő, emelkedett radiokarbon szint, de ennek mértéke nem éri el a korábban, a légköri atombomba-kísérleteknek köszönhető 1963 évi maximumot (~900 ‰  $\Delta^{14}$ C). A Paksi Atomerőmű környezetében a 9 mintavételi ponton a többlet radiokarbon szint átlagosan 4‰ ( $\Delta^{14}$ C) a CO<sub>2</sub> frakcióban és 31 ‰ ( $\Delta^{14}$ C) a szénhidrogén frakcióban. Egy faévgyűrűkre alapozott tanulmány, hasonlóan a légköri mintavételekhez, csekély <sup>14</sup>C többletet mutatott ki a Paksi Atomerőmű környezetében (Janovics et al., 2013).

Hasonlóan a Paksi Atomerőmű légköri és növényi mintáihoz, mérhető, de csekély mértékű radiokarbon szint emelkedést mutattak ki az Ignalina Atomerőmű (Litvánia) környezetében faévgyűrűkben, a Qinshan Atomerőmű (Kína) környezetében CO<sub>2</sub> mintákban, a svédországi Barseback Atomerőmű környezetében faévgyűrűkben és az Angra Atomerőmű (Brazília) környezetében CO<sub>2</sub> mintákban is (Dias et al., 2009; Ežerinskis et al., 2018; Pabedinskas et al., 2019; Stenstrom et al., 2018; Wang et al., 2014).

A faévgyűrű <sup>14</sup>C vizsgálatok nem csak atomerőművek, de nukleáris hulladéklerakók környezetében is alkalmasak a légköri <sup>14</sup>C éves felbontású monitorozására (Janovics et al., 2016).

A faévgyűrű vizsgálatok hátránya, hogy a fák az éghajlattól függően nem minden területen képeznek szemmel látható, éves periodicitású faévgyűrűket és a faévgyűrű a mérsékelt övi területeken is csak a vegetációs időszakot reprezentálja, a téli időszakról nem ad információt. Továbbá a vegetációs időszakról csak egy átlagos <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arány nyerhető a faévgyűrűk alkalmazása esetén. Jobb időbeli felbontás érhető el műszeres mintagyűjtéssel (tasakos, palackos levegő, vagy lúgban elnyeletett CO<sub>2</sub> gyűjtéssel), amivel akár eseményszerű, baleseti kibocsátások vizsgálata is lehetővé válik. Az egyébként költségesebb és műszerigényes légköri mintavevők alkalmazásával alacsony mértékű kibocsátás növekedés esetén időben hamarabb lehetséges reagálni az esetleges szivárgásokra, kibocsátásokra és a CO<sub>2</sub> mellett egyéb gázkomponensek is vizsgálhatók, amelyre a növényi mintákkal nincs mód (Molnár et al., 2007).

## 2.6.3. Légköri modellek alkalmazása a radiokarbon alapú légköri kutatásokban

Az izotópanalitikai módszerekkel kapott, fosszilis és nukleáris terhelésre utaló eredmények értékelését segíthetik a légköri terjedési modellek alkalmazása. Így a különböző kibocsátások terjedése, vagy forrásterülete vizsgálhatóvá válik. Különböző modelleket alkalmaznak a radiokarbon méréseken alapuló gáz- és aeroszolkutatásban a légköri komponensek forrásterületeinek vizsgálatára, és a lehetséges terjedési útvonalak modellezésére. Ilyen lehet a NAME (Numerical Atmospheric-dispersion Modelling Environment), Flexpart (FLEXible PARTicle dispersion model) és a HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model) modell is. A dolgozatban használt HYSPLIT modellt időben előre (forward) és hátra (backward) indított trajektóriák, azaz légrészecske útvonalak számítására használják. Széles körben alkalmazzák szennyeződések terjedésének, kiülepedésének kemikáliák légköri transzportjának és vizsgálatára, modellezésére (8. ábra). A modellt a National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Air Resource Laboratory nevű laboratóriumában fejlesztették 1998-ban (Draxler, 1998; Stein et al., 2015). A modell korlátozó tényezője, hogy nem tud másodlagos kémiai reakciókat figyelembe venni, és a pontosságát nagyban befolyásolja a bemenő meteorológiai adatok felbontása, amely legtöbb esetben nem haladja meg a 0,5 °-os térbeli felbontást (~55 x 55 km/rács), továbbá összetett terepfelszín esetén sem teljesen megbízható.

A modell képes több trajektóriából klaszterek és frekvenciatérképek amelyekkel hosszabb időskálán kijelölhetők készítésére. domináns forrásterületek és terjedési irányok, azok valószínűsége (Draxler, 1998; Stein et al., 2015). A modellt korábban számos nukleáris eredetű kibocsátás modellezésében használták, így például a Fukushimai Atomreaktor baleseténél bekövetkezett baleseti kibocsátás terjedésének számítására is (Kinoshita et al., 2011; Thakur et al., 2013). Faévgyűrű vizsgálatokkal összekapcsolva Xu és munkatársai (2016) mutatták be a Fukushima atomerőmű baleset szennyező csóvájának lehetséges terjedési irányát. Légköri kutatások terén a gázok mellett a légköri szálló por, vagyis aeroszol terjedésének modellezésében is jelentős szerepet tölt be a HYSPLIT modell, ahol gyakran radiokarbon mérésekkel összekapcsolva alkalmazzák a biológiai, vagy fosszilis eredetű kibocsátások helyének becslésére (Deng et al., 2020; Dusek et al., 2017). A HYSPLIT modell által létrehozott trajektóriák felhasználhatók további

kalkulációkra és vizsgálatokra, a megalkotott modellfájlok más, geoinformatikai szoftverbe beolvashatók (Wang et al., 2009).



8. ábra. Fukushima atomerőműtől indított HYSPLIT Forward trajektóriamodellezés eredménye (Thakur et al., 2013)

## 2.7. Faévgyűrű radiokarbon vizsgálatok múltbéli kozmikus események detektálására

A faévgyűrűk hűen megőrzik a keletkezési évük vegetációs periódusának átlagos <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányát. Ez az alapja a radiokarbon létrehozásának kalibrációs görbék is. ahol dendrokronológiailag évgyűrűivel (dendrokronológia: foglalkozó fák tudomány) а kormeghatározott, összekapcsolódó faévgyűrű sorozatokok segítségével hosszú időre visszatekintő adatsor áll rendelkezésre a légkör szénizotóp arányáról, amihez hasonlítva a leletek, minták radiokarbon kora meghatározható (Reimer et al., 2020). A faévgyűrű vizsgálatok nagy, éves felbontású (a korábbi 5 éves felbontáshoz képest) pontosítása során olyan jelenségek is vizsgálhatóvá váltak, mint a hirtelen légköri radiokarbon szint emelkedések. Az első ilyen ugrásszerű múltbeli emelkedést Miyake és munkatársai (2012) publikálták, miszerint Kr.u. 774/775 között valamilyen (természetes) folyamat következtében hirtelen, több mint 10 %-el  $(\Delta^{14}C)$ megemelkedett a légköri radiokarbon szint. Ezt követően számos tanulmányban vizsgálták az említett időszakot, és bizonyítást nyert, hogy az észlelt radiokarbon szint emelkedése globális mértékű volt, feltehetőleg valamilyen kozmikus eseménynek köszönhetően (feltételezett szupernóva robbanás, napkitörés). Az angolul "solar energetic particle" (SEP) eseményeknek nevezett kozmikus események hozzájárulhatnak a Földön mérhető <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C szint emelkedéséhez. Miyake és munkatársai 2012-es

eredményeit követően intenzív kutatások indultak meg mind az eredmények reprodukálására más földrészeken, mind hasonló hirtelen radiokarbon szint ugrások felderítésére más időpontokban. Jelenleg az irodalomban 9 ilyen "Miyake-eseményt" tartanak nyilván (1. táblázat). Ezek az radiokarbon szint ugrások általánosan 10-25 ‰-es  $\Delta^{14}$ C szint emelkedést jelentenek, amelyek jól elkülöníthetők egy nagy pontosságú AMS<sup>14</sup>C mérés átlagos 2-3 ‰-es mérési bizonytalansága mellett. Akkora növekedést, mint az atombomba kísérletek által okozott, radiokarbon szint légköri megkétszereződése, nem okoznak ezek az események. Ezen múltbéli események jól felismerhetők, mivel a vizsgált időszakokban antropogén, nukleáris eredetű kibocsátás nem létezett, így ezek feltételezhetően valamilyen természetes kozmikus eseményhez köthetők. Továbbá jól elkülöníthetők a fosszilis kibocsátásoktól is (úgy, mint geológiai, vulkáni vagy antropogén), mivel bár azok hatása lehet hasonlóan nagy, akár nagyobb is, de éppen eltérő irányú, tehat negatív  $\Delta^{14}$ C szint változást okoznak. Ezek a jól datálható események a kalibrációs görbe pontosításához is vezethetnek. Például az egyik ilyen Miyake és munkatársai (2013) által publikált, hirtelen <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arány emelkedés olyan jelentős kutatás alapját képezte, mint a viking civilizáció letelepedésének pontos időbeni lehatárolása az amerikai kontinensen (Kuitems et al., 2022).

1. táblázat: A 2022 májusig megjelent, kozmikus eseményeket feltáró faévgyűrű eredményeket közlő publikációk, a feltételezett kozmikus esemény dátumával és a hozzá tartozó hivatkozásokkal.

Dátum	Referencia (hivatkozás)
7176 BCE	(Paleari et al., 2022)
5410 BCE	(Miyake et al., 2021)
3372/3371 BCE	(Wang et al., 2017)*
1528 BCE	(Pearson et al., 2020)
660 BCE	(O'Hare et al., 2019; Park et al., 2017; Sakurai et al., 2020)
774/775 CE	(Büntgen et al., 2018; Güttler et al., 2015; Jull et al., 2014;
	Mekhaldi et al., 2015; Miyake et al., 2015, 2012; Park et al.,
	2017; Rakowski et al., 2015; Scifo et al., 2019; Sigl et al.,
	2015; Usoskin et al., 2013; Uusitalo et al., 2018)
992/993 CE	(Büntgen et al., 2018; Fogtmann-Schulz et al., 2017;
	Mekhaldi et al., 2015; Miyake et al., 2019, 2015, 2013;
	Rakowski et al., 2018; Scifo et al., 2019)
1055 CE	(Brehm et al., 2021; Eastoe et al., 2019; Terrasi et al., 2020)
1279 CE	(Brehm et al., 2021)

BCE=Before the Common Era, Before the Christian Era, Krisztus előtt, CE= Common Era/Christian Era/Krisztus után

\*Dolgozatomban a Wang és munkatársai által 2017-ben publikált eredményeket, eseményt kísérlem meg reprodukálni amerikai faévgyűrű mintákat felhasználva.

### 3. Anyagok és módszerek

Dolgozatomban számos területről, különböző forrásból és környezetből származó szerves minta radiokarbon elemzéséből kapott eredményeit és azok alkalmazását mutatom be (9. ábra). Ezek a következők:

- Növényi (falevél, fűfajok levelei) minták Debrecenből és Indonéziából, ahol <sup>14</sup>C módszerrel vizsgáltam a különböző városi és háttér területeket, valamint forgalmas közlekedési csomópontokat a lokális fosszilis terhelés mértékének kimutatására (Varga et al., 2020a; Varga et al., 2019a).
- A MOL Nyrt-től származó folyékony üzemanyag minták biológiai, növényi forrásból származó biokomponens-arányát mértem, kihasználva a fosszilis és biológiai komponensek <sup>14</sup>C tartalmában mérhető jelentős különbséget (Varga et al., 2018).
- Mézminták <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányát elemeztem, abból a célból, hogy a mézek radiokarbon módszerrel való korolhatóságát vizsgáljam egy unikális, 1959-tól napjainkig tartó mézgyűjtemény segítségével (Sajtos et al., 2022; Varga et al., 2020b).
- Hosszabb időszakot lefedő szilárd növényi minták, faévgyűrűk vizsgálatával a fukushimai atomerőmű baleset <sup>14</sup>C lenyomatait és Koriyama város fosszilis CO<sub>2</sub> terhelését vizsgáltam (Varga et al., 2019b).
- 5. Szintén faévgyűrű minták tanulmányozásával egy kozmikus eseményre utaló radiokarbon szint ugrást kíséreltem meg reprodukálni egy több ezer éves faévgyűrű mintasorozatban (Jull et al., 2021).



9. ábra: Az általam feldolgozott minták és származási helyük
#### 3.1.Növényi minták gyűjtése 3.1.1. Falevélminták Debrecenből

Ahogy a 2.4. fejezetben bemutattam, a fotoszintézisnek köszönhetően a növényi minták tükrözik a légköri  $CO_2$  <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányát. Ezért alkalmasak különböző területek fosszilis terhelésének vizsgálatára, mint például városok közlekedés eredetű fosszilis  $CO_2$  kibocsátásának becslésére. Debrecen területén, egy városi háttérállomáson folyik műszeres  $CO_2$ mintavétel a légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány mérésére és a városi fosszilis terhelés becslésére (Molnár et al., 2010b), ám ez távol a forgalmas utaktól történik, így egy városi háttér értéket reprezentál.

Célom volt egy olyan mintavételi kampány lefolytatása, amelyben a kijelölt mintavételi pontok a városi közlekedési csomópontokra összpontosítanak Debrecenben, hogy ezáltal az egyik legjelentősebb fosszilis kibocsátás, a közlekedés okozta <sup>14</sup>C mentes, fosszilis CO<sub>2</sub> terhelés területi eloszlását vizsgáljam.

Debrecen Magyarország második legnépesebb városa, megközelítőleg 200000 lakosával. A város Hajdú-Bihar megye ipari, kulturális és oktatási központja, aminek következtében a helyi és átmenő forgalom is jelentős a városban. Az M35 autópálya közelsége miatt a becsatlakozó és letérő forgalom szintén növeli az átmenő forgalom mértékét, amelyet jelentősen meghatároz a 4-es főút áthaladása is a városon.

Harmincöt mintavételi ponton gyűjtöttem fű-, és falevél mintapárokat Debrecen belvárosi és kertvárosi területén, közúti útkereszteződések közelében (2. táblázat), hogy meghatározzam az erőteljesen forgalomhoz köthető fosszilis eredetű CO<sub>2</sub> kibocsátás hatását az adott csomópontokban, és a tisztább levegőjű környezetnek tekinthető debreceni Nagyerdőben (69 db minta, 10. ábra). Városi háttérként az Atommagkutató Intézet udvarán légköri CO<sub>2</sub> mintavétel is történt, amelyet felhasználtam a városi fosszilis szénterhelés számításához (fosszilis C tartalom %). A levegő mintavétel a Molnár és munkatársai (2010b) által leírtak szerint folyt, spirálbuborékoltatón átvezetett levegőből 3 mólos NaOH oldat segítségével került csapdázásra a légköri CO2, havi integrált mintákba. A fosszilis C arány számításához a márciusszeptember közti időszak átlagos légköri radiokarbon (pMC) adatait használtam fel. A falevél és fűszál mintavétel 2017 szeptemberében történt műanyag simítózáras tasakba, úgy, hogy a minták a lehető legközelebb az úthoz kerültek gyűjtésre. A fűszál minták a talajszintről, míg a falevélminták fejmagasságból (~180 cm). Ezen minták segítségével az adott csomópontokon és mintavételi helyeken becsülhető a vegetációs időszakban (márciusszeptember), fotoszintézis útján gyűjtött széndioxid fosszilis tartalma. A növényfajok azonosítását Dr. Lisztes-Szabó Zsuzsa, az ATOMKI tudományos főmunkatársa végezte el.

Sorszám	Földrajzi	Földrajzi	Pázsitfű faj (fotoszintézis típusa)	Fa faj (fotoszintézis típusa)	Mintavételi pont*
1	21.6118°	47.5189°	Lolium perenne L. (C3)	Celtis occidentalis L. (C3)	4
2	21.6196°	47.5234°	Hordeum murinum L. (C3)	Celtis occidentalis L. (C3)	6
3	21.6124°	47.5296°	Lolium perenne L. (C3)	Sophora japonica L. (C3)	6
4	21.6031°	47.5285°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Celtis occidentalis L. (C3)	6
5	21.6122°	47.5344°	Cynodon dactylon (L.) Pers. (C4)	Quercus robur L. (C3)	6
6	21.6045°	47.5347°	Convolvulus arvensis L. (C3)	Celtis occidentalis L. (C3)	4
7	21.6165°	47.5341°	Polygonum aviculare L. (C3)	Lycium barbarum L. (C3)	6
8	21.6097°	47.5418°	Cynodon dactylon (L.) Pers. (C4)	Celtis occidentalis L. (C3)	5
9	21.6011°	47.5422°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Acer saccharinum L.(C3)	5
10	21.6096°	47.5475°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Tilia platyphyllos Scop.(C3)	5
11	21.6069°	47.5559°	Poa annua L. (C3)	Prunus domestica L. (C3)	5
12	21.6216°	47.5575°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Quercus robur L. (C3)	3
13	21.6216°	47.5514°	Lolium perenne L. (C3)	Celtis occidentalis L. (C3)	5
14	21.6287°	47.5491°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Platanus x hybrida Brot. (C3)	2
15	21.6380°	47.5551°	Poa angustifolia L. (C3)	Quercus robur L. (C3)	2
16	21.6412°	47.5486°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Celtis occidentalis L. (C3)	2
17	21.6492°	47.5531°	Cynodon dactylon (L.) Pers. (C4)	Juglans nigra L. (C3)	2
18	21.6264°	47.5265°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Acer platanoides L. (C3)	7
19	21.6320°	47.5273°	Polygonum aviculare L.(C3)	Sophora japonica L. (C3)	7
20	21.6326°	47.5251°	Lolium perenne L. (C3)	Celtis occidentalis L. (C3)	6
21	21.6377°	47.5267°	Lolium perenne L. (C3)	Celtis occidentalis L. (C3)	6
22	21.6465°	47.5231°	Cynodon dactylon (L.) Pers. (C4)	Ailanthus altissima (Mill.)	4
23	21.6459°	47.5292°	Lolium perenne L. (C3)	Sophora japonica L. (C3)	4
24	21.6392°	47.5299°	Portulaca oleracea L. (C4-CAM)	Sophora japonica L. (C3)	5
25	21.6381°	47.5377°	Lolium perenne L. (C3)	Sophora japonica L. (C3)	5
26	21.6425°	47.5436°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Tilia tomentosa Moench. (C3)	5
27	21.6251°	47.5417°	Lolium perenne L. (C3)	Celtis occidentalis L. (C3)	5

2. táblázat: Debreceni növényiminták leírása

Sorszám	Földrajzi	Földrajzi	Pázsitfű faj (fotoszintézis típusa)	Fa faj (fotoszintézis típusa)	Mintavételi pont*
28	21.6296°	47.5153°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Populus nigra L. (C3)	5
29	21.6299°	47.5329°	Cynodon dactylon (L.) Pers. (C4)	Pyrus communis L. (C3)	6
30	21.6257°	47.5346°	Setaria pumila (Poir.) Schult. (C4)	Ulmus pumila L. (C3)	6
31	21.6210°	47.5345°	Convolvulus arvensis L. (C3)	Fraxinus ornus L. (C3)	6
32	21.6255°	47.5289°	Hordeum murinum L. (C3)	Tilia cordata Mill. (C3)	7
33	21.6489°	47.5456°	Hordeum murinum L. (C3)	Tilia x euchlora K. Koch. (C3)	4
34	21.6230°	47.5759°	Anthriscus cerefolium (L.) Hoffm. (C3)	Acer pseudoplatanus L. (C3)	1
35	21.6230°	47.5759°	Hordeum murinum L. (C3)	-	1

\* A növényminták eredményeinek összehasonlításához a mintavételi pontokat különböző osztályokba soroltam, amelyek a következők voltak:1. Debreceni Nagyerdő, 2. Erdős terület a külvárosban, 3. Botanikus kert, 4. Külvárosi út, 5. Külvárosi forgalmas közlekedési csomópont (jelzőlámpás), 6. Forgalmas közlekedési csomópont a külváros-belváros határán, 7. Belváros



10. ábra: Debreceni fű- és falevélminták gyűjtési pontjai. A 34. és a 35. mintavételi pont ugyanazon a koordinátán helyezkedik el, így a térképen csak a 34. pontot tüntettem fel.

## 3.1.2. Falevélminták Bali szigetéről (Indonézia)

Debrecennel ellentétben Bali szigetéről eddig nem állt rendelkezésre sem légköri CO<sub>2</sub> <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C adat, sem növényi radiokarbon mérési eredmény, amely a sziget fosszilis terhelését és a radiokarbon térbeli eloszlását vizsgálná. A debreceni mintavételi stratégiával ellentétben ezért nem csak városi, hanem természeteshez közeli háttérterületekről is gyűjtöttem mintát, hogy meghatározhassam a sziget különböző pontjain a légköri <sup>14</sup>C szintjét és eloszlását.

Bali szigete Indonézia leglátogatottabb turistahelye, ahol a turizmus meghatározó a gazdaságban, a helyi ipar nem túl jelentős. A sziget klimatikus viszonyait jelentősen befolyásolja, hogy monszun területen helyezkedik el. A debrecenivel ellentétben, az itteni növényzet főként örökzöld növényfajokból tevődik össze.

Tizenhárom mintavételi ponton történt falevél gyűjtés Bali szigetén, Indonéziában (3. táblázat és 11. ábra), 2018 szeptemberében. Denpasar városban, a sziget legnépesebb településének több pontján és látogatott turista célpontok közelében, a fosszilis CO2 terhelés arányának meghatározása céljából. A debreceni mintavételi kampányhoz hasonlóan (3.1.1. fejezet), az indonéziai minták is fejmagasságból (~180 cm) lettek gyűjtve, különösen figyelve arra, hogy a friss, az aktuális évi hajtásból származó levelek kerüljenek begyűjtésre. Örökzöld növények esetében erre kiemelt hangsúlyt kell fektetni, mivel a korábban keletkezett szervesanyagok radiokarbon értéke nagyobb lehet, a bomba-csúcs lecsengésének hatásából adódóan. A gyűjtött minták különböző területeket reprezentálnak, melyek között szerepel erdős terület, rizsföld és városi terület egyaránt. A debreceni mintavételhez hasonlóan forgalmas közlekedési csomópont közelében szintén történt mintavétel. A növények azonosítását Dr. Lisztes-Szabó Zsuzsa, az ATOMKI tudományos főmunkatársa végezte a Növénynevek Nemzetközi Katalógusa érvényes fajneveire támaszkodva.



11. ábra: Térkép a Bali szigetén gyűjtött falevélminták mintavételi pontjairól

Sorszám	Terület leírása	Földrajzi	Földrajzi	Fa faj
		szélesség	hosszúság	
1	Városi háttér	-8.6052	115.2501	Ficus elastica Roxb.
2	Városi háttér	-8.5182	115.2585	Micromelum minutum (G. Forst.) Wight & Arn.
3	Rizsföld	-8.4279	115.2797	Altingia poilanei Tardieu
4	Városi terület, parkoló	-8.2772	115.3512	Diospyros celebica Bakh.
5	Városi háttér	-8.6193	115.0869	Ficus elastica Roxb.
6	Rizsföld	-8.3706	115.1353	Ficus septica Burm f.
7	Városi háttér	-8.275	115.1666	Citrus aurantium L.
8	Városi háttér	-8.544	115.1722	Avicennia officinalis L.
9	Kereszteződés	-8.7905	115.2125	Ficus fistulosa Reinw. ex Blume
10	Kereszteződés	-8.7936	115.2155	Ficus obliqua G. Forst.
11	Városi háttér	-8.8322	115.0862	Celtis rigescens Planch.
12	Városi háttér	-8.7934	115.2291	Citrus aurantium L.
13	Repülőtér parkoló	-8.7427	115.1649	Diospyros celebica Bakh.

3. táblázat: A mintázott növények és a mintavételi helyek koordinátái Bali szigetén.

## 3.2. Üzemanyag minták

Ahogy korábban a 2.4. és 2.5. fejezetben is bemutattam, a növényi minták rendkívül jól tükrözik a légköri CO<sub>2</sub> <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányát, így az ezekből készült bioüzemanyagok is jól mérhető, a légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparánnyal egyensúlyban lévő izotóparánnyal rendelkeznek. Ellentétben a fosszilis üzemanyagokkal, melyek bár alapvetően biológiai eredetűek, de a radiokarbon 5700±30 éves felezési idejének, és az igen hosszú, akár több millió éves, geológiai tárolókban eltöltött tartózkodási idejüknek köszönhetően azok <sup>14</sup>C tartalma nullának tekinthető annak teljes elbomlása miatt. Ennél fogva a<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány méréssel százalékosan meghatározható az egyes keverék minták modern biológiai és fosszilis komponensének aránya. Bár a módszer szabványos (ASTM D6866, 2020), de korábban Magyarországon nem alkalmazták a gyorsítós tömegspektrometriai alapú biokomponens-arány meghatározást. Így célom volt a módszer validálása és összevetése más laborok eredményeivel, egy nemzetközi összemérés keretében.

Az üzemanyagmintákat a magyarországi MOL Nyrt. biztosította a méréseimhez (4. táblázat). Az elméleti biokomponens-arány a MOL Nyrt. által szolgáltatott, a hozzáadott fosszilis és biokomonens részesedése tömegmérési (Sartorius 1702MP8 analitikai mérleg, pontosság <±0,1 mg) adatok alapján lett kalkulálva. Egyes minták csak HVO (Hydrotreated Vegetable Oil, azaz hidrogénezett növényi olaj) vagy FAME (Fatty Acid Methyl Ester, azaz zsírsav metil észter) hozzáadott anyagokat, míg néhány minta mindkét biokomponenst tartalmazta a fosszilis dízel komponens mellett.

Minta kód	HVO (m/m%)	FAME (m/m%)	Biokomponens (m/m%)
#1	0,71	0,00	0,71
#2 (100 % Fosszilis dízel)	0,00	0,00	0,00
#3	0,99	0,00	0,99
#4	0,47	0,00	0,47
#5	0,00	1,04	1,04
#6	0,94	1,07	2,01
#7	0,84	0,00	0,84
#8 (100 % HVO)	100	0,00	100
#9 (100 % FAME)	0,00	100	100
#10	2,81	0,00	2,81
#11	4,69	0,00	4,69
#12	9,40	0,00	9,40
#13	4,67	5,30	9,97
#14 (100 % FAME)	0,00	100	100

4. táblázat: A tesztminták elméleti biokomponens összetétele

Az általam alkalmazott preparálási módszer kidolgozásához tiszta dízel, tiszta biokomponens, és keverék (fosszilis és biokomponenst is tartalmazó) mintákat is biztosított a cég. A minták között szerepelt tiszta dízel üzemanyag, tiszta FAME és tiszta HVO és ezen tiszta minták előre meghatározott arányú (0,5-10 % biokomponens tartalomig) keverékei. A HVO komponens teljesen biológiai eredetű növényi olaj, vagy triglicerid dús anyag eredetű, általánosan megújuló dízel üzemanyagként ismert, alacsony toxicitású lebomló anyag. A FAME komponenst növényi olajok, zsírok vagy algaextraktumok átészterezésével hozzák létre. A FAME anyagokba kerülhet fosszilis (kőolaj vagy földgáz felhasználásával készített) forrásból származó anyag a gyártás során, egy metil csoport, amely költséghatékonysági okból gyakran fosszilis eredetű. Ezért a FAME mért, valós biokomponens tartalma már a keverékek előállítása előtt sem teljesen 100 %, vagyis kis, de mérhető mennyiségben tartalmaz fosszilis komponenst is (Holmgren et al., 2007).

A felsorolt üzemanyagmintákhoz hasonló, de ugyanúgy a MOL Nyrttől származó, későbbi gyártású mintákból kiválasztásra került 5 db minta, amelyek az IKER laboratórium szervezésében két külföldi kutatóintézettel együtt, nemzetközi összemérésen vettek részt. A résztvevő laboratóriumok az ATOMKI mellett a svájci Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETHZ), Ion Beam Physiscs laboratóriuma és az olasz Università del Salento, Centro di Datazione e Diagnostica (CEDAD) laboratóriuma. A kiválasztott tiszta dízel (EVO), a HVO, a FAME, és ezek felhasználásával készült 2 keverékminta (10 ml FAME +90 ml EVO Dízel, és 10 ml HVO+ 90 ml EVO Dízel) lett szétosztva a laboratóriumok között, ahol azokat különböző módszerekkel dolgozták fel. Dolgozatomban a 3 különböző módon preparált és mért eredményeket hasonlítottam össze.

## 3.3. Mézminták gyűjtése

Egy egyedülálló, közel 60 éves (1959 és 2018 közötti) időszakot lefedő mézminta-sorozatot volt lehetőségem vizsgálni a Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékével együttműködve. Elsőként vizsgáltam, hogy a mézek alkalmasak-e radiokarbon kormeghatározásra, vagyis azt, hogy a mézminták tükrözik-e az adott év légköri CO<sub>2</sub> <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányát. Feltételezésünk az volt, hogy a méz, mint biológiai minta, szoros kapcsolatban van a fotoszintézissel, így örökli a légköri radiokarbon arányt.. Mivel ezt korábban még senki nem vizsgálta, így a mézminták <sup>14</sup>C mérésére módszert dolgoztam ki, a kapott eredményeket a radiokarbon bombacsúcsgörbéhez hasonlítottam.

A radiokarbon AMS vizsgálatokhoz felhasznált 55 db mézminta 1958 és 2018 között került gyűjtésre Magyarország területén (12. ábra, 5. és 6. táblázat). A minták jelentős része (49 db) egy termelőtől származik, és ismert geográfiai eredetű, Gór, Mesterháza és Tompaládony települések környezetében gyűjtött méz volt. Az említett három település szomszédos egymással, így egy viszonylag szűk geográfiai eredetet reprezentálnak.



A Nyírlugos, Baja és Gödöllő jelölésű mintákat egy méhészeti múzeumban őrizték meg, ám ezek közül egyes mintáknak a pontos botanikai és geográfiai eredete nem ismert. Ezeknek a mézeknek tehát csak gyűjtési éve bizonyos. A minták a feldolgozásig fénytől elzárva, üveg-, vagy műanyag edényben, centrifugacsőben voltak tárolva. A mézminták összegyűjtését a Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék munkatársai, Sajtos Zsófi és Dr. Baranyai Edina koordinálták és bocsátották rendelkezésemre. A mézminták rendszerezését a lentebb (4.3.1. és 4.3.2 fejezet) kifejtett eredmények tükrében készítettem el. Így külön táblázatban szerepel az akác és az ismeretlen eredetű minták sorozata az erdei, napraforgó és repceméz minták sorozatától.

Sorszám	Év	Botanikai	Gyűjtési	Sorszám	Év	Botanikai	Gyűjtési
		eredet	hely			eredet	hely
1	1959	Akác	Baja <sup>b</sup>	16	2003	Akác	Gór
2	1962	Ismeretlen <sup>a</sup>	Baja <sup>b</sup>	17	2004	Akác	Gór
3	1963	Ismeretlen <sup>a</sup>	Baja <sup>b</sup>	18	2005	Akác	Gór
4	1964	Akác	Baja <sup>b</sup>	19	2006	Akác	Gór
5	1973	Ismeretlen <sup>a</sup>	Baja <sup>b</sup>	20	2007	Akác	Gór
6	1987	Akác	Gödöllő <sup>b</sup>	21	2008	Akác	Gór
7	1994	Akác	Gór	22	2008	Akác	Gór
8	1995	Akác	Gór	23	2009	Akác	Gór
9	1996	Akác	Gór	24	2011	Akác	Gór
10	1997	Akác	Gór	25	2012	Akác	Gór
11	1998	Akác	Gór	26	2014	Akác	Gór
12	1999	Akác	Gór	27	2015	Akác	Gór
13	2000	Akác	Gór	28	2017	Akác	Gór
14	2001	Akác	Gór	29	2018	Akác	Gór
15	2002	Akác	Gór				

5. táblázat: Az akác és ismeretlen botanikai eredetű mézek gyűjtési éve, botanikai és geográfiai eredete

<sup>a</sup> A pontos botanikai eredete ezeknek a mintáknak nem ismert. A mézminta egy mézmúzeumban került megőrzésre további információ nélkül.

<sup>b</sup> A pontos geográfiai eredete ezen mintáknak nem ismert. A mézminta egy mézmúzeumban került megőrzésre további információ nélkül.

6. táblázat: A repce, napraforgó és erdei mézek gyűjtési éve, botanikai és geográfiai eredete

Sorszám	Év	Botanikai	Gyűjtési	Sorszá	Év	Botanikai	Gyűjtési
		eredet	hely	m		eredet	hely
1	1999	Erdei	Gór	16	2000	Repce	Gór
2	2002	Erdei	Gór	17	2001	Repce	Gór
3	2011	Erdei	Gór	18	2004	Repce	Gór
4	2015	Erdei	Gór	19	2004	Repce	Mesterháza
5	1985	Napraforgó	Nyírlugos	20	2008	Repce	Gór
6	1996	Napraforgó	Mesterháza	21	2013	Repce	Gór
7	2003	Napraforgó	Mesterháza	22	2014	Repce	Mesterháza
8	2005	Napraforgó	Mesterháza	23	2015	Repce	Gór
9	2009	Napraforgó	Mesterháza	24	2016	Repce	Mesterháza
10	2012	Napraforgó	Mesterháza	25	2017	Repce	Gór
11	2017	Napraforgó	Tompaládony	26	2018	Repce	Gór
12	2018	Napraforgó	Mesterháza				
13	1986	Repce	Nyírlugos				
14	1997	Repce	Gór				
15	1998	Repce	Gór				

## 3.4. Faévgyűrű minták 3.4.1. Fukushimai faévgyűrű minták

A hosszú idősorokat lefedő növényi minták alkalmasak arra, hogy a múltba visszatekintő méréseket végezzünk el, így például egy nukleáris balesetből származó radioaktív kibocsátás is vizsgálható faévgyűrű minták segítségével. A 2011.03.11-én, Japán északkeleti partvidékét megrázó, 9-es erősségű földrengés által kiváltott szökőár következtében megsérült a Fukushima atomerőmű szerkezete, az egyes blokkjainak hűtése leállt, és azok reaktora leolvadt, ami a Nemzetközi Nukleáris és Radiológiai Esemény Skála (International Nuclear and Radiological Event Scale, INES) besorolása szerint a legmagasabb, 7-es szintű "nagyon súlyos baleset" besorolású eseményt okozott. Az atomerőműből radioaktív izotópok jutottak a környezetbe, így feltehetőleg a reaktorban keletkező <sup>14</sup>C egy része is kijuthatott.

A légköri modellekkel meghatározott terjedési csóva irányában több tanulmányban is vizsgálták éves felbontással a faévgyűrűkben mérhető <sup>14</sup>C szint alakulását a baleset előtt és 2011-ben (Xu et al., 2016b, 2015), ám a feltételezett csóva irányától eltérő területeken nem történtek vizsgálatok (13. ábra). Ezért a célom az volt, hogy a feltételezett terjedési csóva irányától eltérő területen vizsgáljam a faévgyűrűkben mérhető radiokarbon szint alakulását a fukushimai atomerőmű baleset tükrében.

Az általam vizsgált minták Japán Honsú szigetén, Fukushima prefektúra Erdészeti Kutatóközpontjának (Fukishima Prefectural Forestry Research Centre) munkatársai által, annak területén lettek gyűjtve (13. ábra), megközelítőleg 60 km-re a Fukushimai Atomerőmű, 2011.03.11-én bekövetkezetett baleseti helyszínétől. A mintaterület egy erdős területen, távol a belvárostól helyezkedik el Koriyamaban. A korábbi <sup>14</sup>C faévgyűrű vizsgálatok a baleset szűkebb környezetével, és a rövid időszakot lefedő, fő szennyezési csóvát meghatározó modellezések által meghatározott területeket vizsgálták. A sziget belseje felé, nyugati irányba eddig nem volt publikált adat a baleseti kibocsátás esetleges ilyen irányú terjedéséről. A kivágott fából (Cryptomeria japonica) származó, Tomoko Ohta (School of Frontier Science, The University of Toyo, Chiba, Japán) által éves felbontásban különválasztott faévgyűrű mintákat Dr. Palcsu László (ATOMKI) bocsátotta rendelkezésemre. Az elkülönített faévgyűrűminták az 1990-2014 közötti időszakot reprezentálják.



13. ábra: Fukushima prefektúrából, Koriyama városból származó faévgyűrű minták térképe. A térképen szerepelnek a korábbi, Fukushima atomerőmű balesettel foglalkozó radiokarbon vonatkozású, faévgyűrű tanulmányok által vizsgált helyszínek és hivatkozásaik (Varga et al., 2019b)

## 3.4.2. Kozmikus események detektálásához kapcsolódó faévgyűrű minták

A faévgyűrű idősorok a modern, antropogén (nukleáris, vagy fosszilis) kibocsátások detektálása mellett jóval nagyobb időskálájú, természetes események vizsgálatára is lehetőséget adnak. Ahogyan az Irodalmi áttekintés "2.7. fejezetében bemutattam, a faévgyűrűk akár csillagászati léptékű események <sup>14</sup>C lenyomatainak vizsgálatára is alkalmasak lehetnek. A globális szinten mérhető, hirtelen radiokarbon szint ugrások ("Miyake-események") a faévgyűrűkben valamilyen eseményszerű <sup>14</sup>C hozzájárulásra utalnak, amelyek feltételezhetően nem földi eredetűek. Ahhoz, hogy ezen eseményeket jobban megértsük, az egyes laboratóriumi méréseket a Föld eltérő területeiről származó mintákon végzett megerősítő mérésekkel kell alátámasztani, mivel ha kozmikus esemény áll a <sup>14</sup>C szint hirtelen változása mögött, akkor annak globális szinten érzékelhetőnek kell lennie. Így egy Japán faévgyűrű minta esetében. egy Amerikából, vagy Európából származó azonos korú mintasorozat megfelelő biztosíték lehet az esemény globális kiterjedésének bizonyítására.

Wang és munkatársai (2017) által publikált közleményben egy feltételezhetően kozmikus eseményhez köthető, hirtelen radiokarbon szint ugrást írtak le Kr.e. 3372 és 3371 között egy faanyagú régészeti lelet faévgyűrű mintáiban (14. ábra). A lelet kínai szárnyasdiófa (*Pterocarya stenoptera*) fatest részéből készült.

Ezt a feltételezhető, faévgyűrűkben talált kozmikus esemény hatására létrejött <sup>14</sup>C lenyomatot kíséreltem meg reprodukálni amerikai faévgyűrű mintákon, a Kr.e. 3351 - 3392 közötti időszakot lefedve. A faévgyűrű minták Arizonai Egyetem (UA), Laboratory of Tree-Ring Research az laboratóriumából származtak, Dr. A.J. Timothy Jull (Atomki és UA) és Dr. Irina Panyushkina (UA) bocsátotta a rendelkezésemre. A minták lelőhelye az USA White Mountains régiója volt. A faévgyűrű minták évekre szeparálva, a kémiai preparálásra előkészítve érkeztek az IKER laboratóriumba. Feladatom a minták cellulózig történő preparálása, AMS <sup>14</sup>C mérése és mérési eredmények kiértékelése volt (Jull et al., 2021), amit a 3.5.4 számú fejezetben részletezek.



14.ábra: Wang és munkatársai (2017) által publikált adatsor, amelyet megkíséreltem reprodukálni dendrokronológiailag datált amerikai faévgyűrű mintákból. A "Beta" a Beta Analytic radiocarbon dating laboratóriumot (USA), az "IAA" pedig az Institute of Accelerator Analysis laboratóriumot (Japán) jelöli

## **3.5.** Szerves minták radiokarbon AMS vizsgálata *3.5.1. Falevél- és fűszálminták preparálása*

A begyűjtött falevélmintákat a laboratóriumba való szállítást követően szobahőmérsékleten kiszárítottam, majd fagyasztóban tároltam. A kémiai preparálás előtt a levélmintákat 0,5 cm-nél kisebb darabra szeleteltem. A preparálás során a radiokarbon vizsgálatoknál számos esetben sikerrel alkalmazott "ABA" módszert alkalmaztam, ami egy Sav-Lúg-Sav (Acid-Base-Acid) kezelést jelent (Cercatillo et al., 2021; Kudsk et al., 2021; Southon and Magana, 2010).

A száraz mintákból megközelítőleg 10 mg-ot 10 ml-es, előzőleg ultratiszta vízzel előre eltisztított üvegkémcsőbe mértem. Az ultratiszta vizet az Elix Essential 10 és Synergy 185, UV lámpával szerelt víztisztító egységeket alkalmazva állítottam elő, a reverz ozmózis és ioncserés tisztítás után a víz vezetőképesség <0,5 µS volt. A bemért mintára az üvegkémcső háromnegyedéig (~7,5 ml-ig) ultratiszta vizet töltöttem, majd 1 ml 4 %-os HCl oldatot adtam, amit 1 órán keresztül 70 °C-on tartottam a karbonátok eltávolításához. Ezután a mintákat dekantáltam, és többszöri ultratisztavizes mosás segítségével semleges közeli pH-ra állítottam (pH 5-6). Ez a lépés a mintára tapadt por meghatározó részét is eltávolítja a karbonátok mellett. Ezt követően újból háromnegyed részig töltöttem a kémcsövet ultratiszta vízzel és 8 csepp 4 %-os NaOH oldatot adtam hozzá, majd szintén 1 órán keresztül 70°C-on tartottam a huminsavak és egyéb szennyezők (alkoholok, fenolos és karboxilcsoportok) eltávolításához. A lúgos kezelés után a fent említett módon újból pH semleges közelire mostam a kémcső tartalmát, majd pH 3-as HCl oldat hozzáadásával savas közegben beszárítottam fűtőblokkban 50°C-on. A száraz mintákból megközelítőleg 2 mg-ot mértem üveg reakciócellákba, amihez százszoros mennyiségben (~200 mg) MnO<sub>2</sub> (CAS: 1313-13-9,>99 %, Sigma-Aldrich) reagenst adtam az égéshez szükséges oxigén biztosításának céljából, majd vákuum alatt (<5\*10<sup>-2</sup> mbar) leforrasztottam a reakciócsöveket. A leforrasztott ampullákat kemencében 12 órán keresztül 550 °C-on tartottam. Így a zárt reakciócellában lévő minta oxigén mellett elégett és CO<sub>2</sub> keletkezett.

#### 3.5.2. Üzemanyagminták preparálása

A mintákból 4 mg-ot mértem be, szűrés és egyéb fizikai előkezelés nélkül, előre bemért (300 mg) MnO<sub>2</sub> reagenst tartalmazó boroszilikát üveg kémcsőbe (15. ábra). A minták beméréséhez steril üvegkapillárist (Marienfeld, kapilláris olvadáspont meghatározásához, 80 x 0,6 mm) alkalmaztam. A kapilláris használatával reprodukálhatóan, tisztán és precízen tudtam bejuttatni a mintát a reagensüvegbe, oly módon, hogy annak falára nem kenődött fel a minta. A mérlegen így a minta tömege mérhető volt. Az üvegkémcsövet egy vákuumrendszerre csatlakoztattam, az ampulla alját izopropil alkohol és szárazjég keveréket tartalmazó csapdával behűtöttem (~-78 °C), hogy az illékony komponensek távozását megakadályozzam, majd vákuum alatt (<5\*10<sup>-2</sup> mbar) az üveget leforrasztottam. A leforrasztott, zárt üvegampullákat 12 órán keresztül 550°C-on égettem kemencében. Így a zárt reakciócellában

lévő minta, a MnO<sub>2</sub>-ként bejuttatott oxigén jelenlétében elégett és CO<sub>2</sub> keletkezett (Janovics et al., 2018; Varga et al., 2018).



15. ábra: Reakciócella, benne a MnO<sub>2</sub> (szürke por) reagens és az üzemanyagmintát tartalmazó kapilláris

Az üzemanyagminták preparálása a nemzetközi összemérésben résztvevő két másik laboratóriumban (ETH és CEDAD) különböző módokon történtek. Az égetés MnO<sub>2</sub> helyett CuO reagens mellett, az általunk alkalmazott 500 °C foknál magasabb, 900 és 950 °C-os hőmérsékleten történt. A kinyert CO2 gáz tisztítása is más típusú, saját, vagy kereskedelmi forgalomban kapható eszközökön történt. A grafitizálást is az általam később, a 3.6. fejezetben leírtaktól eltérően történt, TiH reagens nélkül, pusztán hidrogén gáz hozzáadásával. A mérés az ETH-ban egy az ATOMKI-ban is alkalmazottal szinte megegyező, a 3.7. fejezetben leírt AMS készülékkel történt, ám a CEDAD laboratóriumban egy nagyobb, 3 MV-os tandetron tömegspektrométeren történt.

#### 3.5.3. Mézminták preparálása

A kutatásom során felhasznált mézmintákat mindennemű kémiai előkezelés nélkül mértem bemértembe az égetéshez használt reakciócellákba. Egy kisebb (6 mm külső átmérőjű) üveg kémcsőbe spatulával cseppentettem 2-3 mg mintát, amelyet a MnO<sub>2</sub>-os égetéshez alkalmazott nagyobb (9 mm külső átmérőjű) cellába helyeztem. Erre azért volt szükség, hogy a bemérés során a nagyobb reakciócella belső falára ne tapadjon minta, veszteség nélkül be lehessen mérni azt. Az így bemért mintákhoz százszoros mennyiségben MnO<sub>2</sub> reagenst adtam (~300 mg), vákuum alatt (<5\*10<sup>-2</sup> mbar) leforrasztottam,

majd 12 órán át 550 °C-on égettem kemencében. Így a zárt reakciócellában lévő minta, a MnO<sub>2</sub>-ként bejuttatott oxigén jelenlétében elégett és CO<sub>2</sub> keletkezett (Sajtos et al., 2022; Varga et al., 2020b). Az előzetes eredmények alapján egyes mintákat savas előkezeléssel, vagy a méz fehérjetartalmának kinyerésével is vizsgáltam. A savas kezeléssel a szervetlen szén (karbonátok) eltávolítását kíséreltem meg, mivel feltételeztem, hogy esetleg a talajból származó ezen alkotók zavarhatják a mért radiokarbon kort. A fehérjefrakció szeparált vizsgálata azért volt célravezető, mert a mézek fehérjetartalma a virágporból és a méhek garatmirigyének váladékából származik, és feltételeztem, hogy ez a frakció megbízhatóbban tükrözi a légköri CO<sub>2</sub> <sup>14</sup>C izotóparányát.

#### 3.5.4. Faévgyűrűk preparálása

A kozmikus esemény reprodukálására szánt faévgyűrű minták évenkénti különválasztását az Arizonai Egyetem, Laboratory of Tree-Ring Research laboratóriumában, a fukushimai atomerőmű baleset hatásának vizsgálatára szánt faévgyűrű minták szétválasztását pedig a Fukishima Prefectural Forestry Research Centre-ben végezték el, így a minták a kémiai preparálásra előkészítve érkeztek a laboratóriumba. A faévgyűrű minták éves felbontású szétválasztása dendrokronológiában jártas szakemberek által vizuálisan, vagy képfeldolgozó szoftver segítségével történt, mikroszkóp alatt. A faévgyűrű mintákból a cellulóz frakció kinyerése és vizsgálata elfogadott a radiokarbon tanulmányok során, mivel ez a frakció bizonyítottan az adott év vegetációs időszakára jellemző légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparánnyal rendelkezik. A cellulóz hosszú időn át stabil, változatlan marad, és nem mobilizálódik a fában, továbbá a keletkezés évét követő években, az adott faévgyűrűben nem keletkezik újból cellulóz. Emiatt a faévgyűrűk <sup>14</sup>C vizsgálata, a cellulóz stabilitásának köszönhetően megbízható és reprodukálható (2.4. fejezet). Ezért magam is a cellulóz frakció kivonását alkalmaztam a preparálás során, amelyet a Němec és munkatársai (2010) által publikált protokoll alapján végeztem. Ez a preparálási protokoll bizonyítottan jól, és szennyezésmentesen képes a cellulóz frakciót kinyerni radiokarbon vizsgálatokhoz (Cercatillo et al., 2021).

Ennek során, a faévgyűrű szeletekből 25-30 mg-ot 10 ml-es üvegkémcsőbe mértem, amihez elsőként 5 ml 4 %-os NaOH oldatot adtam, majd fűtőblokkban 12 órán keresztül 75°C-on tartottam. Ezt követően ultratiszta vízzel a pH-t semleges közelire állítottam (pH 5-6). Majd egy, a falevelek preparálásánál is használt, de hosszabb ABA preparálási fázis következett. A hosszabb ABA fázisra azért volt szükség, mert itt egy intenzívebb, a szövet belsejébe is hatoló tisztítási folyamatra, a cellulóz teljes extrahálásának előkészítésére volt szükség, míg a falevelek esetében ez inkább

egy felületi tisztítási, mosási folyamatot jelentett. Az ABA fázis egyes lépéseinek alkalmazásának célját a 3.5.1 fejezetben részleteztem. Ekkor először 5 ml 4%-os HCl-t adtam a mintát tartalmazó kémcsőbe, amelyen 1 órán keresztül 75°C-on tartottam. Az 1 órás savas kezelés után a mintát semleges közelire mostam ultratiszta vízzel, és további 1 órán keresztül, 75°C-on 5 ml 4%-os NaOH oldat jelenlétében fűtőblokkban tartottam a mintát. A lúgos kezelést követően újra semleges közelire mostam a mintát és újból 1 órán keresztül 75 °C-on, 5 ml 4%-os HCl oldatos kezelést alkalmaztam fűtőblokkban. Ez a savas kezelés az ABA fázis utolsó lépése, amit követően újból semleges közelire mostam a mintát, majd egy úgynevezett "fehérítési" lépést alkalmaztam. Amely a cellulóz kinyerését, tisztítását és a szennyezők oxidálását szolgálja savas közegben. Ekkor a mintára 4 ml 5%-os NaClO<sub>2</sub> oldatot mértem, és ~1 ml 4%-os HCl oldat segítségével a pH-t 2-re állítottam be. Két órán át a mintát fűtőblokkban 75°C-on tartottam, majd 25°C-os ultrahangos fürdőben rázattam 15 percig. A mintát ezt követően háromszor ultratiszta vízzel átmostam, majd pH3-as HCl oldat rácseppentésével savas közegben beszárítottam fűtőblokkban 50 °C-on. A szárítást követően újból tömegmérést végeztem.

A száraz mintából megközelítőleg 3 mg-ot mértem üveg reakciócellába és százszoros mennyiségben (~300 mg) adtam hozzá  $MnO_2$  reagenst. Ezt követően az üvegampullát vákuum alatt (<5\*10<sup>-2</sup> mbar) leforrasztottam majd 12 órán át 550 °C-on égettem kemencében. Így a zárt reakciócellában lévő minta oxigén mellett elégett és CO<sub>2</sub> keletkezett.

### 3.6. A feltárt CO2 gáz tisztítása és grafitizálása

A korábbi fejezetekben alkalmazott preparálási technikák minden esetben a MnO<sub>2</sub> reagens jelenlétében történő 12 órás 550 °C-on végzett égetéssel végződtek. Ezt a lépést követően minden mintát egyazon rendszeren és protokoll segítségével kezeltem tovább, amit ebben a fejezetben részletezek. A zárt ampullákat felhelyeztem egy vákuumrendszerre (16. ábra), ahol azokat egy erre kialakított tűvel, egy előre vákuumozott ( $<5*10^{-2}$  mbar) térben feltörtem. Így az égés során keletkezett CO<sub>2</sub>-t el tudtam választani a keletkezett vízgőztől és az egyéb, grafitizálás szempontjából szennyező gázoktól. Az alkalmazott vákuumrendszerben a víz kifagyasztását egy izopropil alkohol és szárazjég keverékét tartalmazó ( $\sim$ -78 °C-os) csapdával végeztem, a CO<sub>2</sub> gáz csapdázását pedig egy folyékony nitrogént (LN) tartalmazó (-196 °C-os) csapdával hajtottam végre. A rendszeren a csapdázott mintagáz (CO<sub>2</sub>) mennyisége egy ismert térfogatú térrészben kalibrált nyomásméréssel meghatározható. Ugyanebben a térrészben a minta két részre osztható, ha esetleg további, ismételt mérésre lenne szükség, vagy a keletkezett CO<sub>2</sub> gáz egy részét egyéb mérésre, például stabilizotóp-aránymérésre szeretnénk felhasználni (Janovics et al., 2018).



16. ábra: Speciális gáztisztító rendszer, az elégetett minta CO<sub>2</sub> tartalmának kinyerésére (ATOMKI). Az 1. csap alatti szűrővel ellátott csatlakozóra történik a minta felcsatlakoztatása, ahol egy törő egységgel feltörhető az üvegampulla. Vcs – vízcsapda, CO<sub>2CS</sub> – CO<sub>2</sub> csapda. A 3. és 5. csap alatti térrészekben történik a minta kifagyasztása. A 2. és 6. csap közötti térrész térfogata ismert, meghatározott

Ezt követően a tiszta CO<sub>2</sub> mintákból grafitot állítottam elő, hogy azt így juttassam be az AMS ionforrásába. A direkt CO2 mérésére használt gázmérési opciót általánosan kis mintamennyiségek esetében alkalmazzák (<100 µg széntartalom), ám az általam mért minták mennyiségének köszönhetően nem kellett ezzel a lehetőséggel élnem. A grafit alapú AMS mérés előnye az, hogy a minta ekkor szilárd halmazállapotú, így kezelése és az AMS-be történő bejuttatása egyszerűbb, mint a gázoké, illetve kémiailag stabil, nem lép reakcióba a környezeti levegővel, így a levegő CO<sub>2</sub> tartalma nem ad hozzá szennyezést. Az általam használt MICADAS típusú gyorsítós tömegspektrométer ~1 mg grafitból megbízható, régészeti mintákra is alkalmas mérést képes produkálni (a mérés hibája recens minta esetén <2‰). A grafitizáláshoz az előzetesen tisztított CO2 gázt egy 60 mg Zn (CAS: 7440-66-6, Sigma-Aldrich) és 10 mg TiH port (CAS: 7704-98-5, Alfa Aesar, 99%) tartalmazó, nagyobb (Duran, 150 mm hosszú, 9 mm külső átmérőjű), reakciócellába fagyasztottam folyékony nitrogén segítségével. A reagens porok bemérése nem igényel inert környezetet, mivel azok hidrolitikusan stabil, szobahőmérsékleten tárolható vegyszerek. A reakcióampulla tartalmazott még egy 4,5 mg Fe (CAS: 7439-89-6, Sigma-Aldrich, >99%) port tartalmazó kisebb üvegampullát (Duran, 51 mm hosszú, 6 mm külső átmérőjű)

is (17. ábra). A reagenseket a grafitizálás előtt 300°C-on egy órán keresztül fűtöttem az esetleges felületi szennyezők eltávolításának érdekében.



17. ábra: A lánggal leforrasztott grafitizáló ampulla, benne a reagensekkel Első lépésben 3 órán keresztül 500 °C-on hevítettem a mintát kemencében. Ezen a hőmérsékleten a titán-hidrid reagensből felszabaduló hidrogén gáz a szén-dioxidot szén-monoxiddá redukálja:

$$CO_2 + H_2 \to CO + H_2O \tag{7}$$

A reakció során keletkezett vízgőzből a hozzáadott cink újra hidrogént szabadít fel és oxigént köt meg:

$$Zn + H_2 O \rightarrow ZnO + H_2 \tag{8}$$

A kétlépcsős folyamat második részében 5 óra időtartamra a hőmérsékletet 550°C-ra emeltem, amely hőfokon a szén-monoxid molekulák vaskatalizátor jelenlétében reagálnak egymással, amelynek következtében CO<sub>2</sub> és elemi szén keletkezik. Utóbbi kiválik a vaskatalizátor felületén:

$$CO + CO \xrightarrow{\text{Fe katalizator, 550°C}} CO_2 + C \tag{9}$$

A grafitizálási folyamat közben, a zárt reakciócellában a keletkezett CO<sub>2</sub> szintén képes redukálódni. A grafitizálási folyamat szénkihozatala, ami a kiindulási CO<sub>2</sub> mennyiségből keletkezett grafit mennyiségének arányát jellemzi, megközelíti a 100 %-ot. A folyamat végén a lezárt ampullákat feltörtem, majd a vaskatalizátort és a felületén kivált grafitot is tartalmazó üvegampullát eltávolítottam. Ezt követően a grafit-vaspor keveréket egy alumínium céltárgyba szórtam és egy pneumatikus préssel belepréseltem (18. ábra). Ezután a grafitminták szén izotóparányát az EnvironMICADAS típusú AMS-ben mértem az Atommagkutató Intézetben (Rinyu et al., 2013).



18. ábra: A préseléshez használt eszköz és az alumínium céltárgy

#### 3.7. A <sup>14</sup>C gyorsítós tömegspektrometriai mérés

A méréseket az ATOMKI és Isotoptech Zrt. által közösen működtetett EnvironMICADAS típusú gyorsítós tömegspektrométeren végeztem. A spektrométer a svájci Paul Scherrer Institute és az ETH Zürich kutatóintézetek által létrehozott műszer, ami 2011-ben került beüzemelésre az ATOMKI-ban.

A minta bejuttatását egy összesen 40 mintát kezelni képes, zsilippel ellátott, vákuumkamrában elhelyezett lineáris mintaváltó egység végzi. Ezzel az egységgel csak szilárd (grafit) formájú minta juttatható be az ionforrásba (19. ábra). Ezt követi egy negatív ionforrás, amire azért van szükség, mert a levegőből származó <sup>14</sup>N-ből nem képződik stabil negatív ion, így az esetleges, ebből adódó 14-es tömegszámnál adódó interferencia elkerülhető. A mintából származó szén ionizációja termikusan ionizált cézium ionnyalábbal történik. A műszer a benne fűtött tartályban tartott, párolgó, hatékony elektron donorként viselkedő céziumot egy magas hőmérsékletű molibdén ionizátorra vezeti, ahol termikus ionizációval Cs<sup>+</sup> ionokat állít elő, amelyek a grafit mintát tartalmazó, negatív potenciálú mintatartó céltárgymintatartócéltárgy (target) irányába vannak gyorsítva. A targetbe becsapódó Cs<sup>+</sup> ionok C<sup>+</sup>ionok és semleges atomok mellett C<sup>-</sup> ionokat is előállítanak elektron átadás révén a grafit mintából. Az így létrehozott negatív szénionokat a 40 kV-os gyorsítófeszültség a kisenergiás mágnes (low energy magnet, LEM) irányába gyorsítja (19. ábra). A LEM után a <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C és <sup>14</sup>C ionnyaláb időben elválasztva jut át a gyorsítón, az állandó gyorsítófeszültségre nagy frekvenciával szuperponált további kivonó potenciál hatására. A LEM utáni gyorsító tandem elrendezésű, terminálfeszültségen üzemelő maximum 200 kV egység, ahol а gyorsítószakaszban korábban nitrogén (N2), jelenleg pedig hélium (He) fosztógázzal történik az interferáló molekulaionok (<sup>12</sup>C<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H) széttörése. Ezután a szakasz után a töltéscserének köszönhetően pozitív ionnyalábot kapunk, ami halad tovább a nagyenergiás mágnes (high energy magnet, HEM)

irányába, ahol a nyaláb újbóli szétválogatása történik meg (19. ábra). Az eltérített ionnyalábok intenzitása a gyorsító szakasz előtt és után is mérjük, így a gyorsítószakaszon átjutott arány kiszámítható, amit transzmissziónak nevezünk. A <sup>12</sup>C és <sup>13</sup>C, valamint a zavaró molekulaionok intenzitását 3 db Faraday kalitkával méri a műszer. Ennek köszönhetően az EnvironMICADAS típusú AMS-ben a <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C mérés párhuzamosan elvégezhető, ami a frakcionációs korrekció elvégzéséhez elengedhetetlen. A HEM egységet egy elektrosztatikus-tér analizátor (ESA) követi, ami kondicionálva vezeti az ionnyalábot a <sup>14</sup>C detektorba (19. ábra). Itt az ionok az elektromos mező alkalmazásának köszönhetően eltérülnek, az adott pályán csak az adott kinetikus energiájú részecske képes áthaladni. Az ESA-t energiaszűrőként alkalmazzák az AMS-ben, ami által csak a meghatározott kinetikus energiájú részecskék képesek a detektorba jutni, a szóródó egyéb ionok kiszűrésre kerülnek. A <sup>14</sup>C ionok detektálása egy 5x5 mm területű, 50 nm vastagságú szilícium-nitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ablakkal ellátott gázionizációs detektorban történik, amelynek számlálógáza iso-bután (~15 mbar).



19. ábra: Az ATOMKI-ban a <sup>14</sup>C mérésekre alkalmazott EnvironMICADAS gyorsítós tömegspektrométer felépítési sémája (Molnár et al., 2013)

Minőségbiztosítás céljából egy mérés során minden esetben mérésre került minimum 4 db NIST SRM 4990C Oxálsav II standard minta, amely a mérés normalizálását szolgálta, továbbá minimum 4 fosszilis CO<sub>2</sub> gázból (Linde, Répcelak, Magyarország) készült grafit is a műszer hátterének meghatározásához. Továbbá a mintákkal változó mennyiségben, de minden méréshez minimum 1 db IAEA C9 standard (fosszilis, referencia értéke 0,12-0,21 pMC) faminta és IAEA C3 standard (ismert izotóparányú cellulóz minta, referencia értéke 129,41±0,06 pMC) tartozott. Az IAEA minták kémiai kezelése ugyanolyan módon történt, mint a kutatás tárgyát képező minták, azokkal párhuzamosan lettek preparálva. Ezek az ismert összetételű és <sup>14</sup>C tartalmú minták a műszer hátterén felül a preparálás során történő szennyezést monitorozzák. A mérések eredményeinek kiértékelését (háttérkorrekció, normalizáció, izotóparány-korrekció, konvencionális <sup>14</sup>C kor számítása és a pMC érték számítása) a műszerhez optimalizált Bats számítógépes programmal végeztem el (Molnár et al., 2013; Synal et al., 2007; Wacker et al., 2010).

#### 3.8. Alkalmazott mértékegységek

A dolgozatomban érintett több tudományterület egyedi elvárásaihoz igazodva a  $\Delta^{14}$ C és pMC értékeket, mértékegységeket használom az eredményeim bemutatásánál. Az egyes tudományterületek sajátosságai miatt nem használható egységesen egyetlen mértékegység.

A fosszilis széntartalom (%) számításához a következő formulát használtam (Levin et al., 2003):

Fosszilis C tartalom (%) = 
$$\left(\frac{R_B - R_S}{R_B}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{pMC_S}{pMC_B}\right) \times 100$$
 (10)

Ahol az R<sub>B</sub> (pMC<sub>B</sub>) és R<sub>S</sub> (pMC<sub>S</sub>) a háttér és a minta fajlagos <sup>14</sup>C aktivitása pMC-ben kifejezve. Ezt az egységet a növényi minták fosszilis széntartalmának megadásánál alkalmazom, ahol megfelelő háttérminta volt gyűjthető.

Sok esetben nem a fosszilis komponens arányának kiszámolása a cél, hanem a radioaktív kibocsátás mértékének becslése, mint például az atomerőművek normál üzemi és baleseti kibocsátásának esetében. Ezért bevezették a radiokarbon antropogén komponens arány százalékban kifejezett értékét (Suess, 1955):

Antropogén komponens (%) = 
$$\left(\left(\frac{\Delta^{14}C_{tr} - \Delta^{14}C_f}{\Delta^{14}C_{bg} - \Delta^{14}C_f}\right) - 1\right) \times 100$$
 (11)

Ahol a  $\Delta^{14}C_{tr}$  az adott évi faévgyűrű mért  $\Delta^{14}C$  értéke, a  $\Delta^{14}C_f$  a fosszilis kibocsátás <sup>14</sup>C tartalma (-1000‰, mivel <sup>14</sup>C mentes a fosszilis CO<sub>2</sub>),  $\Delta^{14}C_{bg}$  a légköri háttér területen mért  $\Delta^{14}C$  érték (esetemben a svájci Jungraujoch állomáson mért átlagos, vegetációs periódusban mért értékek átlaga).

#### 3.9. Biokomponens-arány számolása

A fosszilis komponensek fajlagos radiokarbon aktivitása nullának tekinthető, ami 0 pMC értéknek felel meg (pMC<sub>F</sub>), (2.5. fejezet). A jelenkori biológiai termékek radiokarbon tartalma jól mérhető, pMC értékben kifejezve közel 100 pMC-nek vehető, a keletkezés évétől függően (pMC<sub>B</sub>). 2022-ben ez

az érték 100 pMC körül van, korábbi években, a bomba-csúcsnak köszönhetően ez az érték nagyobb volt. Egy minta összes <sup>14</sup>C aktivitása (A<sub>T</sub>) és összes tömege (m<sub>T</sub>) tehát a hozzáadott fosszilis komponens <sup>14</sup>C aktivitásától (A<sub>F</sub>) és tömegétől (m<sub>F</sub>), plusz a biológiai komponens <sup>14</sup>C aktivitásától (A<sub>B</sub>) és tömegétől (m<sub>B</sub>) függ (ASTM D6866, 2020):

$$A_T = A_F + A_B \acute{es} m_T = m_F + m_B \tag{12}$$

Mivel a fosszilis komponens <sup>14</sup>C tartalma nulla ( $A_F=0$ ), így a minta összes <sup>14</sup>C aktivitása, tartalma a biokomponenstől származik:

 $A_{T}=A_{B}$ (13)

A minta (stabilizotóp és 1950-re normalizált) <sup>14</sup>C aktivitása kifejezhető pMC értékből, a minta összes széntartalmából (m) és szén tömegkoncentrációjából (c):

$$A_T = pMC_T \times m_T \times c_T = pMC_B \times m_B \times c_B = A_B$$
(14)

Ahol a pMC<sub>T</sub> a minta mért fajlagos <sup>14</sup>C aktivitása pMC-ben kifejezve, m<sub>T</sub> a minta összes tömege, c<sub>T</sub> a minta szén tömegkoncentrációja, ami kifejezhető a biokomponens fajlagos <sup>14</sup>C aktivitásából (pMC<sub>B</sub>), tömegéből (m<sub>B</sub>) és szén tömegkoncentrációjából (c<sub>B</sub>) mint A<sub>B</sub>.

Így tehát a biológiai komponens részaránya a mintában ( $m_B/m_T$ ) kiszámítható a tömegkoncentrációk (c) és a mért fajlagos <sup>14</sup>C aktivitás pMC-ben kifejezett értékéből a következő egyenlet szerint:

$$m_B/m_T = (c_T \times pMC_T)/(c_B \times pMC_B)$$
(15)

Ahol  $c_T$  és  $c_B$  a keverék minták és a biokomponensek szénkoncentrációja, a pMC<sub>T</sub> és a pMC<sub>B</sub> pedig, a keverék minták és biokomponensek mért fajlagos <sup>14</sup>C aktivitása pMC egységekben kifejezve.

Amennyiben a fosszilis és biológiai komponens széntartalma (közel) megegyező, akkor az arányuk (közel) 1. Ezzel a feltevéssel az egyenlet a következőképpen egyszerűsíthető:

#### $m_{\rm B}/m_{\rm T}=pMC_{\rm T}/pMC_{\rm B} \tag{16}$

A korábbi, ASTM D6866-12 szabvány még tovább egyszerűsíti az egyenletet, azzal a feltevéssel, hogy (a szabvány idejében keletkezett) biológiai komponensek pMC értéke egy fix értékre, 105-re tehető. Így amennyiben a hozzáadott biokomponens nem mérhető, például nem áll rendelkezésre, vagy ismeretlen eredetű minta mérésére van szükség, akkor az egyenlet tovább egyszerűsödik (ASTM D6866, 2012):

$$m_{\rm B}/m_{\rm T}=pMC_{\rm T}\times0.95\tag{17}$$

Az utóbb alkalmazott szabvány esetében tovább egyszerűsödik az egyenlet, mivel a jelenkori (2022) biológiai anyagok pMC értéke 100 pMC körülire tehető, így az előző egyenletben alkalmazott 0,95-ös szorzást felváltja 1-re (ASTM D6866, 2020):

$$m_{\rm B}/m_{\rm T}=pMC_{\rm T} \tag{18}$$

Így tehát a minta mért, pMC-ben megadott fajlagos <sup>14</sup>C aktivitása lesz a minta széntartalmának biokomponens-aránya, a fenti szabvány szerint számolva.

Fontos megjegyezni, hogy ez a 17. egyenletben használt 0,95-ös szorzó érték a radiokarbon bomba-csúcs lecsengésének köszönhetően évről évre változik, így a szabványban is felülvizsgálásra kerül időnként. A szabvány felülvizsgálata folyamatos, elmondható, hogy nagyjából kétévente megtörtént a korábbi időszakban.

A dolgozatomban bemutatott módszerfejlesztésnél a korábbi szabvány általi számítási módszereket alkalmazom, mivel azon minták biológiai komponense abban az időben keletkezett, amikor még a korábbi (ASTM D6866-12) szabvány volt érvényben. A 3 laborban elvégzett összemérés eredményeinek értékelésekor viszont már az utóbbi (ASTM D6866-20) szabványt alkalmazom.

## 3.10. A HYSPLIT modell bemenő adatai

A fukushimai faévgyűrű eredmények pontosabb vizsgálatához HSYPLIT forward és backward trajektóriamodelleket készítettem. Minden esetben 2 m-es magasságból, a felszín közeli rétegből indítottam a trajektóriák számítását, mivel a faévgyűrűk is ebből a rétegből lettek gyűjtve. A vizsgálat során 36 és 72 órás forward és backward trajektóriákat alkalmaztam. A modellek futtatásához a Global Data Assimilation System (GDAS) 0,5º-os térbeli felbontású adatbázisát alkalmaztam. Az említett adatbázis időbeli felbontása 3 órás, tehát naponta 8 trajektória indítása hajtható végre vele. A modellek futtatását végrehajtottam balesetet követő szűkebb а időintervallumban (2011.03.11-31.) és az egész vegetációs periódusra is (2011.03.01-2011.09.30.). A rövidebb időintervallum reprezentálja a baleseti kibocsátás esetleges terjedési irányát, amikor az atomerőmű balesetéből a legnagyobb mennyiségű szennyezőanyag, köztük akár jelentős mértékű <sup>14</sup>C izotóp is a környezetbe juthatott. A hosszabb, vegetációs periódust lefedő időszak pedig a fák fotoszintetikusan aktív időszakát (március-szeptember) mutatja be, amely idő alatt a növény megköti a légköri szén-dioxidot a fotoszintézis által, ami ezt követően beépül az adott évet reprezentáló faévgyűrűbe. A trajektóriacsomagokból minden esetben 5 db klasztert alkottam a szoftver által kiválasztható opciók segítségével. Ezek a klaszterek reprezentálják az esetenként 800 trajektóriát is meghaladó csomagokból kalkulált domináns forrásterületeket.

## 4. Eredmények és értelmezésük

# 4.1. Növényi minták fosszilis széntartalmának vizsgálata városi és háttérterületeken

#### 4.1.1. Debreceni növényi minták eredményei

A 2017-es év vegetációs periódusának végén, szeptemberben, Debrecen város területén gyűjtött falevél és fűszál minták AMS <sup>14</sup>C mérésének segítségével vizsgálható volt a különböző közlekedési csomópontok és városrészek fosszilis CO<sub>2</sub> terheltsége (7. táblázat). A gyűjtött minták nem egyetlen fajt reprezentálnak, mivel egy adott növényfaj sincs eléggé elterjedve az egész város területén, így a fajok és fotoszintetikus út (2.4 fejezet) szerinti csoportosítást végeztem el elsőként (20. ábra). A vegetációs periódust lefedő (március-szeptember) légköri, városi háttér CO<sub>2</sub> minták átlagos fajlagos <sup>14</sup>C aktivitása, amit felhasználtam a fosszilis széntartalom (%) számításához, mint vonatkoztatási szintet, 101,6±0,4 pMC volt.



20. ábra: C3 típusú fa, fű és C4 típusú fű fajok fosszilis széntartalma (%) Debrecenben. Az egymás mellett feltüntetett fajok értékeit eltérő színekkel jelöltem a könnyebb áttekinthetőségért (a színeknek nincs más funkciója).

A pázsitfüvek fosszilis terhelése jóval nagyobb határok között ingadozik (-1,9%-tól 9,6%-ig, átlag: 2,5 $\pm$ 2,1%) a falevélmintákéhoz képest (-1,2%-tól 4,7%-ig, átlag: 0,9 $\pm$ 1,2%). Ezek alapján érdemes lehet nem csak a falevél (esetleg faévgyűrű) vizsgálatokra, hanem az éves szinten gyűjtött fűszál mintákra alapozni az adott területek lokális fosszilis terhelésének vizsgálatát. Már a fajszintű elkülönítés alapján felismerhető, hogy átlagosan a

fűszál minták fosszilis terhelése nagyobb, mint a falevelek átlaga, viszont a C3 és C4 típusú fűminták között már nincs számottevő különbség, feltehetőleg a fotoszintetikus út típusa nem befolyásolja jelentősen az eredményt (20. ábra). Inkább a mintavételi pont tulajdonságai, elhelyezkedése és fosszilis terhelése bírhat nagyobb befolyással. A falevél és fűszálminták közötti különbséget egyértelműen magyarázhatja a pázsitfüvek a forráshoz, tehát az autók kipufogócsövéhez való nagyobb közelsége, ami egyben azt is mutatja, hogy a légkörben a CO<sub>2</sub> rendkívül gyorsan eloszlik, a fák lombkorona szintjén már alacsonyabb fosszilis CO<sub>2</sub> terhelés volt kimutatható.

Amennyiben az egy adott mintavételi ponton vett falevél és fűminták értékeit egymáshoz viszonyítva vizsgálom, akkor szintén jól látszik a légkörben való hígulás mértéke (21. ábra). Egy falevélnek nagyjából csak negyede (25%-a) a fosszilis terhelése, az ugyanazon a ponton vett fűszál mintához képest. Gyenge, de érzékelhető korreláció van az adott ponton vett két különböző minta (falevél és fűszál) eredményei között (R<sup>2</sup>=0,4403).A 12. és 28. mintavételi pont, mint kilógó adat kihagyásra került, egyrészt ez a két pont egyértelműen nem közlekedési és nem is tipikus városi hátteret reprezentál , másrészt a közelükben fosszilis tüzelőanyag égetését végző erőművek vannak jelen, ami a falevelek erősebb fosszilis szénterhelését okozhatta.



21. ábra: Ugyanazon a mintavételi ponton gyűjtött fű és falevélminták fosszilis széntartalma (%) egymás függvényében ábrázolva

A negatív fosszilis hozzájárulás értékek (azaz a referenciához mérten nagyobb $\rm ^{14}C/^{12}C$ arány) adódhatnak lokális fatüzelés vagy talajeredetű CO<sub>2</sub>

kibocsátásból egyaránt. Ahogy a radiokarbon-bombacsúcsból is jól látható, a korábbi minták (1950-es évektől napjainkig) nagyobb <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránnyal rendelkeznek, így amennyiben ilyen anyagokat égetünk, radiokarbonban dúsult CO<sub>2</sub>-ot juttatunk a környezetbe. Ugyanez történik, ha idősebb, az 1950-es évek után keletkezett széntartalmú anyag bomlása, és abból keletkező CO<sub>2</sub> emittálása történik meg a talajban, ezen anyagok is nagyobb <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránnyal rendelkezhetnek (Vargaet al., 2019a). Így ezek enyhe, de mérhető izotóparány változást okozhatnak a háttér (fosszilisan és modern szénnel nem terhelt) referencia terület értékeihez képest. Ilyen eredményeket kaptunk a külvárosban is az 1. és 33. minta esetében ( $-1,9\pm0,6\%$  és  $-1,4\pm0,7\%$  a fű és  $-0,5\pm0,6\%$  és  $-0,8\pm0,7\%$  a falevélminták esetében) (7. táblázat). Ez erdős területeken akár még erőteljesebben érzékelhető különbséget okoz. Feltehetőleg a Nagyerdő közelében, a külvárosi erdős területeken, a 15. és 17. minta esetében is a talajeredetű, <sup>14</sup>C dúsabb CO<sub>2</sub> kibocsátás lehet az oka a falevelekben mérhető  $-1,2\pm0,5\%$  és  $-0,9\pm0,5\%$ -os fosszilis széntartalom eredményeknek (7. táblázat).

Érdekes módon, a fosszilis szénnel legerősebben terhelt területek nem belvárosi, hanem a belváros-külváros határán elhelyezkedő utak a csomópontjaiban voltak megfigyelhetők (7. táblázat és 22. ábra). A belvárosban a fűszálakban 1,0±1,0%, a falevelekben mindössze 0,4±0,8% volt az átlagos fosszilis terhelés, míg a belváros-külváros határán 3,8±2,3% a fűszálakban, és 1,3±0,5% a falevelekben. A város forgalmasabb, de a belvárostól távolabb eső csomópontjain (5. besorolási osztály, 7. táblázat) hasonlóan 3,8±2,45% a fűszálakban és 1,6±1,4% a falevelekben az átlagos fosszilis terhelés. A forgalmas csomópontok hasonlóan nagy értéket adnak, mint a belváros határán lévő csomópontok, és az értékek szórása is hasonló. Ez azt mutatja, hogy nem feltétlenül a csomópont elhelyezkedése számít a városon belül, vagy a belvároshoz való közelsége, hanem a csomópont sajátos adottságai, azaz, hogy az adott csomópont mennyire forgalmas. Egy, a belvárostól távolabb eső, főbb utakat összekapcsoló csomópont hasonlóan terhelt lehet, mint egy forgalmas, irodaházak környékén elhelyezkedő csomópont (például 10-es vagy 24-es számú mintavételi csomópont). A legnagyobb mért fosszilis széntartalom a fűszálakban a 9,6±0,7%-os terhelés volt, az 5. számú mintavételi ponton a belváros határán, a legnagyobb fosszilis széntartalom falevelekben pedig a 4,7±0,7%-os érték volt, egy forgalmas közlekedési csomópontban (28. mintavételi pont), a helyi földgázüzemű hőerőmű közelében. A 28-as mintavételi pont falevelében mérhető fosszilis terhelés nagyobb, mint az ugyanazon ponton vett fűszál 2,7±0,6%-os terhelése, ami ebben az esetben utalhat arra, hogy a hőerőmű kéményei a domináns fosszilis szén források ezen a helyszínen, nem a közúti forgalom.

(#) $(\pm 1s)$ $(\pm 1s)$ széntartalom (%) szénta	rtalom (%)
	(70)
(1) Nagyerdő Debrecen	
$34  100,53 \pm 0,44  100,71 \pm 0,42  0,52 \pm 0,61  0,33$	$5 \pm 0,59$
35 $101,38 \pm 0,44$ - $-0,31 \pm 0,59$	-
Átlag 100,96 ± 0,60 0,11 ± 0,59	
(2) Erdős terület a külvárosban	
14 $97,96 \pm 0,43$ 101,49 $\pm 0,45$ 3,17 $\pm 0,63$ -0,4	$2 \pm 0,61$
15 $100,22 \pm 0,28$ $102,29 \pm 0,28$ $0,83 \pm 0,51$ -1,2	$0 \pm 0,\!49$
16 $100,47 \pm 0,44$ $101,35 \pm 0,46$ $0,58 \pm 0,61$ -0,2	$9 \pm 0,\!61$
17 $100,92 \pm 0,29$ $102,00 \pm 0,28$ $0,14 \pm 0,51$ -0,9	$2 \pm 0,50$
Átlag 99,89 ± 1,32 101,78 ± 0,44 1,18 ±1,36 -0,7	$1 \pm 0,43$
(3) Botanikus kert	
12 $101,46 \pm 0,29$ $98,11 \pm 0,27$ $-0,40 \pm 0,51$ $3,0$	$1 \pm 0,52$
(4) Külváros	
1 $103,04 \pm 0,48$ $101,60 \pm 0,42$ $-1,90 \pm 0,60$ $-0,5$	$0 \pm 0,60$
$6 \qquad 99,18 \pm 0,42 \qquad 100,4 \ 2 \pm 0,42 \qquad 1,90 \pm 0,60 \qquad 0,6$	$0 \pm 0,60$
22 $97,24 \pm 0,42$ $100,29 \pm 0,43$ $3,93 \pm 0,63$ $0,7$	$7 \pm 0,60$
23 $101,26 \pm 0,44$ $101,34 \pm 0,43$ $-0,20 \pm 0,60$ $-0,2$	$8\pm0,\!60$
33 $102,45 \pm 0,51$ $101,87 \pm 0,50$ $-1,36 \pm 0,65$ $-0,7$	$9 \pm 0,\!64$
Átlag $100,63 \pm 2,40$ $101,10 \pm 0,72$ $0,47 \pm 2,42$ $-0,0$	4 ± 0,69
(5) Forgalmas közlekedési csomópont (jelzőlámpás)	
8 $98,55 \pm 0,45$ $99,10 \pm 0,45$ $2,54 \pm 0,64$ $1,9$	$5 \pm 0,63$
9 $98,61 \pm 0,42$ $99,33 \pm 0,42$ $2,48 \pm 0,61$ $1,7$	$5\pm0,\!60$
10 $94,47 \pm 0,27$ $100,11 \pm 0,28$ $6,97 \pm 0,54$ $0,9$	$5 \pm 0,51$
11 $95,13 \pm 0,27$ $98,54 \pm 0,28$ $6,23 \pm 0,54$ $2,50$	$5 \pm 0,52$
13 $100,38 \pm 0,29$ $101,04 \pm 0,27$ $0,67 \pm 0,51$ $0,0$	$2 \pm 0,50$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$5 \pm 0,60$
$25   99,50 \pm 0.45   99,82 \pm 0.44   1,56 \pm 0.62   1,24 + 0.62   0.12$	$1 \pm 0.62$
$26   99, /2 \pm 0, 45   100, 88 \pm 0, 45   1, 34 \pm 0, 65   0, 127   05 04 \pm 0.48   100, 08 \pm 0.45   (22 \pm 0.70   0, 0)$	$7 \pm 0.61$
$27   95,04 \pm 0,48   100,08 \pm 0,45   0,53 \pm 0,70   0,9   0,$	$7 \pm 0.62$ $2 \pm 0.68$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$5 \pm 0.08$
Attag $97,10\pm 2,13$ $97,47\pm 1,50$ $3,74\pm 2,49$ $1,00$	J = 1,55
(0) Forgainas koziekedesi csomoponi a kuivaros-beivaros nataran	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$1 \pm 0.60$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$7 \pm 0.00$ $5 \pm 0.63$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$5 \pm 0.03$ $5 \pm 0.60$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$2 \pm 0.60$
$20 \qquad 97.70 \pm 0.41 \qquad 100.32 \pm 0.42 \qquad 3.44 \pm 0.61 \qquad 0.7$	$3 \pm 0.60$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\theta \pm 0.60$
29 $98,70 \pm 0,49$ $99,75 \pm 0,49$ $2,39 \pm 0,67$ 1,3	$1 \pm 0.65$
30 $98,99 \pm 0,47$ $99,35 \pm 0,50$ $2,09 \pm 0,65$ $1,72$	$2 \pm 0,66$
31 $98,04 \pm 0,50$ $100,75 \pm 0,49$ $3,08 \pm 0,68$ $0,39$	$0 \pm 0.64$
Átlag 97,38± 2,06 99,73± 0,53 3,82 ± 2,27 1,3	$3 \pm 0,55$
(7) Belváros	
18 $101,26 \pm 0,31$ $101,49 \pm 0,26$ $-0,20 \pm 0,52$ $-0,4$	$2 \pm 0,49$
19 $99,50 \pm 0,45$ $99,98 \pm 0,45$ $1,57 \pm 0,63$ $1,0$	$3 \pm 0,62$
$32 \qquad 99,39 \pm 0,49 \qquad 100,64 \pm 0,50 \qquad 1,68 \pm 0,66 \qquad 0,41$	$2 \pm 0,65$
Átlag 100,05 ± 1,05 100,70 ± 0,76 1,02 ± 1,01 0,3	6 ±0,75
Összes átlaga98,79 $\pm$ 2,39100,18 $\pm$ 1,222,45 $\pm$ 2,550,9	l ± 1,23

7. Táblázat: Ugyanazon a mintavételi ponton gyűjtött fű és falevélminták <sup>14</sup>C eredményei pMC-ben feltüntetve és a számított fosszilis széntartalom értékek

A fosszilis terhelés mértéke az adott területeken tehát számos tényezőtől függ, mint például a lokális források közelségétől, a város szerkezetétől, meteorológiai paraméterektől (szélirány és szélsebesség), helyi közlekedési szokásoktól. A sűrűbben lakott, forgalmas területeken egyértelműen nagyobb fosszilis terhelést mutatható ki, mint a külvárosi, vagy kevésbé forgalmas belvárosi területeken. Egyes esetekben a magasabb épületek, panel lakótömbök árnyékoló hatásának köszönhetően, az uralkodó szélirányt megtörve gátolhatják a helyi levegő átkeveredését, és elősegíthetik a fosszilis szén légköri felhalmozódását az adott területen. Az utakhoz közelebbi fűszálakban mérhető fosszilis terhelés a távolabb eső falevelekben már kevésbé kimutatható, egy hígult fosszilis jel mérhető.

A 22. ábra térképe alapján az Egyetem téri (13. mintavételi pont, 0,7 %) vagy Nagyerdei körúti (15. mintavételi pont, 0,8 %) mintavételi pontokhoz képest a belváros határán lévő (például 31. mintavételi pont, 3,1 % és 30. mintavételi pont, 2,1 %) mintavételi pontokon, illetve például a Kishegyesi út és Pesti út kereszteződésében (3. mintavételi pont, 4,8 %) gyűjtött minták nagyobb fosszilis széntartalommal bírnak. Kirajzolódik, hogy az 5. mintavételi ponton jelentős fosszilis terhelés alakul ki (Mester utca, Bartók Béla út, Pesti utca és Böszörményi út kereszteződése, 9,6 %), ahová az előbb említett szakaszokról és a Böszörményi út (10. pont, 6,9 %) felől is érkezik a forgalom. A lámpás kereszteződésekben sok időt, több mint 90 másodpercet is eltölthetnek az autók egyhelyben állva, így ezek az erőteljesen terhelt városi csomópontok a fosszilis szénterhelés csomópontjaiként is tekinthetőek, mivel itt szinte folyamatos fosszilis kibocsátás jelentkezik. Ennek a jelenségnek jelentős napszakos és heti, akár éves ingadozásai is lehetnek, ami a környezet elemeiben, mint például a fűszálakban is kimutatható lehet. A 24-es mintavételi pont példája is mutatja, hogy a környező, kevésbé terhelt (23. pont) illetve erőteljesebben terhelt (21. és 22. pont) forgalmú mintavételi pontok közelében kialakulnak olyan csomópontok, amelyeknél a forgalom feltorlódhat, és városi kibocsátási gócpontként viselkedhet, ami a 24. mintavételi ponton 6,6 %-os fosszilis széntartalmat eredményezett. Megfigyelhető, hogy a sűrűbben lakott területek közelében alakulnak ki ezek a gócpontok, feltehetőleg az ezeken a környékeken lakó nagyszámú népesség gépjárműhasználatának a következtében is. Továbbá ezek a területek több esetben hosszú és magas társasházi lakásokkal övezett területeket jelentenek, amely épületek a környezet átszellőzöttségét gátolhatják, árnyékolják az egyébként ÉK-i uralkodó szélirányt.



22. ábra: Fűszál (a) és falevél (b) minták fosszilis széntartalom (%) eredményei térképen ábrázolva

pázsitfű radiokarbon eredményeket összevetve falevél А а eredményekkel jól látható, hogy a falevelek fosszilis terhelése jóval kiebb, így vélhetően a faévgyűrűk is kevésbé érzékenyek a lokális, városi fosszilis terhelésre (Varga et al., 2019a). Ez abban az esetben fontos, ha faévgyűrűket szeretnénk alkalmazni retrospektív módon a lokális fosszilis szénterhelés vizsgálatára. Mivel a fotoszintézis a levelekben zajlik, így a lombkoronaszint magassága korlátozó tényező lehet a hosszútávú, időben visszatekintő vizsgálatok lefolytatására városi mintavételi pontokon. Hosszútávú vizsgálatokhoz adott területekre telepített, és folyamatosan gyűjtött (levágott) fűminták alkalmasabbak lehetnek. Ezzel a módszerrel időben rendkívül jó felbontású eredmények érhetők el. akár heti minták is gyűithetővé válnak. A mérési eredményre a városokban jelentős mértékű kiülepedő por nincs hatással, mivel a por a mintafeldolgozás során eltávolításra kerül a mintákról, ahogy azt a 3.5.1 fejezetben leírtam.

#### 4.1.2. Indonéziai növényi minták eredményei

A radiokarbon globális eloszlását zonális felosztásban célszerű értelmezni (Hua et al., 2021), melyben az indonéziai minták más zónába tartoznak, mint az európai környezeti minták (2.2. fejezet). Fontos körülmény továbbá, hogy az éghajlati adottságoknak köszönhetően Indonéziában az örökzöld növényzet a jellemző. A mérsékelt éghajlaton jellemző lombhullató növények minden évben új levelet hoznak, így csekély mértékű szén kerülhet szövetükbe az előző évekből. Ezzel szemben az örökzöld növényeken előfordulhatnak lényegesen idősebb falevelek is, így csak a legfrissebb hajtásokat célszerű gyűjteni az összehasonlíthatóság, és az éves reprezentativitás megtartása érdekében. Mivel Indonézia területén és közeli környezetében nincs folyamatos háttér radiokarbon mérés atmoszférikus levegőből, elsőként az indonéz mintákat csak egymáshoz hasonlítva vizsgáltam. Ennek célja az volt, hogy megállapítsam a mintavételi pontok közül a fosszilis eredetű szén-dioxiddal legerőteljesebben terhelt területek elhelyezkedését (Varga et al., 2020a). A legnagyobb mért <sup>14</sup>C érték a 3. mintavételi ponton, 18,2±4,6 ‰ volt, a legalacsonyabb pedig a 10. mintavételi ponton, -46,0±4,3‰ ( $\Delta^{14}$ C). A 13 mintavételi ponton mért átlag 2,3±18,6 ‰  $(\Delta^{14}C)$  volt, tehát a vizsgált területen a radiokarbon eloszlása egy viszonylag széles tartományt fed le (23. ábra és 8. táblázat).

0. tablaza									
Sorszám	Leírás	pMC	±pMC	$\Delta^{14}$ C	$\pm \Delta^{14}C$	F(%)	± F(%)		
				(‰)	(‰)				
1	Városi háttér	101,58	0,46	7,5	4,6	1,05	0,64		
2	Városi háttér	101,93	0,46	10,9	4,6	0,72	0,64		
3*	Rizsföld	102,66	0,46	18,2	4,6	0,00	0,64		
4	Városi terület, parkoló	100,92	0,45	0,9	4,5	1,70	0,63		
5	Városi háttér	101,74	0,45	9,1	4,5	0,90	0,63		
6	Rizsföld	102,01	0,46	11,8	4,6	0,63	0,64		
7	Városi háttér	101,76	0,46	9,3	4,6	0,88	0,64		
8	Városi háttér	101,89	0,46	10,5	4,6	0,76	0,64		
9	Kereszteződés	97,98	0,44	-28,2	4,4	4,56	0,64		
10	Kereszteződés	96,19	0,43	-46,0	4,3	6,31	0,62		
11	Városi háttér	102,58	0,46	17,4	4,6	0,08	0,64		
12	Városi háttér	101,69	0,45	8,6	4,5	0,95	0,63		
13	Repülőtér parkoló	100,76	0,45	-0,7	4,5	1,85	0,63		
14	Hua et al. 2021**			12,7	1,3				
Átlag ±szórás		101,05	1,87	2,2	18,6	1,57	1,83		

#### 8. táblázat: Indonéziai falevélminták radiokarbon eredményei

\*A minta a legnagyobb mért radiokarbon aránnyal ( $\Delta^{14}C_{bg}$ ).

\*\* Hua et al. (2021) közleményben a SH Zone 3-ban (Északi félteke 3. Zóna), 2018-ra megadott éves átlag

A 3. mintavételi pont egy kiterjedt rizsföld területén helyezkedik el. Ezt a Hua és munkatársai (2021) által publikált Északi félteke 3. zónájának (SH Zone 3) 2018-as éves adatához (12,7 $\pm$ 1,3 ‰  $\Delta$ <sup>14</sup>C) hasonlítva, látható, hogy ez egy annál 5,5 ezrelékkel nagyobb, 18,2±4,6 ‰-es <sup>14</sup>C adat. Ez a különbség a mérés hibáját is figyelembe véve nem jelentős az SH Zone 3 éves átlagához képest. Természetesen adódhatnak kisebb, lokális különbségek ิล  $^{14}\mathbf{C}$ alapszintben egy zónán belül is, mivel az SH Zone 3 kalibrációs görbéje nem indonéziai méréseken, hanem erre az időszakra főként új-zélandi méréseken alapul. A legalacsonvabb mért <sup>14</sup>C érték a 10. mintavételi ponton, egy rendkívül forgalmas csomópontban volt mérhető  $-46,0\pm4,3\%$  ( $\Delta^{14}$ C). Feltehető, hogy ebben a lámpás kereszteződésben, ami autópálya lehajtó csomópont is egyben, hosszú időt töltenek járó motorral a járművek, ahol az ideiglenesen kialakult torlódások és a terület rossz átszellőzöttsége (zárt, épületekkel és betonkerítésekkel övezett) miatt a fosszilis terhelésből, kibocsátásból adódó CO2 megreked, és felhalmozódik a területen, ami okozhatja ezt a nagyobb mértékű fosszilis terhelést. Hasonlóan alacsony <sup>14</sup>C értéket, azaz nagy fosszilis széntartalmat a 9. mintavételi ponton, szintén egy forgalmas kereszteződésben tudtam kimutatni, ami -28,2 $\pm$ 4,4% volt ( $\Delta^{14}$ C).



23. ábra: Indonézia falevélminták radiokarbon mérési eredményeinek területi eloszlása Bali szigetén

Ahogy a radiokarbon területi eloszlását vizsgáljuk (23. ábra), úgy látható, hogy nem figyelhetők meg egyértelmű területi különbségek, trendek a

szigeten belül. Kiemelkedő különbség, alacsony mért <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arány a többi mintához képest a 9-es és 10-es mintavételi ponton volt megfigyelhető (-28,2±4,4 és -46,0±4,3 ‰  $\Delta^{14}$ C). Ahogy említettem, ezek a mintavételi pontok városi területen, forgalmas csomópontokat reprezentálnak. Jól látható, hogy a többi minta főként háttér közeli értéket vesz fel, alacsony fosszilis CO<sub>2</sub> terhelés mellett. Ez azt mutatja, hogy amennyiben van is átlagos fosszilis CO<sub>2</sub> terhelés a szigeten, az viszonylag jól eloszlik és főként a lokális források dominanciája befolyásolja az adott ponton mérhető többlet nagyságát (Varga et al., 2020a).

Ha a különböző mintavételi pontok átlagértékeit vizsgáljuk, akkor megállapítható, hogy a legnagyobb radiokarbon átlagértékkel a rizsföldeken vett minták rendelkeznek (15,0 ‰  $\Delta^{14}$ C, n=2), ezt követi a városi háttérminták átlaga (10,5 ‰  $\Delta^{14}$ C, n=7), amit a parkolók átlaga (0,1 ‰  $\Delta^{14}$ C, n=2) követ, a legalacsonyabb értékek pedig a közúti kereszteződésekben voltak mérhetők (-37,1 ‰  $\Delta^{14}$ C, n=2).

Amennyiben a 3. mintavételi pont eredményét használjuk háttérmintaként, akkor kiszámítható a többi mintavételi ponton gyűjtött falevelek fosszilis széntartalma (%). Így a legnagyobb,  $4,6\pm0,6$  % és  $6,3\pm0,6$  %-os fosszilis széntartalom értékek a kereszteződésekben voltak mérhetők a 9. és 10. mintavételi pontokon. Az 1,5 %-os fosszilis széntartalmat csak a parkolók értékei haladják meg a 4. és 13. mintavételi ponton (1,7±0,6 % és 1,9±0,6 %), az összes többi esetben 1,1 %, vagy az alatti fosszilis széntartalmat határoztam meg a falevelekben.

Még a vulkáni területhez közeli parkolóban, a 4-es mintavételi ponton sem figyelhető meg egyértelmű, folyamatos fosszilis CO<sub>2</sub> terhelés a begyűjtött levelekben (0,9±4,5 ‰  $\Delta^{14}$ C). Ez nem azt jelenti, hogy a vizsgált vulkáni terület inaktív lenne, de az adott területen az adott mintavételi ponton nem volt megfigyelhető jelentős fosszilis szén okozta  $^{14}$ C/ $^{12}$ C arány csökkenés. Ugyanazon sziget forgalommal terhelt városi mintavételi pontján jóval nagyobb, 6 %-os fosszilis széntartalom volt mérhető. A vulkán egyes területein eltérő gázkibocsátási aktivitás lehet jelen, melyek aktivitásszintje időben is változhat.

Az eredmények alapján látható, hogy jelentős fosszilis CO<sub>2</sub> kibocsátó ipari forrásoktól mentes, főként turizmusra, mint bevételi forrásra épülő sziget fosszilis szén-dioxid terhelése is lehet adott mintavételi pontokon akkora mértékű, vagy nagyobb is, mint egy iparosodott városban, például Debrecenben (4.1.1. fejezet). Ez azt mutatja, hogy mint városi kibocsátási forrás, kifejezetten nagy jelentőséggel bír a közúti forgalom, és ez halmozott terhelést jelent a kereszteződésekben, ahol a járművek több időt tölthetnek el. Továbbá, ahol a lokális viszonyok a szellőzést gátolják, ott a terhelés erőteljesebben érzékelhető, és ezt in-situ, mérőállomáson történő mérések segítsége nélkül, pusztán növényi minták radiokarbon tartalmának mérésével is becsülni lehet (Varga et al., 2020a).

Ezzel a módszerrel például egyszeri, szúrópróbaszerű, egy adott idő intervallumot lefedő növényi mintázással, költséghatékonyan, akár egy várost, vagy annál nagyobb területet is lefedő, fosszilis szénterhelés térképezés és elemzés készülhet. A vizsgálat területi felbontása tetszőlegesen változtatható, megfelelő tervezéssel pedig időbeli felbontás is elérhető, amennyiben egy adott területen a pázsitfüvket vizsgáljuk, és a fű rendszeres levágásra és begyűjtésre kerül. Így az újonnan nőtt növényeken időben folyamatos monitoring végezhető. Amennyiben csak éves szintű mintázást kívánunk végrehajtani, a falevelek is megbízható eredményt nyújtanak. Fentiek mellett kétségkívül a faévgyűrűvizsgálatok lehetnek kiemelten jól alkalmazhatók, mint növényi minták, melyek évtizedekre, vagy akár évszázadokra visszamenő információt őriznek, éves felbontással, s amelyek tudományosan bizonyítottan rendkívül jó kiindulási minták a légköri CO<sub>2</sub> fosszilis és nukleáris többletének közvetett monitorozására is. A faévgyűrűkre alapozott kutatásokra a dolgozat későbbi részében (4.4.1. és 4.4.2. fejezet) saját példákat is bemutatok (Varga et al., 2019b).

## 4.2. Üzemanyagminták eredményei

# 4.2.1. Ismert biokomponens tartalmú folyékony üzemanyag minták <sup>14</sup>C eredményei

Az AMS mérések esetében nem elvárás a 100 % közeli preparálási hatásfok, mivel a különböző preparálások során fellépő esetleges izotópfrakcionálódást a műszer a párhuzamos <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány-mérésnek köszönhetően korrekcióba veszi. Ennek ellenére, ahol lehetséges, ott az elméleti, várt szén kitermelés hozamát vizsgáljuk.

A minták égetés utáni, vákuumrendszeren kalibrált térfogatban mért nyomása alapján meghatároztam a keletkezett CO<sub>2</sub> gáz mennyiségét, amiből kiszámítottam a minta kinyert széntartalmát (9. táblázat). Az üzemanyag biotartalom méréshez használt tiszta dízel, FAME és HVO minták vákuumrendszeren mért szén-tartalmát elemezve, a tömegméréssel meghatározott bemért mennyiségeket alapul véve, a keverék mintákra várt szén-tartalmat számoltam.

A 9. táblázat 2. oszlopában feltüntetett ismétlések száma azért különbözik, mert bár a tervezett bemérések száma megegyezett, de az egyes feltárásoknál bizonyos reakciócsövek megrepedtek, így nem volt minden bemért minta mérhető. Minden sikeres mérési eredményt feltüntettem a lenti táblázatban, illetve bevontam a vizsgálatba.

9. Táblázat: Üzemanyag széntartalom és szén (C) hozam eredmények

Kód	Ismétlés	Mért szén	$\pm c_{\mathrm{T}}$	Várt szén	Szén-
	(n)	tartalom	(%)	tartalom	kihozatal
		c <sub>T</sub> (m/m %)		c <sub>T</sub> (m/m %)	(%)
#1	5	84.62	0.49	85.99	99.8
#2 (Tiszta Diesel)	5	84.77	0.62	N.A. *	N.A. *
#3	6	84.81	0.61	85.89	100.1
#4	6	84.69	0.97	85.89	99.9
#5	5	85.27	0.58	86.69	99.7
#6	6	85.26	0.60	85.78	100.7
#7	4	85.07	0.10	85.89	100.4
#8 (Tiszta HVO)	7	83.81	0.81	N.A.*	N.A.*
#9 (Tiszta FAME)	5	76.05	0.21	N.A. *	N.A. *
#10	4	84.26	0.65	85.87	99.4
#11	4	84.54	0.99	85.85	99.8
#12	4	84.45	0.36	85.80	99.7
#13	4	84.38	0.26	85.33	100.1
#14 (Tiszta FAME)	4	72.45	4.81	N.A. *	N.A. *

\*A várt széntartalom (c<sub>T</sub>) a tiszta bio és fosszilis komponensek mért széntartalmából és összetételéből lett kalkulálva

A legalacsonyabb mért széntartalma a FAME mintáknak volt, ez főként abból adódhat, hogy a biológiai eredetű üzemanyagokban a szén és hidrogén mellett számottevő mennyiségben megjelenik az oxigén is a molekulákban, ezért tömegszázalékosan kevesebb szenet tartalmaznak az adott üzemanyagok (9. táblázat). Ezt fontos figyelembe venni akkor, amikor a biokomponensarányt számoljuk, ahol számításba tudjuk venni a széntartalom százalékos értékét. Mivel a fosszilis és biológiai eredetű üzemanyagnak a fajlagos széntartalma különbözhet, így a mért <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányokat a széntartalommal súlyozva számításba venni a pontosabb biokomponens-arány kell megállapítása céljából (3.9. fejezet). A 9. és 14. minta (9. táblázat) egyaránt FAME minta, de más gyártási időpontban készült. A kísérletek ezen fázisában a szénkihozatal a bemérések kezdeti pontatlansága miatt még kissé ingadozhatott, azonban a mért széntartalom viszonylag nagy szórása (±5%) mellett is rendkívül jó egyezést mutatnak a mért <sup>14</sup>C adatok, amelyeket ebben a fejezetben később mutatok be.

A MOL által szolgáltatott adatok alapján számított, várt értékekhez képest nem mértem jelentősen kisebb, vagy nagyobb szén-kihozatali értékeket, a várt értékeket 99,96  $\pm$  0,37%-os pontossággal visszakaptam. Az alkalmazott 12 órás égetés kihozatala megfelelőnek mondható, jelentős veszteség, vagy szennyezés nem figyelhető meg. Keverék minták esetében fontos lehet a kihozatal vizsgálata, mivel több komponens esetleg nem ugyanazon a hőmérsékleten és időben éghet el. Ez a jelenség végül befolyásolhatja a mért eredményt is, ha az égés során a termékek frakcionáltan, különböző időben égnek el. Így egyes források hozzájárulása alá, vagy fölébecsülhető lehet. A tiszta kiindulási alapanyagokra és keverékekre mért <sup>14</sup>C értékek a 10. táblázatban láthatók.

10. Táblázat: AMS mérési eredmény (pMC egységekben), valamint kalkulált
és 3 különböző egyenlettel meghatározott biokomponens-arány (m/m%). Az
felhasznált egyenletek a 3.9. fejezetben kerültek bemutatásra

Kód	Kalkulált	Mért	Egyenlet 15	Egyenlet 16	Egyenlet 17
	bio m/m%	pMC	(bio m/m%)	(bio m/m%)	(bio m/m%)
	tömegmérésből	$(\pm 1\sigma)$	$(\pm 1\sigma)$	$(\pm 1\sigma)$	$(\pm 1\sigma)$
#1	0,70	$0,\!78\pm0,\!16$	$0,76\pm0,16$	$0,75 \pm 0,15$	$0,\!74\pm0,\!15$
#2	0,00	$0,\!05\pm0,\!06$		Tiszta Dízel	
#3	0,98	$1,13 \pm 0,13$	$1,10 \pm 0,13$	$1,09 \pm 0,13$	$1,\!07\pm0,\!12$
#4	0,46	$0,\!42 \pm 0,\!17$	$0,\!41 \pm 0,\!17$	$0,\!40 \pm 0,\!16$	$0,\!40 \pm 0,\!16$
#5	0,93	$0,86 \pm 0,13$	$0,\!99 \pm 0,\!15$	$0,\!88 \pm 0,\!13$	$0,82 \pm 0,12$
#6	1,90	$1,\!85\pm0,\!09$	$1,95 \pm 0,10$	$1,83 \pm 0,15$	$1,76 \pm 0,08$
#7	0,83	$1,\!04\pm0,\!07$	$1,02 \pm 0,10$	$1,\!00\pm0,\!06$	$0{,}99 \pm 0{,}07$
#8	100,00	$103,\!97 \pm 0,\!46$		Tiszta HVO	
#9	100,00	$97,\!56 \pm 0,\!43$		Tiszta FAME	
#10	2,78	$2,83 \pm 0,11$	$2,74 \pm 0,15$	$2,72 \pm 0,11$	$2,\!69 \pm 0,\!10$
#11	4,64	$4,\!62 \pm 0,\!20$	$4{,}48 \pm 0{,}28$	$4,\!44\pm0,\!19$	$4,\!39\pm0,\!19$
#12	9,31	$9,\!48 \pm 0,\!16$	$9,19 \pm 0,25$	$9,12 \pm 0,16$	$9,01 \pm 0,15$
#13	9,43	$9{,}23 \pm 0{,}09$	$9,\!62 \pm 0,\!14$	$9,14 \pm 0,13$	$8,\!77\pm0,\!09$
#14	100,00	$97,\!05\pm0,\!36$		Tiszta FAME	
Átlag	os relatív eltérés*		$\pm 0,10$	±0,12	±0,19

\*Az adott egyenlettel számolt átlagos eltérés a kalkulált biokomponens-arányhoz képest

A mért biokomponens-arány értékeléséhez, egy várt biokomponens tartalom értéket határoztam meg a keverék mintákra ("kalkulált" értékek a 10. táblázatban), a MOL által szolgáltatott tömegmérési adatok, valamint a tiszta (dízel, HVO és FAME) minták általam mért széntartalom eredményeik alapján. Több, a mérések időpontjában alkalmazható szabványokból gyűjtött számítási formula alapján is kiszámoltam a biokomponens-arányt, amelyek értékei függenek a felhasznált bemenő adatoktól (3.9. fejezet). Így vizsgálható, hogy minél több bemenő adatot ismerünk és használunk fel (mint például: ismert <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányú alapanyagok széntartalma), annál jobb eredményt ad-e a mérés és a számítás.

A keverék üzemanyagmintákon elvégzett mérések 0,7 és 9,4 % biokomponens-arányokat reprezentálnak, amelyek a korábbi, vagy jelenleg piaci forgalomban kapható keverékek szintjén vannak. Így valós, ipari szemszögből is releváns módon vizsgálható volt a <sup>14</sup>C alapú biotartalom mérés pontossága, alkalmazhatósága.

A tömegmérésből kalkulált (bemért biokomponens-arány) és <sup>14</sup>C mérésből meghatározott biokomponens-arány értékek rendkívül jó egyezést

mutatnak, bármely szabványos egyenletet alkalmazzuk is a biokomponensarány számításához, minden esetben 1 % alatti pontossággal tudtam visszamérni és meghatározni a tömegmérésből kalkulált (bemért) biokomponens-arányt (10. táblázat és 24. ábra). A legkisebb eltérést az (15.) egyenlet alkalmazásával értem el, ami átlagosan  $\pm 0,10$  % volt, ezt követte a (16.) egyenlet, ahol az eltérés átlagosan csupán  $\pm 0,12$  % volt, majd a (17.) egyenlettel átlagosan  $\pm 0.19$  % pontossággal tudtam meghatározni a biokomponens-arányt (10. táblázat és 24. ábra).



24. ábra: Mért és számolt biokomponens-arány, az bemért biokomponensarány függvényében ábrázolva

Megállapítható, hogy jelentős különbség nincs a <sup>14</sup>C módszerrel mért értékekben, bármely egyenletet használom, ám belátható, hogy a legkisebb különbséget az az egyenlet (15.) adja, ahol a legtöbb bemenő adat ismert. Az is belátható, hogy egy szúrópróbaszerű, például üzemanyagkúton vett ismeretlen minta esetében az alapanyagok összetétele, izotóparánya, széntartalma nem ismert, így ez a (15.) egyenlet nem alkalmazható ilyen körülmények között. Ebben az esetben a (17.) egyenlet is megfelelő közelítéssel képes visszaadni a minta valós biokomponens-arányát.

A kalkulált és mért értékek alapján számított  $R^2$  érték is rendkívül jó egyezést mutatnak, mind a három egyenlet alkalmazása 0,99-es értéket adott (24. ábra). Számítási szempontból, látszólag a legnagyobb bizonytalansága a hibaterjedésből adódóan, a (15.) egyenlet alkalmazásának van, mivel a legtöbb bemenő paraméter, és azok bizonytalansága halmozottan jelenik meg a végeredményben. Ezzel szemben a számítások bizonytalansága alacsonyabbnak tűnhet a (16.) és (17.) egyenlet alkalmazásánál, de ez csak látszólag "nagyobb pontosság", hiszen a figyelembe nem vett, de a
végeredményt befolyásoló paraméterek elhagyásával, azok bizonytalanságát sem veszik figyelembe a hibaterjedés számolásakor. Mindent összevetve, a fenti körülmények tudatában is kijelenthető, hogy a (15.)-(16.)-(17.) egyenletek alkalmazása esetén, a számításban használt eltérő módszer lényegesen nem befolyásolja a végeredményt (10. táblázat és 24. ábra).

A dolgozatban bemutatott üzemanyag mérési eredmények az elsők között lettek publikálva oly módon, hogy 1 % alatti biokomponens-arány mellett is megfelelő pontossággal tudtuk kimutatni a keverék üzemanyagok biotartalmát (Varga et al., 2018). Bár a <sup>14</sup>C módszer szabványosított eljárás a biotartalom mérésben, az egyes laborokban mért és közölt eredmények között, a különböző preparálási és mérési eljárásoknak köszönhetően, adódhatnak különbségek. Ezért egy, az ATOMKI laboratóriuma által szervezett összemérésen, két neves európai laboratórium bevonásával (ETH-Zürich és CEDAD-Lecce) hasonlítottuk össze az általam alkalmazott preparálási és mérési eljárást.

### 4.2.2. Üzemanyagok nemzetközi összemérés <sup>14</sup>C eredményei

A nemzetközi összemérés keretében 5 üzemanyag minta került preparálásra és mérésre. Minden laboratórium által mért eredményből kiszámoltam az egyes laborok mérésein alapuló biokomponens-arány értékeket. A mérési eredményeket a 11. táblázat tartalmazza 11. táblázat: Az összemérés mérési eredményei (pMC)és azok átlaga, szórása

rie alla alla interest analysis (price) is allow anaga, sectada								
	CEDAD		ETH		ATOMKI		Átlag	Szórás
	Mért pMC (%) <sup>14</sup> C értékek							
FAME	96,90	±0,45	96,40	±0,26	96,60	±0,29	96,63	0,25
HVO	102,60	$\pm 0,50$	102,00	$\pm 0,28$	102,36	±0,29	102,32	0,30
Keverék 1	9,68	±0,15	9,00	$\pm 0,07$	9,06	$\pm 0,10$	9,25	0,38
Keverék 2	10,09	±0,12	10,20	$\pm 0,07$	9,69	$\pm 0,10$	9,99	0,27
EVO	0,47	$\pm 0,04$	0,10	$\pm 0,05$	0,20	$\pm 0,06$	0,26	0,19

A pMC egységben megadott mérési eredmények jó egyezést mutatnak egymással, az eredmények szórása kisebb, mint  $\pm 0,4$  % az összes mintára. A FAME és HVO biokomponensek mérései átlagosan 96,6 $\pm 0,3$  és 102,3 $\pm 0,3$  pMC-t adtak a három labor mérései alapján, egy szigma mérési bizonytalanságon belül jó egyezést mutatnak egymással.

A 2020-as szabvány alapján, a recens biológiai anyagok pMC értéke 100-nak tekintett, viszont jól látható, hogy a két kiindulási biológiai komponens pMC értéke ettől eltér (ASTM D6866, 2020). A FAME a 3.2. fejezetben is említett kémiai eljárásnak köszönhetően kevés, de mérhető mennyiségű fosszilis komponenst is tartalmaz (25. ábra). A HVO frakció esetében a nagyobb, 102-103 közötti pMC érték arra utal, hogy a kiindulási biológiai anyagot nem 2020-ban termesztették, hanem valamivel korábban (25/a és 25/b ábra). A bombacsúcs lecsengésének köszönhetően (2.2. fejezet), az évekkel korábbi termesztés megemelkedett pMC értéket eredményez a kiindulási növényi anyagnak (biokomponensnek). Ha az alapanyag magasabb kiindulási pMC értékkel rendelkezik, mint a 2020-as szabványban alkalmazott 100 pMC referencia szint, az jelentős különbségeket okozhat a tömegmérésből kalkulált biokomponens-arány <sup>14</sup>C módszerrel történő visszamérésekor. Ez a 2020-as szabvány korlátolt alkalmazását jelenti. Ekkor szükséges lenne a kiindulási biokomponens <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányának ismerete, mérése, és annak korrekcióba vétele. Ahogy korábban említettem, ez ismeretlen keverék minták esetében nem kivitelezhető, a mérések kiértékelésénél ezt a körülményt mindenképpen figyelembe kell venni.



25. ábra: Üzemanyagok radiokarbon AMS mérési eredményei, az (a) FAME, (b) HVO, (c) EVO, (d) Keverék 1 és (e) Keverék 2 mintára. A feliratozott szaggatott vonalak az aktuális minta várt értékét mutatják

Az EVO dízel komponens átlagos pMC értéke a három labor mérése alapján 0,26±0,19 %. A dízel komponens teljesen fosszilis, azaz várhatóan nulla radiokarbon tartalmú minta. Ezen minta mérési eredményéhez a preparálással és feldolgozással járó szennyezés hozzáadódik, amit a mérést követően korrekcióba kell venni a kiértékelés során, a pontosság növeléséhez. A legalacsonyabb mért pMC értéket az EVO dízel minta esetében az általam alkalmazott preparálási módszer adta, ami 0,20±0,06 pMC volt. Ez azt mutatja, hogy az általam alkalmazott módszer adja hozzá a legkevesebb recens szénszennyezést a mintához annak feldolgozása során (25/c. ábra).

A keverékminták esetében a három labor méréseinek átlaga pMC egységben 9,25 $\pm$ 0,38 % (Keverék 1) és 9,99 $\pm$ 0,27 % (Keverék 2). A keverékminták esetében is 0,4 %-nál jobb egyezés mutattak a mérési eredmények, ami megfelelőnek mondható. A mért eredmények között 2 $\sigma$  mérési bizonytalanság vagy 1 pMC-t meghaladó különbség nem fordult elő a három laboratórium eredményei között (25/d és 25/e ábra).

Amennyiben korrekcióba vesszük a háttérmintának számító, fosszilis EVO dízel üzemanyagra mért értéket, vagyis az egyes laborokban erre az anyagra mért pMC értékét levonjuk az ugyanazon laborban mért minták értékéből, akkor sem nagyobb a különbség 0,4 pMC-nél a három laboratórium mérési eredményei között. Az átlagos különbség igen alacsony, mindössze -0,10±0,18 pMC és 0,25±0,13 pMC a Keverék 1. és Keverék 2. minta esetében. Jelentős különbség nincs a háttérkorrekció nélküli és a korrigált érték között, ám a korrigált érték közelebb volt a várt, tömegmérésből kalkulált értékhez a két keverékminta esetében (12. táblázat és 25. ábra).

	CEDAD		ETH		ATOMKI		Átlag	Szórás
	EVO korrigált pMC (%)							
FAME	96,43	±0,45	96,30	±0,26	96,40	±0,29	96,38	$\pm 0,07$
HVO	102,13	$\pm 0,50$	101,90	$\pm 0,28$	102,16	±0,29	102,06	$\pm 0,14$
Keverék 1	9,21	±0,15	8,90	$\pm 0,07$	8,86	$\pm 0,10$	8,99	±0,19
Keverék 2	9,62	±0,12	10,10	$\pm 0,07$	9,49	±0,10	9,74	±0,32
EVO	0,00	$\pm 0,04$	0,00	$\pm 0,05$	0,00	$\pm 0,06$	0,00	$\pm 0,00$

12. Táblázat: EVO korrigált <sup>14</sup>C mérési eredmények

Az átlagos, származtatott biokomponens-arány a két keverék mintára rendre 9,68±0,31 % (Keverék 1) és 9,58±0,24 % (Keverék 2) volt, háttérkorrekció nélküli <sup>14</sup>C adatokkal számítva, és 9,37±0,18 % (Keverék 1) és 9,42±0,13 % (Keverék 2) volt a háttérkorrigált mérési eredmények alkalmazásával (13. táblázat és 26/a ábra). A legnagyobb különbség a várt értéktől a CEDAD laboratóriumban volt megfigyelhető, ám az is mindössze 0,52 % (Keverék 1.) volt, tehát ez is <1 % eltérés. Az EVO eredmény alapján végzett háttérkorrigálás után a CEDAD laboratórium eredménye is mindössze 0,08 %-kal különbözik a várt értéktől (26/b ábra). A legnagyobb különbség a várt értéktől a Keverék 2. mint esetében az ETH mérésében volt megfigyelhető, 0,68 %, ami az EVO korrigálás után 0,36 %-ra csökkent (26/b ábra). Tehát az összemérés azt mutatja, hogy mind a három laboratórium <0,8 % pontossággal, és egymáshoz viszonyítva is kevesebb, mint 0,7 % különbséggel volt képes meghatározni a keverék üzemanyagok biokomponens-arányát a <sup>14</sup>C módszerrel (26. ábra).

	CE	DAD	E] Kalkulá	TH lt biokom (17.) e	AT( ponens gyenlet	OMKI -arány (%	Átlag %)	Szórás	Várt biokom- ponens arány (%)
Keverék 1									
(EVO korrigált)	9,55	±0,16	9,24	$\pm 0,10$	9,19	$\pm 0,10$	9,33	±0,19	9,48
Keverék 2									
(EVO korrigált)	9,42	±0,13	9,91	$\pm 0,10$	9,29	$\pm 0,10$	9,54	$\pm 0,33$	9,18
Keverék 1									
(nem EVO									
korrigált)	9,99	±0,16	9,34	$\pm 0,10$	9,38	$\pm 0,11$	9,57	$\pm 0,37$	9,48
Keverék 2									
(nem EVO									
korrigált)	9,42	±0,13	10,00	±0,10	9,47	$\pm 0,10$	9,63	$\pm 0,32$	9,18

13. táblázat: Kalkulált biokomponens-arány eredmények

Ez az összemérés demonstrálja a különböző üzemanyag preparálással és különböző műszerekkel mért <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányból történő biokomponens tartalom meghatározás alkalmazhatóságát és mérési pontosságát. Egyben bemutatja, hogy a <sup>14</sup>C eredmények általánosan jól összevethetők az egyes laboratóriumok között, annak kiemelésével, hogy legalább egy fosszilis háttérminta párhuzamos preparálása szükséges, a valós mintákkal párhuzamosan előkészítve, a pontosabb eredményhez.



26. ábra: Biokomponensarány-mérési és számolási eredmények. Biológiai széntartalom százalékban megadva (a). A szaggatott vonalak (Keverék 1 és Keverék 2 felirattal, az aktuális értéket mutatják). A mért és kalkulált értékek eltérése a várt, bemért biológiai széntartalomtól százalékban megadva (b).

Már több tanulmány jelent meg tudományos folyóiratokban üzemanyagok AMS és LSC radiokarbon módszerrel történő méréséről (Bronić et al., 2017; Culp et al., 2014; Dijs et al., 2006; Norton et al., 2012; Oinonen et al., 2010), de az általam bemutatott adatok előtt kevés üzemanyag méréseket összehasonlító publikáció volt elérhető (Haverly et al., 2019). Az általunk mért és bemutatott eredmények hasonlóan jó egyezést mutatnak, mint a Haverly és munkatársai (2019) által publikált adatok. Ez szintén megerősíti, hogy a <sup>14</sup>C módszer megfelelően pontos és megbízható, akár az ipari partnerek számára is fontos eredményt képes szolgáltatni (Varga et al., 2018).

### 4.3. Mézek izotópanalitikai eredményei

# 4.3.1. Akácméz és ismeretlen botanikai eredetű minták radiokarbon eredményei

Ahogy korábban a folyékony üzemanyag minták <sup>14</sup>C mérése, úgy mézminták AMS <sup>14</sup>C vizsgálata sem volt általános korábban hazánkban. Ismert korú (a minták várható <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránya ismert a légköri <sup>14</sup>C atombomba-csúcs adott évi értékéből) mézmintákat dolgoztam fel abból a célból, hogy vizsgáljam azok radiokarbon tartalmát és korolhatóságát. A mézminták <sup>14</sup>C eredményeit a Graven és munkatársai (2017) által publikált radiokarbon bomba-csúcs referencia görbéhez hasonlítottam (27. ábra). A vizsgálatok elvégzésekor a 2.2. fejezetben említett, számos "atombomba-csúcs" görbe közül ez a referencia görbe tartalmazta a leghosszabb légköri <sup>14</sup>C adatsort, így ezzel az adatsorral tudtam összehasonlítani a legtöbb eredményt. Jelenleg már a Hua et al. (2021) görbe tartalmazza a leghosszabb bomba-csúcs görbe adatsort, 2019 elejéig.

A 14. táblázatban látható, hogy az 1964-es akácmézminta valamivel nagyobb  $\Delta^{14}$ C értéket mutat (859,6±4,2 ‰), mint az Északi féltekére vonatkoztatott Graven és munkatársai (2017) által publikált átlagos  $\Delta^{14}$ C értékekből készített görbe legmagasabb pontja (835,7±5 ‰  $\Delta^{14}$ C). Viszont, ha a Hertelendi és Csongor által 1982-ben, hazai faévgyűrűk méréséből publikált görbéhez hasonlítom az adataimat, akkor az ott bemutatott legnagyobb érték 939,1±16,3 ‰ ( $\Delta^{14}$ C) volt, aminél kisebb az általam mért legnagyobb érték. Ez is jól mutatja, hogy a bombacsúcs legnagyobb értéke még az északi féltekén is jelentős változékonyságot mutat, ahol az átlagos értéktől szignifikánsan eltérő értékek is megfigyelhetők egyes területeken. Ezek a különbségek a bomba-csúcs lecsengésének előrehaladásával csökkentek, napjainkra szinte eltűntek, és rendkívül egységes képet mutat a légköri CO<sub>2</sub><sup>14</sup>C szintje az egyes zónákban. A görbék éves felbontásúak, ám a bombacsúcs 1960-as évekbeli gyors lecsengésének köszönhetően a mintavételben fellépő hónapos bizonytalanságok is jelentős mértékű <sup>14</sup>C arány eltolódást okozhatnak.



27. ábra: Akác és ismeretlen botanikai eredetű mézek  $\Delta^{14}C$  eredményei

Mind az ismeretlen botanikai eredetű, mind az akácmézek egyaránt jó egyezést mutatnak a viszonyításképp alkalmazott bombacsúcs görbe értékeivel, ami arra enged következtetni, hogy az akác és az ismeretlen botanikai eredetű mézminták kora is megfelelően meghatározható a radiokarbon módszerrel (27. ábra).

A mérési eredmények közül három vizsgált év értéke  $3\sigma$  mérési bizonytalanságot meghaladó mértékben (±12‰  $\Delta^{14}$ C) eltér a várt értéktől, a 1987., 2006. és 2007-es év akácméz mintái, mégpedig negatív irányban (27. ábra). A mintavételi terület, Gór település, közel helyezkedik el Répcelak településhez és annak környezetéhez, ahol Magyarországon legnagyobb mértékben történik mélységi fosszilis CO<sub>2</sub>, és egyéb gáz bányászata és kitermelése (Linde Gáz Hungary Nyrt). Ez az ipari terület Magyarország egyik legnagyobb fosszilis CO<sub>2</sub> kibocsátási pontja, így amennyiben a méhek ehhez a területhez közel gyűjtötték az adott évben a mézet, akkor akár fosszilisan terhelt is lehet az akácméz és alapanyaga, a nektár. Az többi minta esetében  $3\sigma$ , de legtöbbször  $2\sigma$  (±8 ‰  $\Delta^{14}$ C) mérési bizonytalanságon belül egyező értéket kaptam a várt, adott évre jellemző bombacsúcs görbe értékével.

Azonban lehetséges magyarázatként további eshetőségek is felmerülnek. Mint azt később a repce, napraforgó és erdei mézek radiokarbon eredményeinél a 4.3.2. fejezetben is bemutatom, egyes mézek az adott évre jellemző, várt értéktől merőben más, akár pozitív, akár negatív irányba eltérő <sup>14</sup>C értéket is felvehetnek. Ennek a jelenségnek egyik oka lehet a méhek által előszeretettel gyűjtött extraflorális nektár, guttációs folyadék és egyéb növényi eredetű nedvek hozzájárulása a gyűjtött nektárhoz és mézhez, melyek nem feltétlenül az adott év fajlagos <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C jelét hordozzák. Ilyen növényi eredetű nedvek egyaránt megfigyelhetők a repce és napraforgó növényeken, ám az akác esetében nem írtak le még hasonlókat. Ezek alapján arra következtethetünk, hogy a 1987., 2006. és 2007-es akácméz mintákhoz bizonyos mértékben keveredett valamilyen növényi nedv. Ez eredményezheti azt, hogy a mért radiokarbon érték negatív irányban eltér a várt értéktől, a feltételezhető ipari fosszilis terhelés mellett. Viszont ahogy az előző 4.4.1. és 4.4.2. fejezetekben, a városi területek fosszilis terhelésénél bemutattam, jelentős fosszilis széntartalom kimutatása a növényeknél csak közvetlen közúti kibocsátás esetében volt lehetséges. Általánosan elmondható, hogy egy méz sem teljesen csak az adott fajt reprezentálja, tehát egy akácerdőben gyűjtött nektárból készült méz is tartalmaz egyéb növényi fajokról gyűjtött nektárt. Ezt legjobban pollenanalízissel lehet megállapítani, ugyanis a legtöbb faj, amelynek egyedéről a gyűjtés történt, pollene bekerül a mézbe, mely fajspecifikussága miatt azonosítható a mézben. Pollen vizsgálat esetemben nem történt, a minták botanikai eredetét a termelők határozták meg.

Sorszám	Botanikai eredet	Geográfiai Eredet	Év	pMC	± рМС	$\Delta^{14}$ C	$^{\pm \Delta}_{^{14}C}$
1	Akác	Baja(múzeum)	1959	122,18	0,33	220,6	3,3
2	Ismeretlen	Baja(múzeum)	1962	128,58	0,33	284,0	3,3
3	Ismeretlen	Baja (múzeum)	1963	158,38	0,39	580,8	3,9
4	Akác	Baja (múzeum)	1964	186,29	0,43	859,8	4,3
5	Ismeretlen	Baja (múzeum)	1973	143,94	0,36	435,0	3,6
6	Akác	Gödöllő (múzeum)	1987	116,77	0,38	162,6	3,8
7	Akác	Gór	1994	112,25	0,26	116,6	2,6
8	Akác	Gór	1995	112,16	0,26	115,6	2,6
9	Akác	Gór	1996	111,68	0,26	110,7	2,6
10	Akác	Gór	1997	111,10	0,26	104,7	2,6
11	Akác	Gór	1998	109,46	0,37	88,4	3,7
12	Akác	Gór	1999	109,86	0,26	92,2	2,6
13	Akác	Gór	2000	109,96	0,26	93,2	2,6
14	Akác	Gór	2001	108,77	0,25	81,1	2,5
15	Akác	Gór	2002	108,23	0,25	75,6	2,5
16	Akác	Gór	2003	107,99	0,25	73,1	2,5
17	Akác	Gór	2004	105,56	0,27	48,8	2,7
18	Akác	Gór	2005	106,24	0,27	55,4	2,7
19	Akác	Gór	2006	102,74	0,25	20,5	2,5
20	Akác	Gór	2007	102,74	0,28	20,4	2,8
21	Akác	Gór	2008	107,08	0,35	63,3	3,5
22	Akác	Gór	2008	105,91	0,33	51,8	3,3
23	Akác	Gór	2009	105,06	0,32	43,2	3,2
24	Akác	Gór	2011	103,38	0,26	26,3	2,6
25	Akác	Gór	2012	103,55	0,30	27,8	3,0
26	Akác	Gór	2014	104,07	0,32	32,8	3,2
27	Akác	Gór	2015	102,89	0,30	20,9	3,0
28	Akác	Gór	2017	102,31	0,31	14,9	3,1
29	Akác	Gór	2018	101,78	0,30	9,6	3,0

14. táblázat: Akác és ismeretlen eredetű mézek  $^{14}\mathrm{C}$  eredményei pMC-ben és  $\Delta^{14}\mathrm{C}$ -ben megadva

Az általam alkalmazott és bemutatott méz radiokarbon mérési módszer az első olyan jellegű tanulmány, amely hosszú idősoros méz AMS radiokarbon méréseket mutat be, így mint alkalmazott módszer is újdonságnak számít (Varga et al., 2020b). Hasonlóan a korábbi faévgyűrű, bor, vagy whisky mérésekhez, éves felbontású radiokarbon adatsort tudtam produkálni a feldolgozott mézminták segítségével. A mérési eredmények hozzájárultak egy szélesebb körű tanulmány publikálásához, amelyben a mézeket, mint biomonitoring alapanyagokat vizsgáltuk, és az AMS méréseket elemanalitikai mérésekkel egészítettük ki (Varga et al., 2020b).

A radiokarbon eredmények azt mutatják, hogy a tiszta akácméz alkalmazható lehet éves pontosságú radiokarbon kormeghatározásra, környezeti monitoringra a bombacsúcs idején, esetleg régészeti, paleoklíma, és paleo-étkezési irányú vizsgálatokra. Ám figyelembe véve a repce, napraforgó és erdei mézeket bemutató eredményeimet (4.3.2. fejezet), megjegyzendő, hogy nagy általánosságban a mézminták radiokarbon eredményeit rendkívül körültekintően kell értelmezni, és felhasználásuk korlátai további vizsgálatokat igényelnek (Varga et al., 2020b).

#### 4.3.2. Repce, napraforgó és erdei mézek radiokarbon eredménye

Ahogy a 4.3.1. fejezetben kifejtettem, az akácmézek alkalmasak lehetnek éves pontosságú radiokarbon kormeghatározásra a bombacsúcs idején. Ezzel ellentétben, a repce, napraforgó és erdei mézek esetében jelentős eltérést tapasztaltam a bomba-csúcs alapján az adott évre jellemző várt értékeihez képest (15. táblázat és 28. ábra). A legtöbb mintánál  $3\sigma$  mérési bizonytalanságnál (±12 ‰  $\Delta^{14}$ C) nagyobb eltérést tapasztaltam mind a repce, napraforgó és erdei mézek esetében is. A 26 db vizsgált mézmintából összesen 8 db minta közelítette meg a várt értéket  $3\sigma$  tartományon belül. A várt értéktől való eltérést (mért  $\Delta^{14}$ C érték – várt  $\Delta^{14}$ C érték,  $\Delta\Delta^{14}$ C) a 29. ábra mutatja.



28. ábra: Repce, napraforgó és erdei mézek  $\Delta^{14}C$  eredményei. Az azonos alakú, de eltérű színű szimbólumok az adott évi mézminta különböző frakcióit jelölik. A mérés hibája tipikusan ±3,5 ‰ ( $\Delta^{14}C$ )

A tapasztalt eltérés miatt egyes mintákat savas előkezeléssel, vagy a méz fehérjetartalmának kinyerésével is vizsgáltam. Az így preparált minták <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányát is azonos módon vizsgáltam a többi mintával. Sem a savas feltárás, sem a fehérje <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C vizsgálata nem adott jobb közelítésű eredményt az adott év várt (légköri) értékhez viszonyítva, az így nyert <sup>14</sup>C adatok hasonlóak voltak a kezeletlen mintákéihoz (15. táblázat). Bizonyos esetekben például a mért értékek távolabb is kerültek a várt értéktől, mint a 2001-es repceméz minta esetében, amikor a savas kezelés hatására 62 ‰-el  $(\Delta^{14}C)$  még negatívabb értéket kaptam a kezeletlen minta várt értékéhez képest. A savas kezelés a 2011-es és 2015-ös erdei méz minta esetében bár negatívabb (10 és 16 ‰-el), a várt értékhez közelebbi értéket adott a kezeletlen mintához képest, de még így sem közelíti meg az adott évre jellemző légköri (37 és 14 ‰-es)  $\Delta^{14}$ C értéket. A savas kezelés hatása (azaz, hogy bizonyos kémiai frakciókat, karbonátokat eltávolítok a mézből) nem csak csökkenteni, de emelni is tudta egyes napraforgóméz minták  $\Delta^{14}$ C értékét, például a 2009es kezeletlen napraforgó mézminta 35‰-es értékét a savas kezelés 67 ‰-re növelte (28. és 29. ábra).



29. ábra: Repce, napraforgó és erdei mézek radiokarbon értékének eltérése az Északi félteke adott évre jellemző légköri  $\Delta^{14}$ C értékeitől, a pozitív és negatív irányban jelölt szürke területek a 0 eltéréhez képest vett 3 $\sigma$ -nál nagyobb eltérést mutatják

Sorszám	Év	Botanikai	Geográfiai	pMC	±	$\Delta^{14}$ C	±	Savazott	Savazott	Savazott	Savazott	Fehérje	Fehérje
		eredet	Eredet		pMC		$\Delta^{14}C$	minta pMC	minta $\pm$	minta	minta $\pm$	$\Delta^{14}C$	$\pm \Delta^{14}C$
									рмс	$\Delta^{14}C$	$\Delta^{14}C$		
1	1999	Erdei	Gór	111,17	0,30	105,1	3,0	110,05	0,30	91,7	3,0		
2	2002	Erdei	Gór	110,62	0,32	99,3	3,2						
3	2011	Erdei	Gór	112,49	0,35	116,7	3,5	111,54	0,36	106,5	3,6		
4	2015	Erdei	Gór	111,38	0,41	105,1	4,1	109,74	0,31	88,7	3,1		
5	1985	Napraforgó	Nyírlugos	120,00	0,43	194,9	4,3						
6	1996	Napraforgó	Mesterháza	111,48	0,30	108,6	3,0	112,20	0,31	116,1	3,1		
7	2003	Napraforgó	Mesterháza	110,25	0,27	95,5	2,7	109,72	0,30	88,5	3,0		
8	2005	Napraforgó	Mesterháza	107,40	0,26	66,9	2,6	106,81	0,30	59,6	3,0		
9	2009	Napraforgó	Mesterháza	104,27	0,28	35,3	2,8	107,60	0,32	67,4	3,2		
10	2012	Napraforgó	Mesterháza	107,60	0,35	68,0	3,5						
11	2017	Napraforgó	Tompaládony	111,16	0,38	102,7	3,8						
12	2018	Napraforgó	Mesterháza	109,55	0,36	86,5	3,6	108,14	0,27	72,8	2,7	97,0	3,8
13	1986	Repce	Nyírlugos	121,79	0,42	212,7	4,2					205,3*	4,3
14	1997	Repce	Gór	107,11	0,24	65,1	2,4	107,02	0,53	61,7	5,3		
15	1998	Repce	Gór	104,85	0,23	42,4	2,3						
16	2000	Repce	Gór	102,70	0,27	20,8	2,7						
17	2001	Repce	Gór	107,82	0,25	71,6	2,5	101,82	0,30	10,1	3,0		
18	2004	Repce	Gór	107,12	0,25	64,3	2,5	107,39	0,29	65,4	2,9		
19	2004	Repce	Mesterháza	107,41	0,26	67,1	2,6	107,15	0,29	63,0	2,9		
20	2008	Repce	Gór	110,03	0,25	92,6	2,5	105,84	0,34	50,0	3,4		
22	2013	Repce	Gór	109,73	0,36	89,0	3,6	109,49	0,30	86,2	3,0		
22	2014	Repce	Mesterháza	106,09	0,33	52,7	3,3						
23	2015	Repce	Gór	106,03	0,37	52,0	3,7						
24	2016	Repce	Gór	101,94	0,35	11,3	3,5						
25	2017	Repce	Mesterháza	102,45	0,35	16,2	3,5						
26	2018	Repce	Mesterháza	100,91	0,36	0,8	3,6						

15. táblázat: Repce, napraforgó és erdei mézek <sup>14</sup>C eredményei pMC-ben és  $\Delta^{14}$ C-ben megadva

\*Az eredmény 5 párhuzamos preparálás és mérés átlaga

Az légköri CO<sub>2</sub>-re jellemző görbétől való eltérés nem egységes, és egyaránt pozitív és negatív eltérés is tapasztalható az adott évben termelt mézek eredményeiben. Számos oka lehet az itt tapasztalt eltéréseknek, amelyek a következők lehetnek:

- Negatív eltérést, kisebb <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányt fosszilis hozzájárulás I. okozhat. Ahogy fentebb, a 4.3.1. fejezetben említésre került, a minták jelentős része a Mihályi-Répcelak fosszilis CO2 kinyerési terület környezetében helyezkedik el, ahol jelentős ipari CO<sub>2</sub> kinyerés és ennek következtében kibocsátás is történik. Ám nagyobb, mint -40 ‰ negatív eltérést csak fosszilis CO2-vel jelentősen, és közvetlenül terhelt, forgalmas csomópontokban tudtunk kimutatni városon belül, a legterheltebb élőhelyek pázsitfű növényeinek leveleiben. Az említett Mihályi-Répcelak kibocsátási terület több mint 5 km távolságra helyezkedik el a méhek gyűjtési területétől. Hasonlóan nagymértékű fosszilis terhelést Bali területén, a legnépesebb város forgalmas csomópontjában, vagy Debrecen egyik legforgalmasabb csomópontjában tudtam kimutatni. Ahhoz, hogy ilyen mértékű fosszilis terhelést tudjak mérni, ahhoz közvetlen forrásnak kell lennie a mintavételi ponton, ami nem valószínűsíthető.
- II. Természetes vulkanikus, geológiai eredetű fosszilis kibocsátás szintén okozhat <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány hígulást, a <sup>14</sup>C mentes, fosszilis CO<sub>2</sub> kibocsátásnak köszönhetően. Lewicki és munkatársai (2014) faévgyűrűkben jelentősebb fosszilis CO<sub>2</sub> jelet is kimutattak a Mammoth hegység (USA) területén, bizonyítva, hogy a fosszilis kibocsátás rurális területeken is jelentős lehet, ám Magyarországon az említett területen nincs jelentős vulkanikus eredetű kibocsátás.
- III. Pozitív eltérések a háttér légköri <sup>14</sup>C értékekhez képest létesítmények általánosságban nukleáris környezetében tapasztalhatók. Hasonlóan nagy pozitív eltérések a légköri természetes referencia szinthez képest a Paksi Atomerőmű közelében is mérhetők, ám ott a kibocsátó forrás rendkívül közel (<2 km távolságra) helyezkedik el a mintavételi ponthoz (Varga et al., 2021). Ežerinskis és munkatársai (2018) az Ignalina Atomerőműtől 2-km-re tudtak észlelni ~150 ‰-es pozitív eltérést a háttérértékhez képest faévgyűrűben. Ezeken a területeken, mint például a Paksi Atomerőmű környezete, kimutatható némi nukleáris iparhoz köthető radiokarbon többlet a környezeti levegőből vett mintákon. Az általunk vizsgált mézek gyűjtési területei viszont távol (> 100 km) helyezkedik el mind a szlovák, mind reaktoroktól, valamint orvosi а magyar és

kutatólaboratóriumoktól, ahol esetleg <sup>14</sup>C nyomjelzést alkalmazhatnának, így a nukleáris eredetű kibocsátás is kizárható.

- IV. Számos aeroszolkutatáshoz köthető tanulmány bemutatta már, hogy a biomassza égetésből származó aeroszolok <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránya a jelenkorihoz képest kissé nagyobb. Mivel a fák szövetében, faévgyűrűiben korábban megkötött szén van jelen, így azok elégetése, a légköri atombomba-kísérleteknek köszönhetően nagyobb <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránnyal rendelkezhet (Heal et al., 2011; Szidat et al., 2006). Azonban a méhek nektárgyűjtési időszakában (tavasznyár) már nem jellemző a lakossági fatüzelés, és a 80 ‰-os pozitív eltérés nem lenne magyarázható még közvetlen kibocsátás esetén sem. Továbbá a jelentős negatív eltérést a fatüzelésből származó CO<sub>2</sub> kibocsátás nem tudná magyarázni.
- V. Jelentős szennyezés, amely a laboratóriumi előkészítésből származik, elszennyezheti a mintát, és a szennyezőanyag izotóparányától függően akár pozitív, akár negatív eltérés egyaránt lehetséges. Ennek kiszűrésére szisztematikusan megvizsgáltam a minták szénhozamát, amelyben nincs jelentős különbség a várt értékhez közel, és attól távol eső eredményeket produkáló mintákban (30. ábra).



30. ábra: Repce, napraforgó és erdei mézek szénhozamai, külön csoportosítva azok, amelyeknél észlelhető volt eltérés a várt radiokarbon értéktől, és azok, amelyeknél nem. A vízszintes folytonos vonal az átlagos szénhozamot, a szürke sáv pedig az átlagos szénhozamhoz képesti ± 1%-os eltérést mutatja.

A szénhozamok mellett nemzetközi referenciaanyagot (IAEA C9) is preparáltam párhuzamosan a mintákkal, amik jó egyezést mutatnak a várt referenciaértékkel, így laboratóriumi szennyezés nem volt detektálható.

- VI. Tárolásból (pl: a tárolás során a tartóedény anyagából kioldódó kémiai vegyületek) adódó szennyezés hozzájárulása okozhat a mért <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányban változásokat, ám mivel az akác és egyéb minták azonos módon lettek tárolva, és az akácméz minták esetében nem jellemző a repce, napraforgó és erdei mézeknél tapasztalt izotóparány különbség, így a tárolásból adódó szennyezés lehetősége is valószínűtlen.
- A talaj szervetlen (pl. karbonátok) és szerves széntartalmú (pl: VII. fulvosavak, növényi huminsavak. maradványok és bomlástermékeik, lipidek) anyagai rendkívül változó <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránnyal rendelkezhetnek. A talajok, hosszú keletkezési idejüknek köszönhetően nem a recens légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C aránnyal rendelkeznek. általánosan idősebbnek mondható, А talajok kora de megfigyelhetők a légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányhoz hasonló szén izotóparányú talajok is. Több esetben, szintén a légköri bombakísérletekből fakadóan, nagyobb <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányú talajok is találhatók, a rajtuk növekvő növényekhez képest. Továbbá a talaj szén összetétele rendkívül bonyolúlt, számos komponenst tartalmazó rendszer. Így ennek az összetett keveréknek az egyes anyagai rendkívül sokszínű szénizotóp összetétellel rendelkezhetnek (Becker-Heidmann et al., 2002; Shi et al., 2020; van der Voort et al., 2016; Wang et al., 1996). A szántóföldi talajok szénkörforgása gyorsabb lehet, mint a nem művelt területeké, évente visszaforgatásra kerülhet az adott évben keletkező növényi produktum egy része. Így az ezek bomlásából származó, visszaforgatott, beszántott szervesanyag megjelenhet a talaj mélyebb rétegeiben is. Ezek a széntartalmú anyagok (pl: humin anyagok, cukrok) egyes növényi nedvanyagokban, mint például a guttációs folyadékban és extraflorális nektárban is megjelennek. Tehát a növényi nedvekben analitikai szempontból jelentős mennyiségű, nem fotoszintetikus úton bekerülő szén lehet jelen. Ezek az anyagok a gyökereken keresztül juthatnak a növényekbe, majd különböző útvonalakon kerülnek kibocsátásra (Corbineau et al., 2013; Reed et al., 1971; Reyerson et al., 2016). Több tanulmány rávilágít arra, hogy ezeket a nedveket a méhek előszeretettel gyűjtik nektárgyűjtési időszakban (Botías et al., 2015; Free, 1964; Nepi, 2007; Nicolson, 2009; Reed et al., 1971; Roy et al., 2017). Ennek oka a nektár hígítása lehet szárazabb

időszakokban, amikor a nektár töményebbé válik és veszít a nedvességtartalmából. Számos esetben a talajba juttatott peszticideket is ki tudtak mutatni ezekből az anyagokból, ami így közvetve a méhekre és az általuk előállított mézre is hatással lehet(Girolami et al., 2009; Mörtl et al., 2019; Tapparo et al., 2011). Ilyen extraflorális nektárok és guttációs folyadékok leírásra kerültek napraforgó és repce növények esetében egyaránt. Ezek az anyagok a talaj széntartalmú összetevőinek változékony <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányának köszönhetően akár pozitív, akár negatív irányba egyaránt eltolhatják a méz mért izotóparányát a várt, recens légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányhoz képest. Az erdei mézek esetében szintén sokszínű szénforrásról beszélhetünk, ahol nem minden esetben a nektár kerül gyűjtésre, hanem egyes rovarok, levéltetvek által elfogyasztott és kiválasztott, esetleg idősebb növényi maradványok és növényi nedvek kerülnek gyűjtésre (Pita-Calvo és Vázquez, 2017). Ezek a szakirodalmi adatok azt támasztják alá, hogy valamilyen, nem fotoszintetikus úton keletkező, majd a mézbe bekerülő széntartalmú anyag, ami feltételezhetően talajeredetű, megváltoztatja a méz <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparányát a várt értékhez viszonyítva.

A fenti, 4.3.1. fejezetben leírt eredmények azt mutatják, hogy bár az akácméz <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparánya egészen jól tükrözi a légköri szén izotóparányt, a szántóföldi és erdei mézek esetében rendkívüli eltérések tapasztalhatók. A régi, ismeretlen eredetű mézek esetében a botanikai eredet igen nehezen és bizonytalanul határozható meg. Továbbá, ahogy az akác példáján is bemutattam, egyes akácmézek esetében is tapasztalható volt enyhe, de kormeghatározás szempontjából jelentős negatív eltérés a radiokarbon eredményekben a várt értéktől.

Ezek az eredmények tehát arra engednek következtetni, hogy a méz, mint szervesanyag általánosan nem alkalmas radiokarbon alapú kormeghatározásra, mivel az ismeretlen minták botanikai eredete nehezen meghatározható. További vizsgálatokkal esetleg található olyan komponens a mézben, amely csak fotoszintetikus útvonalon, a légköri CO<sub>2</sub>-ból kinyert szenet tartalmaz és alkalmazható lehet radiokarbon kormeghatározásra ennek hiányában viszont rendkívül félrevezető eredményeket kaphatunk.

Az előző (4.3.1.) és jelen fejezetben bemutatott méz radiokarbon vizsgálatok az első, publikált radiokarbon eredmények ezen a területen, így a későbbiekben nagy jelentőséggel bírhatnak, megalapoznak további tanulmányokat. Bemutatják azt, hogy milyen módon vezethetik félre az ismeretlen mézek a kiértékelőt. Az itt leírt eredmények támogatják azokat

a feltételezéseket és kutatásokat, amelyek azt feltételezik, hogy a mézbe jelentős mennyiségű nem nektár eredetű anyag is kerülhet. Eredményeim azt mutatják, hogy az extraflorális nektár és guttációs folyadék eredetű hozzájárulás a mézhez igen jelentős lehet, az egyre szárazabb, aszályosabb időszakokban fontos szerephez juthatnak a méhek méztermelésében (Sajtos et al., 2022).

### 4.4. Faévgyűrű idősorok eredményei 4.4.1. Fukushimai faévgyűrű minták eredményei

A 2011-es fukushimai atomerőmű baleset után több tanulmány foglalkozott a faévgyűrűkben mérhető radiokarbon szint esetleges növekedésével a baleset utáni időszakban, közelebbi és távolabbi mintavételi pontokon egyaránt. A faévgyűrűknek köszönhetően, közvetve a baleset előtti légköri radiokarbon szint is rekonstruálható és összehasonlítható a baleset utáni helyzettel. Mivel a tanulmány készítésekor, abban az irányban és távolságban még nem volt publikált részletes <sup>14</sup>C adatsor, így a Koriyama város területén gyűjtött faévgyűrű mintákat mértem, és az eredményeket összehasonlítottam az irodalomban fellelhető, más területekről származó értékekkel (Chen et al., 2017; Xu et al., 2016a, 2016b, 2015). Eredményeimet összevetettem továbbá az online adatbázisban elérhető, Jungfraujoch európai háttérállomás adataival is (Hammer and Levin, 2017; Levin et al., 2013). Az olyan sűrűn lakott területeken, mint Japán, kifejezetten nehéz megfelelő háttérterületet találni, ahol az antropogén CO<sub>2</sub> terhelés elenyésző lenne. Így számos tanulmány szintén az európai magashegységi Jungfraujoch, vagy Schauinsland állomás adatait alkalmazza a fosszilis, vagy nukleáris eredetű CO2 terhelés kimutatására, illetve a lokális Suess-effektus becslésére (Niu et al., 2021; Xu et al., 2016b).

Mérési eredményeim alapján megállapítottam, hogy egyik évben sem figyelhető meg jelentős pozitív antropogén komponens, nukleáris eredetű <sup>14</sup>C terhelés a sziget belsejében található Koriyama város területén, vagyis a Fukushima Atomerőműtől nyugati irányban (16. táblázat és 31. ábra). Viszont általános Suess-effektus érzékelhető (amit a negatív antropogén komponens arány mutat), ami fosszilis CO<sub>2</sub> terhelést jelent. A kalkulált antropogén komponens arány +0,05 és -1,6% között ingadozott az 1990 és 2014-es év közötti vizsgált időszakban, átlagosan pedig -0,83±0,01% volt mérhető. A legalacsonyabb antropogén komponens arány, vagyis a legnagyobb fosszilis terhelés éppen a baleset évében (2011.) volt mérhető (16. táblázat). A Koriyama város faévgyűrű eredményeiből készített radiokarbon görbe általános, folyamatos lecsengést mutat, enyhén megemelkedett fosszilis többlet érzékelhető a 2011-es évben (31. ábra). Japánban a nukleáris erőműveket leállították, és fosszilis alternatívákkal helyettesítették a fukushimai atomerőmű balesetet követően, ám ez a 2011-ben mérhető, megemelkedett fosszilis többlet nem feltétlen tulajdonítható teljes egészében az atomerőmű baleset utáni megnövekedett fosszilis kibocsátásnak. Lehetséges, hogy csupán a természetes ingadozásnak köszönhető a 2011-es nagyobb fosszilis arány, mivel hasonlóan nagy fosszilis többlet például 1996-ban is megfigyelhető volt. Továbbá a 2011 utáni években már nem volt megfigyelhető hasonlóan nagy fosszilis hozzájárulás a faévgyűrűkben. Nukleáris kibocsátásra utaló jel, radiokarbon többlet a háttérértékhez képest, nem figyelhető meg a Koriyama városban gyűjtött faévgyűrű minták eredményeiben (31. ábra).



31. ábra: Antropogén komponens arány a Koriyama város területén gyűjtött faévgyűrűkben

A faévgyűrűkben mérhető fosszilis tartalom bár ingadozva, de enyhén emelkedik 1990 és 2014 között (31. ábra). Ez általánosan növekvő fosszilis kibocsátására utal a mintavételi pont közvetlen, vagy távolabbi környezetében. Azt, hogy a fosszilis komponens arányának változása nem konstans, számos paraméter befolyásolja. Ez lehet a globális, vagy lokális fosszilis kibocsátás mértéke, de az időjárás, meteorológiai paraméterek szintén befolyásolják az adott (receptor) területen mérhető radiokarbon értékeket. A területre érkező légtömegek forrásterülete különböző uralkodó szélirányoknál változik. Az eredményeim azonban egyértelműen azt mutatják, hogy a Fukushima Atomerőműtől 60 km-re nyugatra, nem mérhető többlet radiokarbon a faévgyűrűkben, sem 2011-ben, sem máskor (1990 és 2014 között). A Suesseffektus mértéke nullához közeli volt az 1990-es években, amit követően folyamatosan növekedett a vizsgált időszakban.

16. Táblázat: Koriyama város területén gyűjtött faévgyűrűkből preparált cellulóz minták AMS mérési eredményei, az adott év vegetációs periódusában (március-szeptember) mért átlagos  $\Delta^{14}$ C érték a háttérterületen (Jungfraujoch) és kalkulált többlet  $\Delta^{14}$ C és antropogén komponens arány

Év	Koriyama	Koriyama $\Delta$	Háttér∆ <sup>14</sup> C	Többlet	Antropogén
	pMC	<sup>14</sup> C (‰)	(‰)*	$\Delta^{14}$ C (‰)	komponens
					arány (%)
1990	$115,56 \pm 0,22$	$150,2 \pm 2,2$	$152{,}8\pm3{,}0$	$-2,8 \pm 3,7$	$-0,24 \pm 0,27$
1991	$114,85 \pm 0,23$	$142,8 \pm 2,3$	$142,3 \pm 3,0$	$0,5\pm3,8$	$0,05 \pm 0,28$
1992	$113,38 \pm 0,22$	$128,1 \pm 2,2$	$135,9 \pm 3,0$	$-7,8 \pm 3,7$	$-0,69 \pm 0,27$
1993	$112,57 \pm 0,22$	$119,9 \pm 2,2$	$128,2 \pm 3,0$	$-8,3 \pm 3,7$	$-0,74 \pm 0,27$
1994	$111,77 \pm 0,24$	$111,8 \pm 2,4$	$122,4 \pm 3,0$	$-10,6 \pm 3,8$	$-0,95 \pm 0,29$
1995	$111,30 \pm 0,22$	$107,7 \pm 2,2$	$115,2 \pm 3,0$	$-8,2 \pm 3,7$	$-0,74 \pm 0,28$
1996	$110,27 \pm 0,23$	$96,6 \pm 2,3$	$109,6 \pm 3,0$	$-13,0 \pm 3,8$	$-1,17 \pm 0,29$
1997	$110,\!45 \pm 0,\!23$	$98,2 \pm 2,3$	$102,1 \pm 3,0$	$-3,9 \pm 3,8$	$-0,35 \pm 0,29$
1998	$110,05 \pm 0,22$	$94,1 \pm 2,2$	$102,0 \pm 3,0$	$-7,9 \pm 3,8$	$-0,72 \pm 0,28$
1999	$109,40 \pm 0,22$	$87,5 \pm 2,2$	$96,0 \pm 3,0$	$-8,5 \pm 3,7$	$-0,77 \pm 0,28$
2000	$108,\!68 \pm 0,\!21$	$80,2 \pm 2,1$	$89,7 \pm 3,0$	$-9,5 \pm 3,7$	$-0,87 \pm 0,28$
2001	$108,32 \pm 0,22$	$76,5 \pm 2,2$	$82,4 \pm 3,0$	$-5,9 \pm 3,7$	$-0,54 \pm 0,29$
2002	$107,73 \pm 0,22$	$70,5 \pm 2,2$	$78{,}6\pm3{,}0$	$-8,1 \pm 3,7$	$-0,74 \pm 0,29$
2003	$107,35 \pm 0,24$	$66,6 \pm 2,4$	$71,\!6 \pm 3,\!0$	$-5,0 \pm 3,8$	$-0,46 \pm 0,30$
2004	$106,\!23 \pm 0,\!22$	$55,4 \pm 2,2$	$63,5 \pm 3,0$	$-8,1 \pm 3,7$	$\textbf{-0,76} \pm \textbf{0,33}$
2005	$105,74 \pm 0,27$	$50,\!4 \pm 2,\!7$	$61,\!4 \pm 3,\!0$	$-11,0 \pm 4,0$	$-1,04 \pm 0,32$
2006	$105,\!44 \pm 0,\!27$	$47,3 \pm 2,7$	$59,2 \pm 3,0$	$-11,9 \pm 4,0$	$-1,12 \pm 0,32$
2007	$105,13 \pm 0,26$	$44,1 \pm 2,6$	$52,5 \pm 3,0$	$-8,4\pm4,0$	$-0,80 \pm 0,32$
2008	$104,\!68 \pm 0,\!25$	$39,5 \pm 2,5$	$46,6 \pm 3,0$	$-7,1 \pm 3,9$	$-0,68 \pm 0,32$
2009	$104, 16 \pm 0, 26$	$34,2 \pm 2,6$	$48,4 \pm 3,0$	$-14,2 \pm 4,0$	$-1,36 \pm 0,33$
2010	$103,\!61\pm0,\!27$	$28,6 \pm 2,7$	$42,7 \pm 3,0$	$-14,1 \pm 4,0$	$-1,35 \pm 0,32$
2011	$102,70 \pm 0,26$	$19,4 \pm 2,6$	$36,3 \pm 3,0$	$-16,9 \pm 4,0$	$-1,63 \pm 0,33$
2012	$103, 16 \pm 0, 26$	$23,9 \pm 2,6$	$30,9 \pm 3,0$	$-7,0 \pm 4,0$	$-0,68 \pm 0,33$
2013	$101,\!87\pm0,\!24$	$11,0 \pm 2,4$	$23,9 \pm 3,0$	$-12,9 \pm 3,8$	$-1,27 \pm 0,32$
2014	$101,73 \pm 0,24$	$9,5 \pm 2,4$	$20,2 \pm 3,0$	$-10,7 \pm 3,8$	$-1,06 \pm 0,32$

\*Jungfraujoch háttérállomás vegetációs periódus (március - szeptember) átlaga

Eredményeimet összehasonlítottam a fellelhető szakirodalmi adatokkal is, amelyek Japán területén, főként a keleti partvidéken, a fukushimai atomerőmű közelében és az ÉNY-i irányú terjedési csóva irányában gyűjtött faévgyűrű minták elemzésével foglalkoztak (32. ábra). Ezek a tanulmányok kimutatják, hogy a faévgyűrűkben mérhető fajlagos <sup>14</sup>C aktivitás gyorsan csökken az atomerőműtől mért távolsággal. A balesetet követően a területek jelentős részén, a környezeti mintákban a <sup>14</sup>C fajlagos aktivitása visszacsökkent a háttérterületen mérhető értékek szintjére (32/c. ábra), sőt fosszilis kibocsátás mérhető számos területen. Az atomerőmű közvetlen környezetében, akár 200‰-es  $\Delta^{14}$ C többlet is megfigyelhető volt. Tomioka, Takase és Ogaki városok környezetében 8-20 km-re a Fukushimai Atomerőműtől szintén radiokarbon többlet volt megfigyelhető. Ennél messzebb, 30 km-nél távolabb az atomerőműtől nem volt detektálható radiokarbon többlet sem a mi általunk vizsgált esetben, sem a szakirodalmi adatok szerint (32. ábra).



32. ábra: Többlet  $\Delta^{14}C$  értékeket ábrázoló térképek a 2010., 2011. és 2012. évekre. A többlet az adott év Jungfraujoch állomáson mért vegetációs időszakra vonatkozott értékéhez képesti többletet jelenti.: (a) Okuma 1 km (a) SW (Xu et al., 2016a); (b) Okuma 1 km (b) SW (Chen et al., 2017); (c) Okuma 2 km (a) SW (Chen et al., 2017); (d) Okuma 2 km (b) SW (Chen et al., 2017); (e) Futaba 2.5 km NW (Xu et al., 2016b); (f) Namie 8 km N (Xu et al., 2016b); (g) Tomioka 9 km (a) S (Chen et al., 2017); (h) Tomioka 9 km (b) S (Chen et al., 2017); (i) Takase 11 km NW (Xu et al., 2016b); (j) Ogaki 14 km NW (Xu et al., 2016b); (k) Shimotsushima 32 km NW (Xu et al., 2016b); (l) Yamakiya 38 km NW (Xu et al., 2016b); (m) Iwaki 50 km SW (Xu et al., 2015).

A szakirodalmi tanulmányok eddig nem taglalták azt, hogy a Fukushima Dai-ichi Atomerőműtől délre (12 km) helyezkedik el a Fukushima Daini Atomerőmű (a baleset a Fukushima Dai-ichi erőművet érintette), amely kibocsátását a környezeti mintákban mérhető többlet becslésénél számításba kell venni. Akár önmagában ez az erőmű (Fukushima Daini,) vagy a Fukushima Dai-ichi Atomerőművel együtt okozhatott mérhető radiokarbon többletet a 2010 és 2011-ben Tomioka városban gyűjtött környezeti mintákban. Továbbá a korábbi tanulmányok kifejezetten a baleset évére összpontosítanak, és csak esetenként publikáltak mérési eredményeket a 2010-es évből is. Megfigyelhető, hogy már a 2010-es évben is jelentős, a baleseti időszakhoz hasonlóan nagy  $\Delta^{14}$ C többlet mérhető egyes területeken, akár nagyobb is, mint 2011-ben. Ez arra enged következtetni, hogy a 2011-ben mérhető radiokarbon többlet nem tulajdonítható egyértelműen, illetve teljes egészében a baleseti kibocsátásnak, hanem az esetleg normál üzemi körülmények között is kibocsátott radiokarbon többletre utal.

A baleset után, az atomerőmű környezetében is jól mérhető fosszilis többlet viszont azt mutatja, hogy a nukleáris kibocsátás mellett ezeken a területeken is erőteljes fosszilis kibocsátás mérhető. Amennyiben ezt nem vesszük figyelembe, akkor a nukleáris eredetű többlet alábecsült lehet, mivel fosszilis kibocsátás hígítja a nukleáris kibocsátás <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányára gyakorolt hatását is.

Azt is figyelembe kell venni, hogy a baleset 2011.03.11-én történt, tehát március hónapban, a vegetációs időszak kezdetén, amikor még a fotoszintézis kevésbé lehet aktív a mérsékelt övben, mikor a levelek képződése zajlik. Továbbá a vegetációs időszak elejét reprezentáló faévgyűrűk korai pásztája ("early wood") alkalmazása vitatott lehet, mivel ezek a részek még tartalmazhatnak az előző évekből raktározott, majd felszabadított szenet, ami nem az adott évre jellemző légköri  $CO_2 \Delta^{14}C$  értéket reprezentálja. A faévgyűrűk képződése a mérsékelt éghajlati övben lévő fák esetében március és szeptember hónapok közé tehető, így a baleset a faévgyűrű képződésének igen korai szakaszában történt.

#### 4.4.1.1. Trajektóriamodellezés eredményei

A baleseti kibocsátás rövid idő alatt zajlott le, amely impulzusszerű kibocsátás terjedését nagyban befolyásolja az adott időpillanat, szűk időszak meteorológiai paraméterei, széliránya és szélsebessége. Mivel ezek határozzák meg elsősorban a szennyezési csóva terjedését. Már a balesetet követő időszakban, viszonylag hamar megjelentek légköri modellek annak a becslésére, hogy a baleseti kibocsátásból származó szennyezési csóva milyen irányba terjedt. Ennek a modellezésére trajektóriamodelleket én is készítettem és vizsgáltam. Kifejezetten a baleseti időszakra és a vegetációs periódusra

egyaránt készítettem, úgynevezett HYSPLIT "forward" trajektória modelleket, amelyek időben "előrehaladva" határozzák meg a légtömegek terjedési irányait. Továbbá úgynevezett HYSPLIT "backward" trajektória modelleket is készítettem, amelyek a rendelkezésre álló légköri adatbázisok alapján időben "visszafelé" haladva határozzák meg a légtömegek forrásterületeit. Az így végzett 36 órás modellkalkulációk azt mutatják, hogy a baleset után, 2011. március 11. és 31. között a légtömegek főként a Csendes Óceán irányába, kelet felé mozogtak (33. ábra). Bár a légtömegek 43 %-a közel a sziget partvonalához, déli irányba indult az említett időszakban, ám ezek a légtömegek is az óceán irányába folytatták később útjukat (33. ábra).



33. ábra: Forward trajektória klaszterek 2011.03.11.-31. közötti időszakra (a); forward trajektória klaszterek a teljes vegetációs periódusra (márciusszeptember) 2011-ben (b), a trajektóriák 2 m magasságból, a Fukushima Dai-ichi Erőműtől lettek indítva

A 2011-es év egész vegetációs periódusára (2011. márciusszeptember) készített modellkalkuláció szintén hasonló képet mutat. A légtömegek jelentős része a Csendes Óceán irányába mozog a vegetációs periódus időszakában. A trajektóriák mindössze 38%-a mutatja azt, hogy a légtömegek ezen része a sziget belseje felé, nyugati/északnyugati irányba terjedtek. Ez a trajektóriák 38%-át lefedő klaszter ugyanazt az irányt mutatja, amely szakirodalomban terjedési csóvaként lett megjelölve a baleset után. Ezek a légtömegek szállíthattak a baleseti kibocsátásból származó, radioaktívan terhelt légtömegeket a Fukushima Dai-ichi Atomerőmű környezetéből. Azonban, ahogy korábban említettem, a terjedési csóvaként megjelölt területeken (Hirose, 2016), a 2011-es évet megelőző faévgyűrűkben is mérhető <sup>14</sup>C többlet. Feltehetőleg, az éves szinten kevés változékonyságot mutató uralkodó szélirányok a korábbi években ebbe az irányba terelték a kéményen történő normál üzemben kibocsátott légnemű <sup>14</sup>C (CO<sub>2</sub>) egy részét.



34. ábra: Backward trajektória klaszterek Koriyama mintavételi pontra, 2011.03.11.-31. közötti időszakra (a). A trajektóriák 2 m magasságból, a mintavételi pont koordinátáiból lettek indítva Backward trajektória klaszterek Koriyama mintavételi pontra, a teljes vegetációs időszakra (március-szeptember) 2011-ben (b). A trajektóriák 2 m magasságból, a mintavételi pont koordinátáiból lettek indítva

A mintavételi területem, azaz Koriyama várost illetően a backward trajektória klaszterek azt mutatják, hogy a balesetet közvetlen követő időszakban (2011.03.11.-03.31.) a légtömegek forrásterülete kifejezetten nyugati irányú, vagyis ellentétes a Fukushimai Atomerőmű elhelyezkedésével (34. ábra). Saját modellkalkulációim tehát azt mutatják, hogy a baleset időpontjában és azt követően a lakosság számára kedvező meteorológia helyzet állt fent, ami a baleseti kibocsátásból származó légnemű kibocsátást a Csendes Óceán irányába terelték, nem a sziget belső területei felé. Az egész vegetációs periódust lefedő modellszámítások összetettebb forrásrégiókat mutatnak, de még ebben az időszakban is mindössze a légtömegek 30%-a érkezik keleti irányból, és mindössze 17%-a a Fukushimai Atomerőmű környezetéhez közeli területekről (34. ábra) (Varga et al., 2019b).

Eredményeim felhívják a figyelmet arra, hogy a nukleáris eseményekből eredő <sup>14</sup>C kibocsátások retrospektív vizsgálatánál számításba kell venni a lokális Suess-effektus mértékét, mivel anélkül könnyen alábecsülhető a kibocsátásból eredő <sup>14</sup>C mennyisége. Továbbá fontos tényező, hogy amennyiben több nukleáris létesítmény és kibocsátási forrás is jelen van

a vizsgált környezetben, azokat is figyelembe kell venni. Ugyanilyen, több forrásból eredő <sup>14</sup>C többlet detektálását egy általam készített, (a disszertációm szerves részét nem képező) tanulmányban is bemutattam a Paksi Atomerőmű kéményéből és szennyvíz-kibocsátási pontjából eredő <sup>14</sup>C többlet detektálása kapcsán (Varga et al., 2020c; Varga et al., 2021).

# 4.4.2. Kozmikus esemény detektálásához kapcsolódó minták eredményei

Wang és munkatársai (2017) által publikált, Kr.e. 3372-71-re datált faévgyűrű idősorban észlelt radiokarbon szint ugrás reprodukálására tettünk kísérletet az Arizonai Egyetem, Laboratory of Tree-Ring Research laboratóriuma által rendelkezésemre bocsátott faévgyűrű mintákon. A mért minták mindegyikét nagy pontosságú AMS mérésnek vetettem alá, ami azt jelenti, hogy a megszokottnál hosszabb (az átlagos mérési idő duplája, ~2 óra /minta) mérési időt alkalmaztam a preparált cellulóz minták mérésére.

A mérések megerősítéséhez a Svájcban található, zürichi ETH intézetben egy európai fa ugyanazt az időszakot lefedő faévgyűrű mintáiból összehasonlító, megerősítő méréseket végeztek, összehangolva az általam elvégzett mérésekkel. Sem a saját, sem az ETH-ban végzett összehangolt kísérletekben nem sikerült kimutatni, reprodukálni a Wang és munkatársai (2017) által publikált hirtelen, eseményszerű ~9 ‰-nyi ( $\Delta^{14}$ C) <sup>14</sup>C szint ugrást, az adott időszakban (Kr.e. 3372-71), sem pedig az attól ±20 éves időintervallumban (17. táblázat és 35. ábra). Az említett időszakban az általam meghatározott értékek 62,8±1,8 ‰ (Kr.e. 3371) és 63,19±0,66 ‰ (Kr.e. 3372) voltak ( $\Delta^{14}$ C egységben). Ezt a megfigyelésünket a svájci ETHZ intézet független mintán végzett mérései is megerősítették, amelyek jó egyezést mutatnak az ATOMKI-ban elvégzett méréseimmel.

publikációban fa korábbi felhasznált lelet korának A meghatározásában rejlő hibák elkerülésének érdekében mi egy hosszabb időszakot vizsgáltunk, mint ahogy azt Wang és munkatársai tették, de így sem volt kimutatható a <sup>14</sup>C szintemelkedés a faévgyűrűkben. Az általunk bemutatott eredménysor tehát nem erősíti meg a korábban publikált adatokat, és felhívja a figyelmet az új kutatási irányokban (mint a faévgyűrű minták alkalmazását csillagászati léptékű, kozmikus események lenyomataként) rejlő esetleges hibalehetőségekre. A nagypontosságú, idős faévgyűrűsorokon mért eredmények beépülhetnek a nemzetközi <sup>14</sup>C kalibrációs görbébe, illetve a valóban markánsan kiugró radiokarbon jeleket egyes jelentős múltbéli események pontosabb kormeghatározásához is alkalmazhatják (Kuitems et al., 2022).



35. ábra: Faévgyűrű AMS mérési eredményeim (ATOMKI) összehasonlítása az ETH-ban mért európai faévgyűrű eredményekkel és a Wang és munkatársai (2017) által publikált adatokkal.

A hibásan detektált, hamis <sup>14</sup>C kiugrási események jelentős hibát okozhatnak a mai napig az egyik legjelentősebb kormeghatározási módszer eredményeinek kalibrálásában és azok értelmezésében.

Ezen céllal születő eredmények mögött fokozott odafigyeléssel és pontossággal elvégzett radiokarbon és dendrokronológiai méréseknek és elemzéseknek kell állnia. Feltehető, hogy a Wang és munkatársai (2017) által alkalmazott minták dendrokronológiailag hibásan lettek korolva, ami azt jelenti, hogy mérési eredményeik és az észlelt <sup>14</sup>C szint ugrás talán létezik, de nem abban az időpontban történt, amit a tanulmány készítői felvetnek. Az említett publikációban egy ismeretlen korú kínai fa lelet datálásához, faévgvűrű összehasonlításképpen egy kaliforniai adatsor mesterkronológógiáját alkalmazták. Ez a módszer nem teljesen megfelelő, mivel más ökológiai, klimatikus körülmények között, megközelítőleg 10.000 km távolságban nőtt az összehasonlított fa a kínai lelettől. Ezek a paraméterek nagyban meghatározzák a faévgyűrűk alakulását és méretét, tehát a teljesen eltérő környezet következtében az alkalmazott dendro-korolási módszer nem mondható megfelelőnek.

17. táblázat: Wang és munkatársai (2017) által publikált <sup>14</sup>C adatsor reprodukálási kísérletéhez vizsgált faévgyűrűk AMS <sup>14</sup>C mérési eredményei  $\Delta^{14}$ C-ben kifejezve

Varga Tamás egye	temi doktori (P	hD) értekezés
------------------	-----------------	---------------

Év (BC)	$\Delta^{14}C$ (‰)	$\pm \Delta^{14} C (\%)$	Év (BC)	$\Delta^{14}$ C (‰)	$\pm \Delta^{14}$ C (‰)
3351	68,0	2,6	3372	63,2	2,6
3352	76,4	2,8	3373	63,0	2,5
3353	70,3	2,8	3374	62,3	2,5
3354	74,4	2,8	3375	58,1	3,3
3355	71,3	2,8	3376	59,2	2,8
3356	73,2	2,8	3377	61,8	3,1
3357	70,5	2,7	3378	60,8	2,8
3358	72,8	2,7	3379	61,9	3,0
3359	71,0	2,9	3380	59,5	2,8
3360	70,5	2,8	3381	61,0	2,8
3361	67,5	2,7	3382	62,5	2,4
3362	69,2	2,7	3383	61,4	2,4
3363	69,2	3,6	3384	61,6	2,4
3364	70,8	3,8	3385	59,7	3,5
3365	69,9	3,6	3386	57,3	2,4
3366	69,9	2,3	3387	56,5	3,7
3367	66,7	2,4	3388	53,8	2,5
3368	69,1	2,5	3389	54,0	2,4
3369	69,3	2,5	3390	59,4	2,4
3370	65,4	2,5	3391	55,6	4,8
3371	62,8	2,8	3392	56,7	2,1

Az is lehetséges, bár rendkívül kis valószínűséggel, hogy az észlelt radiokarbon kiugrás lokális jellegű volt, így globálisan nem érzékelhető. Ennek valószínűsége kicsi, mivel a Kr.e. 3370. év környékén eddig nem ismert olyan tevékenység vagy jelenség, amely lokális 14C kibocsátással, szintemelkedéssel járhatott volna a területen. Amennyiben mégis lokális a <sup>14</sup>C szint emelkedése, ez esetben nem lehet általánosítani, így a kalibrációs görbe részét sem képezheti. A hasonló jellegű eredményeket számos alátámasztó, párhuzamos földrészekről különböző méréssel, származó faévgyűrűk mérési eredményeivel kell megerősíteni, mivel így ki lehet zárni a jelenség lokális jellegét. Számos esetben történt megerősítő mérés hasonló jellegű <sup>14</sup>C szint ugrások detektálásánál korábban. A mérési eredményeim alapján, az általunk publikált adatsor volt az első cáfoló dokumentum, amely megkísérelte, de nem tudta alátámasztani egy korábban publikált <sup>14</sup>C szint emelkedési esemény meglétét. Elképzelhető, hogy a Wang és munkatársai (2017) által mért faévgyűrű minták szennyezettek lehettek, és az alkalmazott cellulózpreparálási módszer sem volt képes eltávolítani az esetleges szennyezést. Ez nem zárható ki, de kevéssé valószínű, mivel az általuk alkalmazott módszer elvileg megegyezik az ATOMKI-ban általam is alkalmazott módszerrel. A preparálás mellett a mérési hiba lehetősége is felmerülhet. Mivel az itt bemutatott kutatás nagypontosságú preparálást és mérést kíván meg, így ezeket a méréseket csak arra megfelelően felkészült laboratóriumok végezhetik el megfelelő pontossággal (Jull et al., 2021). A nemzetközi összemérések elősegíthetik azt,

hogy a laborok demonstrálhassák, hogy képesek az ilyen jellegű kutatások és mérések végrehajtására.

Ennek érdekében az ATOMKI is, az általam végzett mérésekkel, bekapcsolódott hasonló nemzetközi összemérésbe, amelyben kifejezetten faévgyűrű minták nagypontosságú mérése volt a cél. Ebben a nemzetközi összemérésben jól szerepeltek az általam elvégzett <sup>14</sup>C mérések (z-score értéke minden esetben -2 és +2 között volt, tehát az általunk produkált mérések eltérése a 3 labor által mért eredmények súlyozott átlagához képest nem volt nagy, az általunk produkált eredmények közelítették legjobban az átlagértéket) (Kudsk et al., 2021). Ennek a nemzetközi összemérésnek az eredményei (nem képezik dolgozatom témáját) jól mutatják, hogy nincs szisztematikus eltérése a mérési eredményeimnek a másik 2 neves, nemzetközileg szintén elismert AMS mérőlabor által produkált értékeitől.

## 5. Összefoglalás

A növényi maradványok és egyéb szervesanyagok, mint a környezet különböző lenyomatait hordozó minták, komoly szerepet játszanak a klímakutatás, környezeti és radioaktív monitoring, valamint összetett interdiszciplináris kutatásokban. A faévgyűrűk és falevelek bizonyítottan jól alkalmazhatók a jelenkori környezeti faktorok passzív mintázására és a múltra irányuló kutatások végrehajtására is. Ezen anyagok segítségével olyan területekről és időszakokról nyerhetünk légköri információt, amelyek műszeres mintázása egyébként igen költséges, esetleg szinte lehetetlen lenne. Olyan területeken gyűjthetünk mintát, ahol nem áll rendelkezésre elektromos áram, lakott területektől távol helyezkednek el, vagy az egyidejű nagy térbeli felbontású mintavétel nagy költséggel járna. Ezen anyagok izotópanalitikai, ezen belül radiokarbon vizsgálatokra is alkalmasak, széntartalmuk nagy, tehát kis mennyiségű minta is elegendő egy-egy nagy pontosságú mérés lefolytatásához. Továbbá, a jelenkori növényi anyagok jól mérhető radiokarbon szintjük miatt hatékonyan elkülöníthetők a fosszilis, <sup>14</sup>C mentes anyagoktól. Ezzel együtt, mint természetes nyomjelzett alapanyagok lehetőséget adnak arra, hogy üzemanyagokban, műanyagokban és bármilyen széntartalmú anyagban izotópos méréssel megállapíthassuk, hogy arányaiban mennyi recens biológiai, vagy fosszilis forrásból származó szén van.

Doktori munkámban olyan növényi szervesanyagokat, illetve üzemanyag keverékeket vizsgáltam, ahol a radiokarbon mérés valamilyen elem/folyamat monitorozására, vagy környezeti biokomponens-arány felderítésére alkalmas. A munka során vizsgáltam faleveleket és fűszálakat két igen különböző földrajzi területen (Debrecen, Magyarország és Bali, Indonézia), ahol az adott terület fosszilis CO<sub>2</sub> terhelését kívántam kimutatni. Vizsgáltam faévgyűrű mintákat a fukushimai atomerőmű baleset Japán központi részére, Koriyama város környezeti <sup>14</sup>C szintjére gyakorolt hatásának kimutatására. Továbbá tanulmányoztam több mint 5000 éves mintákat, feltételezett kozmikus esemény faévgyűrűben detektálható <sup>14</sup>C lenyomatának reprodukálására. Ezek mellett számos mézmintát is megvizsgáltam <sup>14</sup>C korolhatóság és környezeti monitoringra való alkalmazhatóság szempontjából. Mindezek mellett részt vettem üzemanyagok radiokarbon alapú biokomponensarány meghonosításában mérésének és nemzetközi összehasonlító mérésükben.

Munkám során minden esetben hasonló elvű preparálási módszert alkalmaztam, ahol a száraz, vagy folyékony halmazállapotú mintákat  $MnO_2$  reagens mellett vákuum alatt lezárt ampullában elégettem, a mintából keletkezett  $CO_2$  gázt megtisztítottam, grafitizáltam és gyorsítós tömegspektrométeren mértem annak  ${}^{14}C/{}^{12}C$  arányát. Ilyen minták voltak a

91

fentebb is említett éves felbontású faévgyűrű minták, mézminták, falevél és fűszál minták, valamint a nyers és keverék üzemanyagminták. Ezen mintákból nyert eredményekből vontam le következtetéseket a környezeti <sup>14</sup>C alakulására, eloszlására, mézmintákba talajból beépülő szén és folyékony üzemanyagok biokomponens tartalmára vonatkozóan.

*A falevél és fűszál minták* vizsgálatával, mind a Debrecenből és mind a Baliról származó minták alapján, kimutattam, hogy a forgalmas csomópontok, útkereszteződések városi CO<sub>2</sub> kibocsátó gócpontokként szolgálhatnak, ahol a feltorlódó járműforgalom folyamatos fosszilis CO<sub>2</sub> kibocsátása a növények széntartalmában jelentős fosszilis szénbeépülést okoz. A vizsgálatokban rámutatok arra, hogy a fűszálak, mivel jóval közelebb helyezkednek el a kibocsátási ponthoz, vagyis az autók kipufogójához, jóval nagyobb, akár négyszeres fosszilis szénterhelést szenvednek, ami jóval érzékenyebbé teszi őket a járműforgalomból eredő fosszilis CO<sub>2</sub> kibocsátás kimutatására. A városi háttérterülethez viszonyítva ez a fosszilis széntartalom megközelítheti a 10 %-ot kifejezetten forgalmas csomópontokban a fűszálakban, míg falevélmintákban maximum 5 % közeli értéket tudtam kimutatni a legterheltebb területen.

Üzemanyagminták mérésével bemutattam, hogy a jelenlegi szabályozásnak megfelelő keverési arányok mellett is 1 %-nál jobb pontossággal meg lehet határozni a folyékony dízel üzemanyagok biokomponens-arányát. Az alkalmazott módszer eredménye teljesen független az alapanyag és a biotartalmú adalékok kémiai összetételétől, vagy a gyártási folyamatok milyenségétől. Az általam alkalmazott módszer rendkívül kis hozzáadott háttérrel (szennyezéssel) képes mind a fosszilis és biogén komponens, és azok arányának pontos mérésére AMS <sup>14</sup>C módszerrel. Az alkalmazott módszert összehasonlítottuk két másik, nemzetközileg elismert AMS laboratórium méréseivel is (ETH, Svájc és CEDAD, Olaszország), ahol megfelelő egyezés mellett, szintén 1 % alatti pontossággal voltak képesek meghatározni a kiválasztott minták biokomponens tartalmát.

*Mézminták vizsgálatával* kimutattam, hogy az akácmézek egészen jól tükrözik a légköri CO<sub>2</sub> <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányát, míg a repce, napraforgó és erdei mézek <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányában véletlenszerű (pozitív és negatív) eltérés tapasztalható a várt, adott évet reprezentáló légköri <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C arányhoz képest. Ez az eltérés több esetben meghaladta az 50 ‰-et ( $\Delta^{14}$ C), miközben az általam alkalmazott nagypontosságú AMS mérés, kisebb, mint 3 ‰-es hibával jellemezhető. A szóban forgó növényeknél több esetben leírták már a guttációs folyadék, vagy extrafloráris nektár megjelenését. Ezen növényi nedvek bizonyítottan szállíthatnak talajból eredő széntartalmú vegyületeket, és a méhek egyes időszakokban, például szárazság idején előszeretettel gyűjtik ezeket a folyadékokat a nektár helyett, a méz hígításához. Eredményeim azt mutatják, hogy ez jelentős mértékű lehet, amely általánosságban alkalmatlanná teszi a

mézmintákat a gyűjtés évére vonatkozó radiokarbon kormeghatározásra. A talaj széntartalma rendkívül összetett folyamatok révén, hosszú idő alatt épül be, annak  ${}^{14}C/{}^{12}C$  izotóparánya általában nem egyezik meg a jelenkori szinttel, átlagos radiokarbon kora számos tényezőtől függ és mintavételi pontonként jelentős változékonyságot is mutat.

**Recens faévgyűrű minták**<sup>14</sup>C AMS vizsgálatával ki tudtam mutatni, hogy a Japán sziget belsejében, megközelítőleg 60 km-re a fukushimai atomerőmű baleset helyszínétől, nem mutatható ki jelentős <sup>14</sup>C többlet a baleset évében. Sőt, a sziget ezen területén, az enyhén növekedő fosszilis kibocsátás dominál. A kezdeti (1990) ~0 % közeli fosszilis komponens aránya a 2000-es évekre ~1% közelire emelkedett a vizsgált városi háttérterületen. Vizsgálataimban felhívtam arra a figyelmet, hogy bár 2011-ben, a baleset évében valóban kimutatható radiokarbon többlet volt jelen a szakirodalomban vizsgált faévgyűrűkben, de hasonlóan nagy értékek már korábbi faévgyűrűmintákban is mérhetők voltak, tehát az esetleges baleseti kibocsátás a már évek óta fennálló, normál üzemi <sup>14</sup>C kibocsátás által megemelt háttérszinthez adódott hozzá, amit figyelembe kell venni. Az eredményeimet más kutatások eredményeivel is összevetve, elmondható, hogy az adott területen jelen lévő fosszilis terheléshez tevődik hozzá a lokális nukleáris eredetű kibocsátás, melynek figyelmen kívül hagyásával alul becsülhetjük a nukleáris kibocsátásból eredő többletet. Ennek kiküszöbölésére lokális, regionális háttérminták vizsgálatának alkalmazása szükséges. HYSPLIT trajektóriamodellezéssel bemutattam, hogy mind a balesetet közvetlen követő időszakban és az egész vegetációs peridusban olyan meteorológiai helyzet (domináns szélirány) állt fenn, amely az Csendes Óceán felé sodorta a légtömegeket, amelvnek köszönhetően a sziget belseje felé feltehetőleg csak csekély mennyiségű radionuklid, és ezzel együtt <sup>14</sup>C juthatott a balesetből, így megvédve a szennyezés ezen irányba való terjedésétől a szigetet.

*Az 5000 évesnél öregebb faévgyűrű* mintákon végzett méréseimmel nem lehetett reprodukálni egy már korábban publikált hirtelen radiokarbon szint ugrási eseményt. A Wang és munkatársai (2017) által publikált adatok egy feltehetően kozmikus esemény (napkitörés, szupernóva robbanás) hatására bekövetkező hirtelen, légköri <sup>14</sup>C szint ugrást írtak le (Kr.e. 3372. és 3371. között). A leírt eseményt dendrokronológiailag datált észak-amerikai faévgyűrűmintákon végzett méréseimmel nem lehetett reprodukálni. A feltételezett esemény globális létezését cáfoló eredményeimet megerősítették ugyanabból a korból származó, európai faévgyűrű sorozaton folytatott <sup>14</sup>C AMS méréssorozattal is (ETHZ, Svájc). Az általunk végzett kutatás az első olyan cáfoló közlemény, amely egy feltételezett <sup>14</sup>C kiugrási esemény létezését vonja kétségbe. Nem állítható, hogy az esemény egyáltalán nem létezik valahol abban az időszakban, de arra hívtuk fel a figyelmet, hogy az eredetileg megadott időpillanatban globálisan érzékelhető esemény nem történt. Elképzelhető, hogy az eredeti publikációhoz használt faévgyűrűk korolása hibás lehetett, vagy esetleg a mintafeldolgozás nem volt megfelelő. Ez az eredményünk azért fontos, mert a hasonló mérési eredmények beépülhetnek a radiokarbon kalibrációs görbéjébe, és jelentős történelmi kutatások alapját képezik, így felülvizsgálatuk rendkívüli körültekintést igényel.

Az általam végzett mérésekkel és módszerfejlesztéssel sikerült olyan anyagok <sup>14</sup>C vizsgálatát végrehajtanom, amelyekre korábban hazánkban, vagy világszinten sem volt példa. Az alkalmazott mérési módszerek alkalmasak a környezettudományi vizsgálatok mellett az ipar számára is hasznos eredmények szolgáltatására. Nemcsak a légköri fosszilis CO<sub>2</sub> terhelés becslésére, hanem az üzemanyagok, vagy későbbiekben akár műanyagok, vegyszerek és élelmiszerek biokomponens-arányának pontos meghatározására is felhasználhatók.

### 6. Summary

As environmental monitoring samples, the organic materials of plants have a major role in climate, environment research and radioactive monitoring, as well as in interdisciplinary investigations. Tree rings and leaves have been shown to be very applicable for passive sampling of recent and past environment conditions. Based on the applications of these materials, we can gain analytical information on areas and time periods, that would be very expensive or almost impossible to obtain in another way. It is possible to collect samples where there is no electricity, where the sampling site is located far from urbanised areas, or when high temporal and spatial resolution on-line atmospheric sampling would be too expensive. These materials are suitable for isotope analytical investigations and for radiocarbon analysis, due to their high carbon content, therefore small amount of sample is enough for a high precision measurement. Furthermore, recent plant materials can be distinguished from fossil or <sup>14</sup>C free materials, based on their well measurable <sup>14</sup>C content. As naturally <sup>14</sup>C labelled materials, the biobased carbon content can be determined by  ${}^{14}C$  isotopic measurements in several type of materials such as fuels and plastics to determine the fossil and recent biological sources in these samples.

In my PhD dissertation, I have investigated such plant based organic materials and fuel mixtures, that are applicable for environmental monitoring or biocomponent analysis by radiocarbon measurement. I dealt with leaf and grass samples from two different geographical origins (Debrecen, Hungary and Bali, Indonesia), where I proposed to determine the fossil CO<sub>2</sub> load at different sampling sites. I investigated tree ring samples collected from Koriyama city, in the interior of Honshu Island, Japan in, to determine the effect of the Fukushima Nuclear Power Plant accident on the environmental <sup>14</sup>C levels. I also measured more than 5000 years old tree ring samples, to reproduce a suspected <sup>14</sup>C signal of an extra-terrestrial event. In addition to these studies, I measured the <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C ratio of numerous honey samples to investigate the suitability of this material for radiocarbon-based dating and environmental monitoring. In addition to all of this, I took part in the development and international comparison of radiocarbon-based biocomponent analysis of liquid fuel samples.

The annually-resolved tree rings, honey, leaf and grass samples, and raw and mixed liquid fuel samples were processed in the HEKAL AMS laboratory (Debrecen, Hungary). I used quite similar preparation methods for these materials, where I combusted both the solid and liquid samples with  $MnO_2$  reagent in vacuum sealed ampules. Then, I purified the generated  $CO_2$  gas and the samples were then graphitised and the  ${}^{14}C/{}^{12}C$  isotopic ratio was

measured by a MICADAS type accelerator mass spectrometer (AMS). Based on the results of the radiocarbon measurements of these samples, I drew several conclusions about the evolution and distribution of the environmental level of <sup>14</sup>C, about the incorporated carbon from soil into honey samples, and about the biocomponent content of liquid fuel samples also.

Based on the **investigation of leaf and grass samples**, I showed that busy crossroads and transport junctions, where the traffic can easily be congested, may behave as constant urban fossil CO<sub>2</sub> emission sources both in Debrecen, Hungary and Bali, Indonesia. My research showed that grass samples have about four times more fossil CO<sub>2</sub> load and they are more exposed to the traffic related fossil emission than tree leaves (at the same place), due to their closer location to emission sources, the exhaust of the cars. Compared to the urban background site, the fossil carbon load in the grass can reach 10 % near quite busy crossroads, while the highest fossil carbon load in tree leaf samples was maximum 5 %.

For the **measurements of liquid fuels samples**, I have presented results that show that the biocomponent ratio of fuel can be determined to within 1 % precision, which can be applicable to conform to current regulations. The results of the developed and applied method are completely independent from the chemical composition and properties of the raw materials and biobased additives. The method that I used is able to determine both the fossil and biogenic component ratio of fuel blends by AMS <sup>14</sup>C method, with quite low background (contamination). The results of the applied preparation and measurement method was compared with results from two other internationally recognized AMS laboratories (ETHZ, Zürich and CEDAD, Italy). The results were in good agreement, and all of the participating laboratories could determine the biocomponent ratio of the selected samples within 1 % precision.

For the **investigation of honey samples**, my results showed that acacia honey samples reflect the atmospheric  $CO_2 {}^{14}C/{}^{12}C$  ratio well, but rape, sunflower and forest honeys have random (positive and negative) offsets compared to the contemporary atmospheric  ${}^{14}C/{}^{12}C$  ratio. In some cases, this offset was even higher than 50 ‰ ( $\Delta^{14}C$ ), while the error of the applied high precision AMS measurement method is lower than 3 ‰. The appearance of guttation liquid and extrafloral nectaries has been described in the case of the above-mentioned plants in the literature. These plant liquids have been shown to be able to transport carbonaceous compounds from the soil and the bees collect them with preference instead of nectar during certain periods, such as in drought, to dilute the honey. Based on my results, the incorporation of these plant liquids into the honey might be significant, which makes those honey samples unsuitable for radiocarbon based dating of the collection year. As the formation of soil carbon content is a long and complex process, the  ${}^{14}C/{}^{12}C$  isotopic ratio of the soil is typically not in equilibrium with the atmosphere. That is why radiocarbon age of the soil depends on many (local) properties and varies from sampling site to sampling site too.

For the AMS <sup>14</sup>C measurement of recent tree ring samples from interior of Honshu island (Japan), I have shown that there was no significant atmospheric <sup>14</sup>C excess in the year of the Fukushima Nuclear Power Plant accident, at about 60 km distance from the power plant. Moreover, at this area of the island, the increasing trend of fossil component ratio is dominant. In 1990, the fossil component ratio was close to 0 %, but during the 2000's, this increased to 1 % at an investigated urban background site. During my research, I noted that although there was measurable excess in the tree rings in 2011 from earlier studies, but similar high <sup>14</sup>C levels were observed in tree ring samples before 2011 too. So, the possible accidental excess <sup>14</sup>C might be added on the top of already existing excess <sup>14</sup>C from the normal nuclear plant operation at these sites. My research also showed that, there is a constant fossil CO<sub>2</sub> load at these site, that can dilute the effect of nuclear power plant related <sup>14</sup>C emissions. If these facts are ignored, the nuclear emission related <sup>14</sup>C excess could be underestimated in this area. For this reason, parallel measurement of local background samples should be applied. By HYSPLIT trajectory modelling, I showed that during the immediate period of the accident and during the whole vegetation period, the meterorological situation (wind direction) spread the plume (<sup>14</sup>C and the other radionuclides) to the direction of the Pacific Ocean, so the central part of the island was protected.

By the measurements of more than 5000 years old tree ring, we could not reproduce a previously published rapid <sup>14</sup>C increase event. Wang et al. (2017) suggested a rapid, atmospheric  ${}^{14}C$  increase in tree ring samples in the year of 3372-3371 BCE, perhaps caused by a cosmic event (solar flare or supernova explosion). We were not able to reproduce the event by the  ${}^{14}C$ measurement of a dendrochronologically dated Northern American tree ring section. Our results were also supported by AMS <sup>14</sup>C measurements of European tree rings from the same time period, refuting the existence of the hypothetical global event at that time. Our publication is the first to refute a published global <sup>14</sup>C increase event. Based on our results, we can not state that the event is completely false around the specified time period, but we found that there was not a global <sup>14</sup>C increase at that time period. It is possible, that the dendrochronological dating of tree ring samples or the applied sample preparation used by the other authors were incorrect. Since similar tree ring <sup>14</sup>C results could have been incorporated into the global radiocarbon calibration curve, they would act as dating basis of important historical researches, so our review of those results was essential.

With the presented AMS <sup>14</sup>C method developments and measurements, I performed <sup>14</sup>C studies of materials that had never been performed before in

Hungary or internationally. The applied  ${}^{14}C$  based methods are also suitable for environmental science and industrial applications, both for atmospheric fossil CO<sub>2</sub> load investigations and studies of the biocomponent ratio in fuel. The developed methods may also be useful for the accurate determination of the biocomponent ratio in plastics, chemicals and food products as well.

## 7. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek Dr. Molnár Mihálynak a lehetőséget, a támogatást és rendkívüli segítségét, amellyel hozzájárult, tudományos szemléletem kialakításához, kutatómunkám elvégzéséhez és dolgozatom elkészítéséhez.

Köszönöm Dr. Major István vállalati szakértőmnek a rendkívüli segítséget, támogatást, amellyel hozzájárult szakmai fejlődésemhez és dolgozatom elkészítéséhez.

Köszönöm Prof. Dr. Timothy Jull szakmai támogatását, publikációim lektorálását, és sokéves tapasztalatának megosztását, amelyek jelentősen hozzájárultak tudományos, publikációs tevékenységemhez.

Köszönöm Dr. Palcsu Lászlónak az Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ (IKER) vezetőjének, hogy támogatta kutatómunkám.

Köszönöm a támogatást az Isotoptech Zrt. vezérigazgatójának, Veres Mihálynak, hogy nagymértékben hozzájárult kutatásomhoz, biztosította számomra a világszínvonalú kutatási infrastruktúrát.

Köszönöm Dr. Lisztes-Szabó Zsuzsának, Dr. Janovics Róbertnek, Dr. László Elemérnek, Dr. Haszpra Lászlónak, Dr. Buró Botondnak, Dr. Hubay Katalinnak, Bán Sándornak és Molnár Anitának a szakmai konzultációkat, amelyek nagymértékben segítették tudományos munkámat.

Köszönöm Dr. Baranyai Edinának és Sajtos Zsófinak, hogy a mézmintákat rendelkezésemre bocsátották. Köszönöm nekik a közös munkát, hasznos tanácsokat és segítséget.

Köszönöm Sándorné Mogyorósi Magdolnának a mindenkori segítséget és hasznos tanácsait, mintavételi és preparálási tapasztalatainak megosztását.

Köszönöm Barnucz Petra és Gajdos Zita szakdolgozóimnak, hogy szorgalmas munkájukkal segítségemre voltak a mintavételi és preparálási folyamatok során.

Köszönöm az ATOMKI Izotóp Klimatológiai és Környezetkutató Központ és az Isotoptech Zrt. Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium minden dolgozójának a támogatást és segítséget.

Szívből köszönöm feleségemnek, szüleimnek, családomnak és barátaimnak a kitartó támogatásukat, segítségüket és türelmüket. Nélkülük ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

Az Innovációs és Technológiai Minisztérium Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

A kutatást az Európai Unió és Magyarország támogatta az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásában a GINOP-2.3.2-15-2016-00009 azonosítószámú 'IKER' pályázatban.

## 9. Irodalomjegyzék

Alessio, M., Anselmi, S., Conforto, L., Improta, S., Manes, F., Manfra, L., 2002. Radiocarbon as a biomarker of urban pollution in leaves of evergreen species sampled in Rome and in rural areas (Lazio - Central Italy). Atmos. Environ. 36, 5405–5416. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00409-0

Arner, P., Bernard, S., Salehpour, M., Possnert, G., Liebl, J., Steier, P., Buchholz, B.A., Eriksson, M., Arner, E., Hauner, H., Skurk, T., Rydén, M., Frayn, K.N., Spalding, K.L., 2011. Dynamics of human adipose lipid turnover in health and metabolic disease. Nature 478, 110–113. https://doi.org/10.1038/nature10426

Arnold, J.R., Libby, W.F., 1949. Age determinations by radiocarbon content: Checks with samples of known age. Science (80-. ). 110, 678–680. https://doi.org/10.1126/science.110.2869.678

ASTM D6866, 2020. Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. ASTM Stand. West Conshohocken. https://doi.org/10.1520/D6866-20.may

ASTM D6866, 2012. Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. ASTM Stand. West Conshohocken 1–19. https://doi.org/10.1520/D6866-18.10.1520/D6866-20.2

Bai, F.-W., Yang, S., Ho, N.W.Y., 2019. Fuel Ethanol Production From Lignocellulosic Biomass, in: Comprehensive Biotechnology. Elsevier, pp. 49–65. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64046-8.00150-6

Baydoun, R., El Samad, O., Nsouli, B., Younes, G., 2015. Measurement of <sup>14</sup>C Content in Leaves near a Cement Factory in Mount Lebanon. Radiocarbon 57, 153–159. https://doi.org/10.2458/azu\_rc.57.18108

Becker-Heidmann, P., Andresen, O., Kalmar, D., Scharpenseel, H.W., Yaalon, D.H., 2002. Carbon dynamics in Vertisols as revealed by high-resolution sampling. Radiocarbon 44, 63–73. https://doi.org/10.1017/S0033822200064687

Bergmann, O., Liebl, J., Bernard, S., Alkass, K., Yeung, M.S.Y., Steier, P., Kutschera, W., Johnson, L., Landén, M., Druid, H., Spalding, K.L., Frisén, J., 2012. The Age of Olfactory Bulb Neurons in Humans. Neuron 74, 634–639. https://doi.org/10.1016/j.neuron.2012.03.030

Berhanu, T.A., Szidat, S., Brunner, D., Satar, E., Schanda, R., Nyfeler, P., Battaglia, M., Steinbacher, M., Hammer, S., Leuenberger, M., 2017. Estimation of the fossil fuel component in atmospheric CO<sub>2</sub> based on radiocarbon measurements at the Beromünster tall tower, Switzerland. Atmos. Chem. Phys. 17, 10753–10766. https://doi.org/10.5194/acp-17-10753-2017

Berner, R. a, 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. Nature 426, 323–326. https://doi.org/10.1038/nature02131

Bódizs, D., 2009. Atommagsugárzások méréstechnikái. Typotex Elektronikus Kiadó Kft.
Botías, C., David, A., Horwood, J., Abdul-Sada, A., Nicholls, E., Hill, E., Goulson, D., 2015. Neonicotinoid Residues in Wildflowers, a Potential Route of Chronic Exposure for Bees. Environ. Sci. Technol. 49, 12731–12740. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03459

Brehm, N., Bayliss, A., Christl, M., Synal, H.A., Adolphi, F., Beer, J., Kromer, B., Muscheler, R., Solanki, S.K., Usoskin, I., Bleicher, N., Bollhalder, S., Tyers, C., Wacker, L., 2021. Eleven-year solar cycles over the last millennium revealed by radiocarbon in tree rings. Nat. Geosci. 14, 10–15. https://doi.org/10.1038/s41561-020-00674-0

Bronić, I.K., Barešić, J., Horvatinčić, N., Sironić, A., 2017. Determination of biogenic component in liquid fuels by the <sup>14</sup>C direct LSC method by using quenching properties of modern liquids for calibration. Radiat. Phys. Chem. 137, 248–253. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.01.041

Büntgen, U., Wacker, L., Galván, J.D., Arnold, S., Arseneault, D., Baillie, M., Beer, J., Bernabei, M., Bleicher, N., Boswijk, G., Bräuning, A., Carrer, M., Ljungqvist, F.C., Cherubini, P., Christl, M., Christie, D.A., Clark, P.W., Cook, E.R., D'Arrigo, R., Davi, N., Eggertsson, Ó., Esper, J., Fowler, A.M., Gedalof, Z., Gennaretti, F., Grießinger, J., Grissino-Mayer, H., Grudd, H., Gunnarson, B.E., Hantemirov, R., Herzig, F., Hessl, A., Heussner, K.U., Jull, A.J.T., Kukarskih, V., Kirdyanov, A., Kolář, T., Krusic, P.J., Kyncl, T., Lara, A., LeQuesne, C., Linderholm, H.W., Loader, N.J., Luckman, B., Miyake, F., Myglan, V.S., Nicolussi, K., Oppenheimer, C., Palmer, J., Panyushkina, I., Pederson, N., Rybníček, M., Schweingruber, F.H., Seim, A., Sigl, M., Churakova (Sidorova), O., Speer, J.H., Synal, H.A., Tegel, W., Treydte, K., Villalba, R., Wiles, G., Wilson, R., Winship, L.J., Wunder, J., Yang, B., Young, G.H.F., 2018. Tree rings reveal globally coherent signature of cosmogenic radiocarbon events in 774 and 993 CE. Nat. Commun. 9, 1–7. https://doi.org/10.1038/s41467-018-06036-0

Burchuladze, A.A., Chudý, M., Eristavi, I. V, Pagava, S. V, Povinec, P., Šivo, A., Togonidze, G.I., 1989. Anthropogenic <sup>14</sup>C Variations in Atmospheric CO<sub>2</sub> and Wines. Radiocarbon 31, 771–776. https://doi.org/10.1017/S0033822200012388

Buzinny, M., Likhtarev, I., Los', I., Talerko, N., Tsigankov, N., 1997. <sup>14</sup>C Analysis of Annual Tree Rings from the Vicinity of the Chernobyl NPP. Radiocarbon 40, 373–379. https://doi.org/10.1017/S0033822200018257

Capano, M., Marzaioli, F., Sirignano, C., Altieri, S., Lubritto, C., D'Onofrio, A., Terrasi, F., 2010. <sup>14</sup>C AMS measurements in tree rings to estimate local fossil CO<sub>2</sub> in Bosco Fontana forest (Mantova, Italy). Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 268, 1113–1116. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.112

Carbone, M.S., Czimczik, C.I., Keenan, T.F., Murakami, P.F., Pederson, N., Schaberg, P.G., Xu, X., Richardson, A.D., 2013. Age , allocation and availability of nonstructural carbon in mature red maple trees 1145–1155.

Cercatillo, S., Friedrich, M., Kromer, B., Paleček, D., Talamo, S., 2021. Exploring different methods of cellulose extraction for <sup>14</sup>C dating. New J. Chem. 45, 8936–

8941. https://doi.org/10.1039/d1nj00290b

Chen, B., Xu, S., Cook, G.T., Freeman, S.P.H.T., Hou, X., Liu, C.Q., Naysmith, P., Yamaguchi, K., 2017. Local variance of atmospheric <sup>14</sup>C concentrations around Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant from 2010 to 2012. J. Radioanal. Nucl. Chem. 314, 1001–1007. https://doi.org/10.1007/s10967-017-5459-8

Cook, A.C., Hainsworth, L.J., Sorey, M.L., Evans, W.C., Southon, J.R., 2001. Radiocarbon studies of plant leaves and rings from mammoth mountain, CA: A long-term record of magmatic  $CO_2$  release. Chem. Geol. 177, 117–131. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00386-7

Cook, G.T., Dunbar, E., Tripney, B.G., Fabel, D., 2020. Using Carbon Isotopes to Fight the Rise in Fraudulent Whisky. Radiocarbon 62, 51–62. https://doi.org/10.1017/RDC.2019.153

Cook, G.T., van der Plicht, J., 2014. The Conventional Method of Radiocarbon Dating☆, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.09414-8

Coplen, T.B., 1994. Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances (Technical Report). Pure Appl. Chem. 66, 273–276. https://doi.org/10.1351/pac199466020273

Corbineau, R., Reyerson, P.E., Alexandre, A., Santos, G.M., 2013. Towards producing pure phytolith concentrates from plants that are suitable for carbon isotopic analysis. Rev. Palaeobot. Palynol. 197, 179–185. https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2013.06.001

Csongor, E., Hertelendi, E., 1986. Low-level counting facility for <sup>14</sup>C dating. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 17, 493–497. https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90195-3

Culp, R., Cherkinsky, A., Ravi Prasad, G. V., 2014. Comparison of radiocarbon techniques for the assessment of biobase content in fuels. Appl. Radiat. Isot. 93, 106–109. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.01.007

Damon, P.E., 1968. Radiocarbon and Climate, in: Causes of Climatic Change. American Meteorological Society, Boston, MA, pp. 151–154. https://doi.org/10.1007/978-1-935704-38-6\_18

De La Torre, H.A.M., Ormsby, K.M., Fuller, B.T., Santos, G.M., 2014. <sup>14</sup>C Measurements Elucidate Isotopic Differences between Nails and Hair in Modern Humans . Radiocarbon 56, 53–65. https://doi.org/10.2458/56.17503

Delli Santi, M.G., Bartalini, S., Cancio, P., Galli, I., Giusfredi, G., Haraldsson, C., Mazzotti, D., Pesonen, A., De Natale, P., 2021. Biogenic Fraction Determination in Fuel Blends by Laser-Based <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> Detection . Adv. Photonics Res. 2, 2000069. https://doi.org/10.1002/adpr.202000069

Deng, J., Guo, H., Zhang, H., Zhu, J., Wang, X., Fu, P., 2020. Source apportionment of black carbon aerosols from light absorption observation and source-oriented modeling: An implication in a coastal city in China. Atmos. Chem. Phys. 20, 14419–14435. https://doi.org/10.5194/acp-20-14419-2020

Dias, C.M., Stenström, K., Leao, I.L.B., Santos, R.V., Nícoli, I.G., Skog, G., Ekström, P., Correa, R. da S., 2009. <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dispersion around two PWR nuclear power plants in Brazil. J. Environ. Radioact. 100, 574–580. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.03.022

Dijs, I.J., van der Windt, E., Kaihola, L., van der Borg, K., 2006. Quantitative determination by <sup>14</sup>C analysis of the biological component in fuels. Radiocarbon 48, 315–323. https://doi.org/10.1017/S0033822200038777

Draxler, R.R., 1998. An Overview of the HYSPLIT \_ 4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition. Aust. Meteorol. Mag. 47, 295–308.

Druffel, E.M., Mok, H.Y.I., 1983. Time History of Human Gallstones: Application of the Post-Bomb Radiocarbon Signal. Radiocarbon 25, 629–636. https://doi.org/10.1017/S0033822200005944

Dusek, U., Hitzenberger, R., Kasper-Giebl, A., Kistler, M., Meijer, H.A.J., Szidat, S., Wacker, L., Holzinger, R., Röckmann, T., 2017. Sources and formation mechanisms of carbonaceous aerosol at a regional background site in the Netherlands: Insights from a year-long radiocarbon study. Atmos. Chem. Phys. 17, 3233–3251. https://doi.org/10.5194/acp-17-3233-2017

Eastoe, C.J., Tucek, C.S., Touchan, R., 2019.  $\Delta^{14}$ C and  $\delta^{13}$ C in Annual Tree-Ring Samples from Sequoiadendron Giganteum, AD 998-1510: Solar Cycles and Climate. Radiocarbon 61, 661–680. https://doi.org/10.1017/RDC.2019.27

Ežerinskis, Z., Sapolaité, J., Pabedinskas, A., Juodis, L., Garbaras, A., Maceika, E., Druteikiené, R., Lukauskas, D., Remeikis, V., 2018. Annual variations of <sup>14</sup>C concentration in the tree rings in the vicinity of Ignalina Nuclear Power Plant. Radiocarbon 60, 1227–1236. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.44

Fahrni, S.M., Wacker, L., Synal, H.A., Szidat, S., 2013. Improving a gas ion source for <sup>14</sup>C AMS. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 294, 320–327. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.03.037

Falso, M.J.S., Buchholz, B.A., 2013. Bomb pulse biology. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 294, 666–670. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.08.045

Fatima, M., Hausmaninger, T., Tomberg, T., Karhu, J., Vainio, M., Hieta, T., Genoud, G., 2021. Radiocarbon dioxide detection using cantilever-enhanced photoacoustic spectroscopy. Opt. Lett. 46, 2083. https://doi.org/10.1364/ol.420199

Fernandes, R., Rinne, C., Nadeau, M., Grootes, P., Fernandes, R., Rinne, C., Nadeau, M., Grootes, P., 2016. Towards the use of radiocarbon as a dietary proxy : Establishing a first wide-ranging radiocarbon reservoir effects baseline for Germany Towards the use of radiocarbon as a dietary proxy : Establishing a first wide-ranging radiocarbon reservoir effects ba 4103.

https://doi.org/10.1179/1749631414Y.000000034

Flores, J.A., Solís, C., Huerta, A., Ortiz, M.E., Rodríguez-Ceja, M.G., Villanueva, J., Chávez, E., 2017. Historic binnacle of <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C concentration in Mexico City. Phys. Procedia 90, 2–9. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.09.007

Fogtmann-Schulz, A., Østbø, S.M., Nielsen, S.G.B., Olsen, J., Karoff, C., Knudsen, M.F., 2017. Cosmic ray event in 994 C.E. recorded in radiocarbon from Danish oak. Geophys. Res. Lett. 44, 8621–8628. https://doi.org/10.1002/2017GL074208

Free, J.B., 1964. The behaviour of honeybees on sunflowers (Helianthus Annuus L.). J. Appl. Ecol. 1, 19–27. https://doi.org/10.15389/agrobiology.2018.5.969rus

Freeman, S.P.H.T., Shanks, R.P., Donzel, X., Gaubert, G., 2015. Radiocarbon positive-ion mass spectrometry. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 361, 229–232. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.034

Genoud, G., Lehmuskoski, J., Bell, S., Palonen, V., Oinonen, M., Koskinen-Soivi, M.-L., Reinikainen, M., 2019. Laser Spectroscopy for Monitoring of Radiocarbon in Atmospheric Samples. Anal. Chem. 91, 12315–12320. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02496

Genoud, G., Vainio, M., Phillips, H., Dean, J., Merimaa, M., 2015. Radiocarbon Dioxide detection based on Cavity Ring-Down Spectroscopy and a Quantum Cascade Laser. https://doi.org/10.1364/OL.40.001342

Georgiadou, E., Stenström, K., 2010. Bomb-pulse dating of human material: modeling the influence of diet. Radiocarbon 52, 800–807.

Geyh, M.A., 2001. Bomb radiocarbon dating of animal tissues and hair. Radiocarbon 43, 723–730. https://doi.org/10.1017/s0033822200041382

Girolami, V., Mazzon, L., Squartini, A., Mori, N., Marzaro, M., Di bernardo, A., Greatti, M., Giorio, C., Tapparo, A., 2009. Translocation of Neonicotinoid Insecticides From Coated Seeds to Seedling Guttation Drops: A Novel Way of Intoxication for Bees. J. Econ. Entomol. 102, 1808–1815. https://doi.org/10.1603/029.102.0511

Glasius, M., Hansen, A.M.K., Claeys, M., Henzing, J.S., Jedynska, A.D., Kasper-Giebl, A., Kistler, M., Kristensen, K., Martinsson, J., Maenhaut, W., Nøjgaard, J.K., Spindler, G., Stenström, K.E., Swietlicki, E., Szidat, S., Simpson, D., Yttri, K.E., 2018. Composition and sources of carbonaceous aerosols in Northern Europe during winter. Atmos. Environ. 173, 127–141.

https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.005

Graven, H., Allison, C.E., Etheridge, D.M., Hammer, S., Keeling, R.F., Levin, I., Meijer, H.A.J., Rubino, M., Tans, P.P., Trudinger, C.M., Vaughn, B.H., White, J.W.C., 2017. Compiled records of carbon isotopes in atmospheric CO<sub>2</sub> for historical simulations in CMIP6. Geosci. Model Dev. 10, 4405–4417. https://doi.org/10.5194/gmd-10-4405-2017

Güttler, D., Adolphi, F., Beer, J., Bleicher, N., Boswijk, G., Christl, M., Hogg, A., Palmer, J., Vockenhuber, C., Wacker, L., Wunder, J., 2015. Rapid increase in cosmogenic <sup>14</sup>C in AD 775 measured in New Zealand kauri trees indicates short-lived increase in <sup>14</sup>C production spanning both hemispheres. Earth Planet. Sci. Lett. 411, 290–297. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.11.048

Hajdas, I., Ascough, P., Garnett, M.H., Fallon, S.J., Pearson, C.L., Quarta, G.,

Spalding, K.L., Yamaguchi, H., Yoneda, M., 2021. Radiocarbon dating. Nat. Rev. Methods Prim. 1, 62. https://doi.org/10.1038/s43586-021-00058-7

Hammer, S., Levin, I., 2017. Monthly mean atmospheric  $\Delta^{14}CO_2$  at Jungfraujoch and Schauinsland from 1986 to 2016 [WWW Document]. doi10.11588/data/10100, heiDATA, V2. https://doi.org/10.11588/data/10100

Harkness, D.D., Walton, A., 1972. Further Investigations of the Transfer of Bomb <sup>14</sup>C to Man. Nature 240, 302–303. https://doi.org/10.1038/240302a0

Haverly, M.R., Fenwick, S.R., Patterson, F.P.K., Slade, D.A., 2019. Biobased carbon content quantification through AMS radiocarbon analysis of liquid fuels. Fuel 237, 1108–1111. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.081

Heal, M.R., Naysmith, P., Cook, G.T., Xu, S., Duran, T.R., Harrison, R.M., 2011. Application of <sup>14</sup>C analyses to source apportionment of carbonaceous PM2.5 in the UK. Atmos. Environ. 45, 2341–2348.

https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.029

Hertelendi, E., Csongor, É., 1982a. Athropogenic <sup>14</sup>C excess in the troposphere between 1951 and 1978 measured in tree rings. Radiochem. Radioanal. Lett. 56, 103–106.

Hertelendi, E., Csongor, É., 1982b. Anthropogenic <sup>14</sup>C excess in the troposphere between 1951 and 1978 measued in tree rings 1. Radiochem. Radioanal. Lett. 56, 103–110.

Hertelendi, E., Uchrin, G., Ormai, P., 1989. <sup>14</sup>C Release in various chemical forms with gaseous effluents from the Paks Nuclear Power Plant. Radiocarbon 31, 754–761.

Hirose, K., 2016. Fukushima Daiichi Nuclear Plant accident: Atmospheric and oceanic impacts over the five years. J. Environ. Radioact. 157, 113–130. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.01.011

Holmgren, J., Gosling, C., Marinangeli, R., Makrek, T., Faraci, G., Perego, C., 2007. New developments in renewable fuels offer more choices. Hydrocarb. Process. 86, 67–72.

Hou, Y., Zhou, W., Cheng, P., Xiong, X., Du, H., Niu, Z., Yu, X., Fu, Y., Lu, X., 2020. <sup>14</sup>C-AMS measurements in modern tree rings to trace local fossil fuel-derived CO<sub>2</sub> in the greater Xi'an area, China. Sci. Total Environ. 715, 136669. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136669

Hsueh, D.Y., Krakauer, N.Y., Randerson, J.T., Xu, X., Trumbore, S.E., Southon, J.R., 2007. Regional patterns of radiocarbon and fossil fuel-derived CO<sub>2</sub> in surface air across North America. Geophys. Res. Lett. 34, 6–11. https://doi.org/10.1029/2006GL027032

Hua, Q., Barbetti, M., Rakowski, A.Z., 2013. Atmospheric Radiocarbon for the Period 1950–2010. Radiocarbon 55, 2059–2072. https://doi.org/10.2458/azu\_js\_rc.v55i2.16177

Hua, Q., Barbetti, M., Zoppi, U., Chapman, D.M., Thomson, B., 2003. Bomb radiocarbon in tree rings from Northern New South Wales, Australia: Implications

for dendrochronology, atmospheric transport, and air-sea exchange of  $CO_2$ . Radiocarbon 45, 431–447.

Hua, Q., Turnbull, J.C., Santos, G.M., Rakowski, A.Z., Ancapichún, S., De Pol-Holz, R., Hammer, S., Lehman, S.J., Levin, I., Miller, J.B., Palmer, J.G., Turney, C.S.M., 2021. Atomospheric radiocarbon for the period 1950-2019. Radiocarbon 00, 1–23. https://doi.org/10.1017/RDC.2021.95

ISO 16620-2:2019, 2019. Plastics — Biobased content — Part 2: Determination of biobased carbon content.

Janovics, R., Futó, I., Molnár, M., 2018. Sealed tube combustion method with MnO2 for AMS <sup>14</sup>C Measurement. Radiocarbon 60, 1347–1355. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.110

Janovics, R., Kelemen, D.I., Kern, Z., Kapitány, S., Veres, M., Jull, A.J.T., Molnár, M., 2016. Radiocarbon signal of a low and intermediate level radioactive waste disposal facility in nearby trees. J. Environ. Radioact. 153, 10–14. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.10.008

Janovics, R., Kern, Z., Güttler, D., Wacker, L., Barnabas, I., Molnár, M., 2013. Radiocarbon impact on a nearby tree of a light-water vver-type nuclear power plant, paks, hungary. Radiocarbon 55, 826–832.

Jull, A.J.T., Panyushkina, I.P., Lange, T.E., Kukarskih, V. V., Myglan, V.S., Clark, K.J., Salzer, M.W., Burr, G.S., Leavitt, S.W., 2014. Excursions in the <sup>14</sup>C record at A.D. 774-775 in tree rings from Russia and America. Geophys. Res. Lett. 41, 3004–3010. https://doi.org/10.1002/2014GL059874

Jull, A.J.T., Panyushkina, I.P., Molnár, M., Varga, T., Wacker, L., Brehm, N., Laszló, E., Baisan, C., Salzer, M.W., Tegel, W., 2021. Rapid <sup>14</sup>C excursion at 3372-3371 BCE not observed at two different locations. Nat. Commun. 12, 712. https://doi.org/10.1038/s41467-020-20695-y

Kaizer, J., Obuch, J., Kontul', I., Šivo, A., Richtáriková, M., Čech, P., Povinec, P.P., 2018. Methods of Radiocarbon Determination in Wine and Bone Samples by Gas Proportional Counting Technique. Radiocarbon 60, 1139–1149. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.20

Karlen, I., Olsson, I., Kallberg, P., Kilicci, S., 1968. Absolute determination of the activity of two <sup>14</sup>C dating standards. Ark. Geofys. 4, 465–471.

Keeling, C.D., 1979. The Suess effect: <sup>13</sup>Carbon-<sup>14</sup>Carbon interrelations. Environ. Int. 2, 229–300. https://doi.org/10.1016/0160-4120(79)90005-9

Kinoshita, N., Sueki, K., Sasa, K., Kitagawa, J., Ikarashi, S., Nishimura, T., Wong, Y.-S., Satou, Y., Handa, K., Takahashi, T., Sato, M., Yamagata, T., 2011. Assessment of individual radionuclide distributions from the Fukushima nuclear accident covering central-east Japan. Proc. Natl. Acad. Sci. 108, 19526–19529. https://doi.org/10.1073/pnas.1111724108

Kontuľ, I., Kaizer, J., Ješkovský, M., Steier, P., Povinec, P.P., 2020a. Radiocarbon analysis of carbonaceous aerosols in Bratislava, Slovakia. J. Environ. Radioact. 218. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106221 Kontul', I., Svetlik, I., Povinec, P.P., Brabcová, K.P., Molnár, M., 2020b. Radiocarbon in tree rings from a clean air region in Slovakia. J. Environ. Radioact. 218. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106237

Kontul', I., Svetlik, I., Povinec, P.P., Brabcová, K.P., Molnár, M., 2020c. Radiocarbon in tree rings from a clean air region in Slovakia. J. Environ. Radioact. 218. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106237

Kudsk, S.G.K., Olsen, J., Hodgins, G.W.L., Molnár, M., Lange, T.E., Nordby, J.A., Jull, A.J.T., Varga, T., Karoff, C., Knudsen, M.F., 2021. An intercomparison project on <sup>14</sup>C from single-year tree rings. Radiocarbon 63(5), 1445–52. https://doi.org/10.1017/RDC.2021.75

Kudsk, S.G.K., Olsen, J., Nielsen, L.N., Fogtmann-Schulz, A., Knudsen, M.F., Karoff, C., 2018. What Is the Carbon Origin of Early-Wood? Radiocarbon 60, 1457–1464. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.97

Kuitems, M., Wallace, B.L., Lindsay, C., Scifo, A., Doeve, P., Jenkins, K., Lindauer, S., Erdil, P., Ledger, P.M., Forbes, V., Vermeeren, C., Friedrich, R., Dee, M.W., 2022. Evidence for European presence in the Americas in ad 1021. Nature 601, 388–391. https://doi.org/10.1038/s41586-021-03972-8

Kutschera, W., 2019. The Half-Life of <sup>14</sup>C—Why Is It So Long? . Radiocarbon 61, 1135–1142. https://doi.org/10.1017/rdc.2019.26

Kutschera, W., 2016. Accelerator mass spectrometry: state of the art and perspectives. Adv. Phys. X 1, 570–595. https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1224603

Kutschera, W., 2013. Applications of accelerator mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. 349–350, 203–218. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.05.023

Kutschera, W., 1983. Accelerator Mass Spectrometry: From Nuclear Physics to Dating. Radiocarbon 25, 677–691. https://doi.org/10.1017/S0033822200006020

Lal, D., Suess, H.E., 1958. The Radioactivity of the Atmosphere and Hydrosphere. Annu. Rev. Nucl. Sci. 8, 243–256.

https://doi.org/10.1146/annurev.ns.08.120158.001331

Larsen, T., Yokoyama, Y., Fernandes, R., 2018. Radiocarbon in ecology: Insights and perspectives from aquatic and terrestrial studies. Methods Ecol. Evol. 9, 181–190. https://doi.org/10.1111/2041-210X.12851

Lawson, T., Emmerson, R., Battle, M., Pullin, J., Wall, S., Hofmann, T.A., 2022. Carbon fixation, in: Photosynthesis in Action. Elsevier, pp. 31–58. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823781-6.00008-3

Levchenko, V.A., Williams, A.A., 2016. Time history of a human kidney stone determined by bomb-pulse dating. Radiocarbon 58, 437–441. https://doi.org/10.1017/RDC.2015.12

Levin, I., Hesshaimer, V., 2000. Radiocarbon - A unique tracer of global carbon cycle dynamics. Radiocarbon 42, 69–80. https://doi.org/10.1017/S0033822200053066 Levin, I., Kromer, B., 2004. The tropospheric <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> level in mid-latitudes of the Northern Hemisphere (1959-2003). Radiocarbon 46, 1261–1272.

Levin, I., Kromer, B., Hammer, S., 2013. Atmospheric  $\Delta^{14}CO_2$  trend in Western European background air from 2000 to 2012. Tellus, Ser. B Chem. Phys. Meteorol. 65. https://doi.org/10.3402/tellusb.v65i0.20092

Levin, I., Kromer, B., Schmidt, M., Sartorius, H., 2003. A novel approach for independent budgeting of fossil fuel  $CO_2$  over Europe by  $^{14}CO_2$  observations. Geophys. Res. Lett. 30, 1–5. https://doi.org/10.1029/2003GL018477

Lewicki, J.L., Hilley, G.E., Shelly, D.R., King, J.C., McGeehin, J.P., Mangan, M., Evans, W.C., 2014. Crustal migration of CO<sub>2</sub>-rich magmatic fluids recorded by treering radiocarbon and seismicity at Mammoth Mountain, CA, USA. Earth Planet. Sci. Lett. 390, 52–58. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.12.035

Libby, W.F., Berger, R., Mead, J.F., Alexander, G. V., Ross, J.F., 1964. Replacement rates for human tissue from atmospheric radiocarbon. Science (80-.). 146, 1170–1172. https://doi.org/10.1126/science.146.3648.1170

Lim, S., Lee, M., Czimczik, C.I., Joo, T., Holden, S., Mouteva, G., Santos, G.M., Xu, X., Walker, J., Kim, Saewung, Kim, H.S., Kim, Soyoung, Lee, S., 2019. Source signatures from combined isotopic analyses of PM2.5 carbonaceous and nitrogen aerosols at the peri-urban Taehwa Research Forest, South Korea in summer and fall. Sci. Total Environ. 655, 1505–1514. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.157

Linick, T.W., Damon, P.E., Donahue, D.J., Jull, A.J.T., 1989. Accelerator mass spectrometry: The new revolution in radiocarbon dating. Quat. Int. 1, 1–6. https://doi.org/10.1016/1040-6182(89)90004-9

Magnusson, Å., 2007. <sup>14</sup>C Produced by Nuclear Power Reactors – Generation and Characterization of Gaseous , Liquid and Solid Waste. Lund University.

Major, I., Furu, E., Varga, T., Horváth, A., Futó, I., Gyökös, B., Somodi, G., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A.J.T., Kertész, Z., Molnár, M., 2021. Source identification of PM2.5 carbonaceous aerosol using combined carbon fraction, radiocarbon and stable carbon isotope analyses in Debrecen, Hungary. Sci. Total Environ. 782. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146520

Major, I., Haszpra, L., Rinyu, L., Futó, I., Bihari, Á., Hammer, S., Jull, A.J.T., Molnár, M., 2018. Temporal Variation of Atmospheric Fossil and Modern CO<sub>2</sub> Excess at a Central European Rural Tower Station between 2008 and 2014. Radiocarbon 60, 1285–1299. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.79

Major, I., Molnár, M., Futó, I., Gergely, V., Bán, S., Machon, A., Salma, I., Varga, T., 2022. Detailed Carbon Isotope Study of PM2.5 Aerosols at Urban Background, Suburban Background and Regional Background Sites in Hungary. Atmosphere (Basel). 13, 716. https://doi.org/10.3390/atmos13050716

Martin, G.J., Thibault, J.-N., 1995. Spatial and Temporal Dependence of the 13 C and <sup>14</sup>C Isotopes of Wine Ethanols. Radiocarbon 37, 943–954. https://doi.org/10.1017/S0033822200015010

Mathur, V., Wagenaar, R., Caissard, J.-C., Reddy, A.S., Vet, L.E.M., Cortesero, A.-

M., van Dam, N.-M., 2013. A novel indirect defence in Brassicaceae: Structure and function of extrafloral nectaries in Brassica juncea. Plant. Cell Environ. 36, 528–541. https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2012.02593.x

Mekhaldi, F., Muscheler, R., Adolphi, F., Aldahan, A., Beer, J., McConnell, J.R., Possnert, G., Sigl, M., Svensson, A., Synal, H.A., Welten, K.C., Woodruff, T.E., 2015. Multiradionuclide evidence for the solar origin of the cosmic-ray events of 774/5 and 993/4. Nat. Commun. 6, 1–8. https://doi.org/10.1038/ncomms9611

Miyake, F., Horiuchi, K., Motizuki, Y., Nakai, Y., Takahashi, K., Masuda, K., Motoyama, H., Matsuzaki, H., 2019. 10Be Signature of the Cosmic Ray Event in the 10th Century CE in Both Hemispheres, as Confirmed by Quasi-Annual 10Be Data From the Antarctic Dome Fuji Ice Core. Geophys. Res. Lett. 46, 11–18. https://doi.org/10.1029/2018GL080475

Miyake, F., Masuda, K., Nakamura, T., 2013. Another rapid event in the carbon-14 content of tree rings. Nat. Commun. 4, 1–6. https://doi.org/10.1038/ncomms2783

Miyake, F., Nagaya, K., Masuda, K., Nakamura, T., 2012. A signature of cosmic-ray increase in ad 774–775 from tree rings in Japan. Nature 486, 240–242. https://doi.org/10.1038/nature11123

Miyake, F., Panyushkina, I.P., Jull, A.J.T., Adolphi, F., Brehm, N., Helama, S., Kanzawa, K., Moriya, T., Muscheler, R., Nicolussi, K., Oinonen, M., Salzer, M., Takeyama, M., Tokanai, F., Wacker, L., 2021. A Single-Year Cosmic Ray Event at 5410 BCE Registered in <sup>14</sup>C of Tree Rings. Geophys. Res. Lett. 48. https://doi.org/10.1029/2021GL093419

Miyake, F., Suzuki, A., Masuda, K., Horiuchi, K., Motoyama, H., Matsuzaki, H., Motizuki, Y., Takahashi, K., Nakai, Y., 2015. Cosmic ray event of A.D. 774-775 shown in quasi-annual 10 Be data from the Antarctic Dome Fuji ice core. Geophys. Res. Lett. 42, 84–89. https://doi.org/10.1002/2014GL062218

Molnár, M, Bujtás, T., Svingor, É., Futó, I., Světlík, I., 2007. Monitoring of Atmospheric Excess <sup>14</sup>C Around Paks Nuclear Power Plant, Hungary. Radiocarbon 49, 1031–1043. https://doi.org/10.1017/S0033822200042892

Molnár, M., Bujtás, T., Svingor, É., Futó, I., Svïtlík, I., 2007. Monitoring of atmospheric excess <sup>14</sup>C around Paks nuclear power plant, Hungary. Radiocarbon 49, 1031–1043. https://doi.org/10.1017/S0033822200042892

Molnár, M., Haszpra, L., Svingor, É., Major, I., Svetlik, I., 2010a. Atmospheric fossil fuel CO<sub>2</sub> measurement using a field unit in a central European city during the winter of 2008/09. Radiocarbon2 52, 835–845.

Molnár, M., Major, I., Haszpra, L., Světlík, I., Svingor, É., Veres, M., 2010b. Fossil fuel CO<sub>2</sub> estimation by atmospheric <sup>14</sup>C measurement and CO<sub>2</sub> mixing ratios in the city of Debrecen, Hungary. J. Radioanal. Nucl. Chem. 286, 471–476. https://doi.org/10.1007/s10967-010-0791-2

Molnár, M., Rinyu, L., Veres, Mi., Seiler, M., Wacker, L., Synal, H.A., 2013. EnvironMICADAS : a mini <sup>14</sup>C AMS with enhanced gas ion source. Radiocarbon 55, 338–344. https://doi.org/10.2458/azu\_js\_rc.55.16331 Mörtl, M., Darvas, B., Vehovszky, Á., Győri, J., Székács, A., 2019a. Contamination of the guttation liquid of two common weeds with neonicotinoids from coated maize seeds planted in close proximity. Sci. Total Environ. 649, 1137–1143. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.271

Mörtl, M., Darvas, B., Vehovszky, Á., Győri, J., Székács, A., 2019b. Contamination of the guttation liquid of two common weeds with neonicotinoids from coated maize seeds planted in close proximity. Sci. Total Environ. 649, 1137–1143. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.271

Mughabghab, S., Garber, D., 1981. Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-509701-7.X5001-9

Muhr, J., Messier, C., Delagrange, S., Trumbore, S., Xu, X., Hartmann, H., 2015. Rapid report How fresh is maple syrup? Sugar maple trees mobilize carbon stored several years previously during early springtime sap-ascent.

Muraki, Y., Masuda, K., Arslanovz, K.A., Toyoizumi, H., Kato, M., Naruse, Y., Murata, T., Nishiyama, T., 2001. Measurement of Radiocarbon Content in Leaves From Some. Radiocarbon 43, 695–701.

Ndeye, M., Sène, M., Diop, D., Saliège, J.F., 2017. Anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Dakar (Senegal) Urban Area Deduced from <sup>14</sup>C Concentration in Tree Leaves. Radiocarbon 59, 1009–1019. https://doi.org/10.1017/RDC.2017.48

Němec, M., Wacker, L., Hajdas, I., Gäggeler, H., 2010. Alternative methods for cellulose preparation for ams measurement. Radiocarbon 52, 1358–1370. https://doi.org/10.1017/S0033822200046440

Nepi, M., 2007. Nectary structure and ultrastructure, in: Nectaries and Nectar. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 129–166. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5937-7\_3

Nicolson, S.W., 2009. Water homeostasis in bees, with the emphasis on sociality. J. Exp. Biol. 212, 429–434. https://doi.org/10.1242/jeb.022343

Niu, Z., Feng, X., Zhou, W., Wang, P., Liu, Y., Lu, X., Du, H., Fu, Y., Li, M., Mei, R., Li, Q., Cai, Q., 2021. Tree-ring  $\Delta^{14}$ C time series from 1948 to 2018 at a regional background site, China: Influences of atmospheric nuclear weapons tests and fossil fuel emissions. Atmos. Environ. 246, 118156.

https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118156

Norton, G.A., Cline, A.M., Thompson, G.C., 2012. Use of radiocarbon analyses for determining levels of biodiesel in fuel blends - Comparison with ASTM Method D7371 for FAME. Fuel 96, 284–290. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.026

Nydal, R., Lövseth, K., Syrstad, O., 1971. Bomb  $^{14}$ C in the human population [20]. Nature 232, 418–421. https://doi.org/10.1038/232418a0

O'Hare, P., Mekhaldi, F., Adolphi, F., Raisbeck, G., Aldahan, A., Anderberg, E., Beer, J., Christl, M., Fahrni, S., Synal, H.A., Park, J., Possnert, G., Southon, J., Bard, E., Muscheler, R., 2019. Multiradionuclide evidence for an extreme solar proton event around 2,610 B.P. (~660 BC). Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 116, 5961–5966. https://doi.org/10.1073/pnas.1815725116

Oinonen, M., Hakanpää-Laitinen, H., Hämäläinen, K., Kaskela, A., Jungner, H., 2010. Biofuel proportions in fuels by AMS radiocarbon method. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 268, 1117–1119. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.113

Pabedinskas, A., Maceika, E., Šapolaitė, J., Ežerinskis, Ž., Juodis, L., Butkus, L., Bučinskas, L., Remeikis, V., 2019. Assessment of the Contamination by <sup>14</sup>C Airborne Releases in the Vicinity of the Ignalina Nuclear Power Plant. Radiocarbon 61, 1185–1197. https://doi.org/10.1017/RDC.2019.77

Paleari, C.I., Mekhaldi, F., Adolphi, F., Christl, M., Vockenhuber, C., Gautschi, P., Beer, J., Brehm, N., Erhardt, T., Synal, H.A., Wacker, L., Wilhelms, F., Muscheler, R., 2022. Cosmogenic radionuclides reveal an extreme solar particle storm near a solar minimum 9125 years BP. Nat. Commun. 13. https://doi.org/10.1038/s41467-021-27891-4

Palstra, S.W.L., Karstens, U., Streurman, H.J., Meijer, H.A.J., 2008. Wine ethanol <sup>14</sup>C as a tracer for fossil fuel CO<sub>2</sub> emissions in Europe: Measurements and model comparison. J. Geophys. Res. Atmos. 113, 1–14. https://doi.org/10.1029/2008JD010282

Park, J., Southon, J., Fahrni, S., Creasman, P.P., Mewaldt, R., 2017. Relationship between solar activity and  $\Delta^{14}$ C peaks in AD 775, AD 994, and 660 BC. Radiocarbon 59, 1147–1156. https://doi.org/10.1017/RDC.2017.59

Pataki, D.E., Randerson, J.T., Wang, W., Herzenach, M., Grulke, N.E., 2010. The Carbon Isotope Composition of Plants and Soils as Biomarkers of Pollution, in: Isoscapes. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 407–423. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3354-3\_19

Pearson, C., Salzer, M., Wacker, L., Brewer, P., Sookdeo, A., Kuniholm, P., 2020. Securing timelines in the ancient Mediterranean using multiproxy annual tree-ring data. Proc. Natl. Acad. Sci. 117, 8410–8415. https://doi.org/10.1073/pnas.1917445117

Philippsen, B., 2013. The freshwater reservoir effect in radiocarbon dating. Herit. Sci. 1, 24. https://doi.org/10.1186/2050-7445-1-24

Pita-Calvo, C., Vázquez, M., 2017. Differences between honeydew and blossom honeys: A review. Trends Food Sci. Technol. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.11.015

Povinec, P.P., Kontul', I., Lee, S.-H., Sýkora, I., Kaizer, J., Richtáriková, M., 2020. Radiocarbon and 137Cs dating of wines. J. Environ. Radioact. 217, 106205. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106205

Quarta, G., D'Elia, M., Braione, E., Calcagnile, L., 2019. Radiocarbon dating of ivory: Potentialities and limitations in forensics. Forensic Sci. Int. 299, 114–118. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.03.042

Quarta, G., Molnár, M., Hajdas, I., Calcagnile, L., Major, I., Jull, A.J.T., 2021. <sup>14</sup>C Intercomparison excercise on bones and ivory samples: implications for forensics. Radiocarbon 63, 533–544. https://doi.org/10.1017/RDC.2020.142

Rafter, T., 1955. <sup>14</sup>C variations in nature and the effect on radiocarbon dating. New Zeal. J. Sci. Technol. B37, 363–370.

Rakowski, A.Z., 2011. Radiocarbon method in monitoring of fossil fuel emission. Geochronometria 38, 314–324. https://doi.org/10.2478/s13386-011-0044-3

Rakowski, A.Z., Kraępiec, M., Huels, M., Pawlyta, J., Boudin, M., 2018. Increase in radiocarbon concentration in tree rings from Kujawy village (Se Poland) Around Ad 993-994. Radiocarbon 60, 1249–1258. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.74

Rakowski, A.Z., Krąpiec, M., Huels, M., Pawlyta, J., Dreves, A., Meadows, J., 2015. Increase of radiocarbon concentration in tree rings from Kujawy (SE Poland) around AD 774-775. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 361, 564–568. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.03.035

Rakowski, A.Z., Nakamura, T., Pazdur, A., 2008. Variations of anthropogenic CO<sub>2</sub> in urban area deduced by radiocarbon concentration in modern tree rings. J. Environ. Radioact. 99, 1558–1565. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.12.007

Rakowski, A.Z., Nakamura, T., Pazdur, A., Charro, E., Villanueva, J.L.G., Piotrowska, N., 2010. Radiocarbon concentration in modern tree rings from Valladolid, Spain. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 268, 1110–1112. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.111

Reed, M.L., Findlay, N., Mercer, F. V, 1971. Nectar Production in Abutilon .4. Water and Solute Relations. Aust. J. Biol. Sci. 24, 677–688.

Reichle, D.E., 2020. The global carbon cycle and the biosphere, in: The Global Carbon Cycle and Climate Change. Elsevier, pp. 183–251. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820244-9.27002-9

Reimer, P.J., Austin, W.E.N., Bard, E., Bayliss, A., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Butzin, M., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., Manning, S.W., Muscheler, R., Palmer, J.G., Pearson, C., van der Plicht, J., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Turney, C.S.M., Wacker, L., Adolphi, F., Büntgen, U., Capano, M., Fahrni, S.M., Fogtmann-Schulz, A., Friedrich, R., Köhler, P., Kudsk, S., Miyake, F., Olsen, J., Reinig, F., Sakamoto, M., Sookdeo, A., Talamo, S., 2020. The IntCal20 Northern Hemisphere Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55 cal kBP). Radiocarbon 62, 725–757. https://doi.org/10.1017/RDC.2020.41

Reyerson, P.E., Alexandre, A., Harutyunyan, A., Corbineau, R., Martinez De La Torre, H.A., Badeck, F., Cattivelli, L., Santos, G.M., 2016. Unambiguous evidence of old soil carbon in grass biosilica particles. Biogeosciences 13, 1269–1286. https://doi.org/10.5194/bg-13-1269-2016

Rinyu, L., Janovics, R., Molnar, M., Kisvarday, Z., Kemeny-Beke, A., 2019. Radiocarbon Map of a Bomb-Peak Labeled Human Eye. Radiocarbon article in press. https://doi.org/10.1017/rdc.2019.78

Rinyu, L., Molnár, M., Major, I., Nagy, T., Veres, M., Kimák, Á., Wacker, L., Synal, H.-A., 2013. Optimization of Sealed Tube Graphitization Method for Environmental C-14 Studies Using MICADAS. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 294, 270–275. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.08.042

Rom, W., Brenninkmeijer, C.A.M., Bräunlich, M., Golser, R., Mandl, M., Kaiser, A., Kutschera, W., Priller, A., Puchegger, S., Röckmann, T., Steier, P., 2000. A detailed 2-year record of atmospheric <sup>14</sup>CO in the temperate northern hemisphere. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 161–163, 780–785. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00707-7

Roy, R., Schmitt, A.J., Thomas, J.B., Carter, C.J., 2017. Review: Nectar biology: From molecules to ecosystems. Plant Sci. 262, 148–164. https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2017.04.012

Sajtos, Z., Varga, T., Gajdos, Z., Burik, P., Csontos, M., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A.J.T., Molnár, M., Baranyai, E., 2022. Rape, sunflower and forest honeys for long-term environmental monitoring: Presence of indicator elements and non-photosynthetic carbon in old Hungarian samples. Sci. Total Environ. 808, 152044. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152044

Sakurai, H., Namai, S., Inui, E., Tokanai, F., Kato, K., Takahashi, Y., Sato, T., Kikuchi, S., Arai, Y., Masuda, K., Shibata, K., Kuriyama, Y., 2013. Measuring <sup>14</sup>C Concentration in Wine to Monitor Global Distribution of <sup>14</sup>C. Radiocarbon 55, 1827–1833. https://doi.org/10.1017/S0033822200048736

Sakurai, H., Tokanai, F., Miyake, F., Horiuchi, K., Masuda, K., Miyahara, H., Ohyama, M., Sakamoto, M., Mitsutani, T., Moriya, T., 2020. Prolonged production of <sup>14</sup>C during the ~660 BCE solar proton event from Japanese tree rings. Sci. Rep. 10, 1–7. https://doi.org/10.1038/s41598-019-57273-2

Salma, I., Németh, Z., Weidinger, T., Maenhaut, W., Claeys, M., Molnár, M., Major, I., Ajtai, T., Utry, N., Bozóki, Z., 2017. Source apportionment of carbonaceous chemical species to fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic emissions by a coupled radiocarbon–levoglucosan marker method. Atmos. Chem. Phys. 17, 13767–13781. https://doi.org/10.5194/acp-17-13767-2017

Salma, I., Vasanits-zsigrai, A., Machon, A., Varga, T., Major, I., Gergely, V., 2020. Fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic sources of fine carbonaceous aerosol in the Carpathian Basin. Atmos. Chem. Phys. 20, 4295–4312. https://doi.org/https://doi.org/10.5194/acp-20-4295-2020

Santos, J.F.P., Macario, K.D., Jou, R.M., Oliveira, F.M., Cardoso, R.P., Diaz, M., Anjos, R.M., Alves, E.Q., 2019. Monitoring the biogenic fraction of sugarcanebased plastic bags. J. Clean. Prod. 233, 348–352. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.377

Schönhofer, F., 1992. <sup>14</sup>C in Austrian Wine and Vinegar. Radiocarbon 34, 768–771. https://doi.org/10.1017/S0033822200064067

Schönhofer, F., 1989. Determination of <sup>14</sup>C in Alcoholic Beverages. Radiocarbon 31, 777–784. https://doi.org/10.1017/S003382220001239X

Scifo, A., Kuitems, M., Neocleous, A., Pope, B.J.S., Miles, D., Jansma, E., Doeve, P., Smith, A.M., Miyake, F., Dee, M.W., 2019. Radiocarbon Production Events and

their Potential Relationship with the Schwabe Cycle. Sci. Rep. 9, 1–8. https://doi.org/10.1038/s41598-019-53296-x

Sharma, R., Kunchala, R.K., Ojha, S., Kumar, P., Gargari, S., Chopra, S., 2023. Spatial distribution of fossil fuel derived CO<sub>2</sub> over India using radiocarbon measurements in crop plants. J. Environ. Sci. 124, 19–30. https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.11.003

Shi, Z., Allison, S.D., He, Y., Levine, P.A., Hoyt, A.M., Beem-Miller, J., Zhu, Q., Wieder, W.R., Trumbore, S., Randerson, J.T., 2020. The age distribution of global soil carbon inferred from radiocarbon measurements. Nat. Geosci. 13, 555–559. https://doi.org/10.1038/s41561-020-0596-z

Shore, J.S., Cook, G.T., Dugmore, A.J., 1995. The <sup>14</sup>C Content of Modern Vegetation Samples from the Flanks of the Katla Volcano, Southern Iceland. Radiocarbon 37, 525–529. https://doi.org/10.1017/S0033822200031015

Sigl, M., Winstrup, M., McConnell, J.R., Welten, K.C., Plunkett, G., Ludlow, F., Büntgen, U., Caffee, M., Chellman, N., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Kipfstuhl, S., Kostick, C., Maselli, O.J., Mekhaldi, F., Mulvaney, R., Muscheler, R., Pasteris, D.R., Pilcher, J.R., Salzer, M., Schüpbach, S., Steffensen, J.P., Vinther, B.M., Woodruff, T.E., 2015. Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2,500 years. Nature 523, 543–549. https://doi.org/10.1038/nature14565

Sóki, E., Csige, I., 2016. Radon in the dry carbon dioxide spa of Mátraderecske, Hungary. Nukleonika 61, 245–249. https://doi.org/10.1515/nuka-2016-0041

Southon, J.R., Magana, A.L., 2010. A comparison of cellulose extraction and aba pretreatment methods for ams <sup>14</sup>C dating of ancient wood. Radiocarbon 52, 1371–1379. https://doi.org/10.1017/S0033822200046452

Speer, J., 2009. Fundamentals of Tree-Ring Research. University of Arizona Press, Terre Haute.

Steier, P., Dellinger, F., Kutschera, W., Priller, A., Rom, W., Maria Wild, E., 2004. Pushing the Precision Limit of <sup>14</sup>C AMS. Radiocarbon 46, 5–16. https://doi.org/10.1017/S0033822200039291

Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. Noaa's hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system. Bull. Am. Meteorol. Soc. 96, 2059–2077. https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1

Stenhouse, M.J., Baxter, M.S., 1977. Bomb <sup>14</sup>C as a biological tracer. Nature 267, 828–832. https://doi.org/10.1038/267828a0

Stenström, K., Skog, G., Nilsson, C.M., Hellborg, R., Svegborn, S.L., Georgiadou, E., Mattsson, S., 2010. Local variations in <sup>14</sup>C - How is bomb-pulse dating of human tissues and cells affected?. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 268, 1299–1302. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.157

Stenstrom, K., Thornberg, C., Erlandsson, B., Hellborg, R., Mattsson, S., Perssoni, P.E.R., 2018. <sup>14</sup>C levels in the vicinity of two Swedish nuclear power plants and at two "clean-air" sites in southernmost Sweden. Radiocarbon 40, 433–438.

https://doi.org/10.1017/S0033822200018312

Stenström, K.E., Skog, G., Georgiadou, E., Genberg, J., Johansson, A., 2011. A guide to radiocarbon units and calculations Lund University, Department of Physics, Division of Nuclear Physics.

Stuiver, M., Polach, H.A., 1977. Discussion Reporting of <sup>14</sup>C Data. Radiocarbon 19, 355–363.

Stuiver, M., Quay, P.D., 1981. Atmospheric <sup>14</sup>C changes resulting from fossil fuel  $CO_2$  release and cosmic ray flux variability. Earth Planet. Sci. Lett. 53, 349–362. https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90040-6

Suess, H.E., 1955. Radiocarbon concentration in modern wood. Science (80-. ). 122, 415–417. https://doi.org/10.1126/science.122.3166.415-a

Svetlik, I., Povinec, P.P., Molnár, M., Vána, M., Šivo, A., Bujtás, T., 2010. Radiocarbon in the Air of Central Europe: Long-Term Investigations. Radiocarbon 52, 823–834. https://doi.org/10.1017/S0033822200045847

Synal, H.A., Stocker, M., Suter, M., 2007. MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 259, 7–13. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.138

Szidat, S., Jenk, T.M., Synal, H.-A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., Baltensperger, U., 2006. Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by <sup>14</sup>C. J. Geophys. Res. 111, D07206. https://doi.org/10.1029/2005JD006590

Tapparo, A., Giorio, C., Marzaro, M., Marton, D., Soldà, L., Girolami, V., 2011. Rapid analysis of neonicotinoid insecticides in guttation drops of corn seedlings obtained from coated seeds. J. Environ. Monit. 13, 1564. https://doi.org/10.1039/c1em10085h

Terrasi, F., Marzaioli, F., Buompane, R., Passariello, I., Porzio, G., Capano, M., Helama, S., Oinonen, M., Nöjd, P., Uusitalo, J., Jull, A.J.T., Panyushkina, I.P., Baisan, C., Molnar, M., Varga, T., Kovaltsov, G., Poluianov, S., Usoskin, I., 2020. Can the <sup>14</sup>C production in 1055 CE be affected by SN1054? Radiocarbon 62, 1403– 1418. https://doi.org/10.1017/RDC.2020.58

Thakur, P., Ballard, S., Nelson, R., 2013. Science of the Total Environment An overview of Fukushima radionuclides measured in the northern hemisphere. Sci. Total Environ. 458–460, 577–613. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.105

Theodorsson, P., 1991. Gas proportional versus liquid scintillation counting, radiometric versus AMS dating. Radiocarbon 33, 9–13. https://doi.org/10.1017/S0033822200013163

Turnbull, J.C., Mikaloff Fletcher, S.E., Ansell, I., Brailsford, G.W., Moss, R.C., Norris, M.W., Steinkamp, K., 2017. Sixty years of radiocarbon dioxide measurements at Wellington, New Zealand: 1954–2014. Atmos. Chem. Phys. 17, 14771–14784. https://doi.org/10.5194/acp-17-14771-2017

Uchrin, G., Csaba, E., Hertelendi, E., Ormai, P., 1992. <sup>14</sup>C release from a Sovietdesigned pressurized water reactor Nuclear Power Plant. Health Phys. 63, 651–655. Uchrin, G., Hertelendi, E.D.E., Volent, G., Slavik, O., Moravek, J., Kobals, I., Vokals, B., 1998a. Power Plants in Three Middle European Countries 439–446.

Uchrin, G., Hertelendi, E.D.E., Volent, G., Slavik, O., Moravek, J., Kobals, I., Vokals, B., 1998b. <sup>14</sup>C Measurements At Pwr-Type Nuclear Power Plants in Three Middle European Countries. Radiocarbon 40, 439–446.

Usoskin, I.G., Kromer, B., Ludlow, F., Beer, J., Friedrich, M., Kovaltsov, G.A., Solanki, S.K., Wacker, L., 2013. Astrophysics L etter to the E ditor The AD775 cosmic event revisited : the Sun is to blame. Astron. Astrophys. 3, 12–15.

Uusitalo, J., Arppe, L., Hackman, T., Helama, S., Kovaltsov, G., Mielikäinen, K., Mäkinen, H., Nöjd, P., Palonen, V., Usoskin, I., Oinonen, M., 2018. Solar superstorm of AD 774 recorded subannually by Arctic tree rings. Nat. Commun. 9, 1–8. https://doi.org/10.1038/s41467-018-05883-1

van der Voort, T.S., Hagedorn, F., McIntyre, C., Zell, C., Walthert, L., Schleppi, P., Feng, X., Eglinton, T.I., 2016. Variability in <sup>14</sup>C contents of soil organic matter at the plot and regional scale across climatic and geologic gradients. Biogeosciences Discuss. 1–28. https://doi.org/10.5194/bg-2015-649

Varga, Tamás, Barnucz, P., Major, I., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A.J.T., László, E., Pénzes, J., Molnár, M., 2019a. Fossil Carbon Load in Urban Vegetation for Debrecen, Hungary. Radiocarbon 61, 1199–1210. https://doi.org/10.1017/RDC.2019.81

Varga, T., Jull, A.J.T., Lisztes-Szabó, Z., Molnár, M., 2020. Spatial Distribution of <sup>14</sup>C in Tree Leaves from Bali, Indonesia. Radiocarbon 62. https://doi.org/10.1017/RDC.2019.113

Varga, Tamás, Jull, A.J.T., Lisztes-Szabó, Z., Molnár, M., 2020a. Spatial Distribution of <sup>14</sup>C in Tree Leaves from Bali, Indonesia. Radiocarbon 62, 235–242. https://doi.org/10.1017/RDC.2019.113

Varga, T., Major, I., Gergely, V., Lencsés, A., Bujtás, T., Jull, A.J.T., Veres, M., Molnár, M., 2021. Radiocarbon in the atmospheric gases and PM10 aerosol around the Paks Nuclear Power Plant, Hungary. J. Environ. Radioact. 237, 106670. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106670

Varga, T., Major, I., Janovics, R., Kurucz, J., Veres, M., Jull, A.J.T., Péter, M., Molnár, M., 2018. High-precision biogenic fraction analyses of liquid fuels by <sup>14</sup>C AMS at HEKAL. Radiocarbon 60. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.109

Varga, T., Major, I., Janovics, R., Kurucz, J., Veres, M., Jull, A.J.T., Péter, M., Molnár, M., 2018. High-Precision Biogenic Fraction Analyses of Liquid Fuels by <sup>14</sup>C AMS at HEKAL. Radiocarbon 60, 1317–1325. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.109

Varga, Tamás, Major, I., Janovics, R., Kurucz, J., Veres, M., Jull, A.J.T., Péter, M., Molnár, M., 2018. High-precision biogenic fraction analyses of liquid fuels by <sup>14</sup>C AMS at HEKAL. Radiocarbon 60, 1317–1325. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.109

Varga, Tamás, Orsovszki, G., Major, I., Veres, M., Bujtás, T., Végh, G., Manga, L.,

Jull, A.J.T., Palcsu, L., Molnár, M., 2020b. Advanced atmospheric <sup>14</sup>C monitoring around the Paks Nuclear Power Plant, Hungary. J. Environ. Radioact. 213, 106138. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106138

Varga, T., Palcsu, L., Ohta, T., Mahara, Y., Jull, A.J.T., Molnár, M., 2019b. Variation of <sup>14</sup>C in Japanese Tree Rings Related to the Fukushima Nuclear Accident. Radiocarbon 61. https://doi.org/10.1017/RDC.2019.47

Varga, Tamás, Sajtos, Z., Gajdos, Z., Jull, A.J.T., Molnár, M., Baranyai, E., 2020c. Honey as an indicator of long-term environmental changes: MP-AES analysis coupled with <sup>14</sup>C-based age determination of Hungarian honey samples. Sci. Total Environ. 736, 139686. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139686

Veres, M., Hertelendi, E., Uchrin, G., Csaba, E., Barnabás, I., Ormai, P., Volent, G., Futó, I., 1995. Concentration of Radiocarbon and Its Chemical Forms in Gaseous Effluents, Environmental Air, Nuclear Waste and Primary Water of a Pressurized Water Reactor Power Plant in Hungary. Radiocarbon 37, 497–504. https://doi.org/10.1017/S0033822200030976

Wacker, L., Christl, M., Synal, H.A., 2010. Bats: A new tool for AMS data reduction. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 268, 976–979. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.078

Wang, F.Y., Yu, H., Zou, Y.C., Dai, Z.G., Cheng, K.S., 2017. A rapid cosmic-ray increase in BC 3372–3371 from ancient buried tree rings in China. Nat. Commun. 8, 1487. https://doi.org/10.1038/s41467-017-01698-8

Wang, Y., Amundson, R., Trumbore, S., 1996. Radiocarbon Dating of Soil Organic Matter. Quat. Res. 45, 282–288. https://doi.org/10.1006/qres.1996.0029

Wang, Y.Q., Zhang, X.Y., Draxler, R.R., 2009. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. Environ. Model. Softw. 24, 938–939. https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2009.01.004

Wang, Z., Hu, D., Xu, H., Guo, Q., 2014. <sup>14</sup>C Distribution in Atmospheric and Aquatic Environments Around Qinshan Nuclear Power Plant, China. Radiocarbon 56, 1107–1114. https://doi.org/10.2458/56.17914

Weinstock, B., Niki, H., 1972. Carbon Monoxide Balance in Nature. Science (80-.). 176, 290–292. https://doi.org/10.1126/science.176.4032.290

White, J.W., Winters, K., 1989. Honey Protein as Internal Standard for Stable Carbon Isotope Ratio Detection of Adulteration of Honey. J. AOAC Int. 72, 907–911. https://doi.org/10.1093/jaoac/72.6.907

Wild, E.,, Arlamovsky, K., Golser, R., Kutschera, W., Priller, A., Puchegger, S., Rom, W., Steier, P., Vycudilik, W., 2000. <sup>14</sup>C dating with the bomb peak: An application to forensic medicine. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 172, 944–950. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00227-5

Wild, E.M., Kutschera, W., Meran, A., Steier, P., 2019. <sup>14</sup>C Bomb Peak Analysis of African Elephant Tusks and Its Relation To Cites. Radiocarbon 1–6.

#### https://doi.org/10.1017/rdc.2019.82

Xu, S., Cook, G.T., Cresswell, A.J., Dunbar, E., Freeman, S.P.H.T., Hastie, H., Hou, X., Jacobsson, P., Naysmith, P., Sanderson, D.C.W., 2015. Radiocarbon concentration in modern tree rings from Fukushima, Japan. J. Environ. Radioact. 146, 67–72. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.04.004

Xu, S., Cook, G.T., Cresswell, A.J., Dunbar, E., Freeman, S.P.H.T., Hastie, H., Hou, X., Jacobsson, P., Naysmith, P., Sanderson, D.C.W., Tripney, B.G., Yamaguchi, K., 2016a. <sup>14</sup>C levels in the vicinity of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant prior to the 2011 accident. J. Environ. Radioact. 157, 90–96. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.03.013

Xu, S., Cook, G.T., Cresswell, A.J., Dunbar, E., Freeman, S.P.H.T., Hou, X., Jacobsson, P., Kinch, H.R., Naysmith, P., Sanderson, D.C.W., Tripney, B.G., 2016b. Radiocarbon Releases from the 2011 Fukushima Nuclear Accident. Sci. Rep. 6, 1–9. https://doi.org/10.1038/srep36947

Yu, M., Guo, Z., Wang, X., Eglinton, T.I., Yuan, Z., Xing, L., Zhang, H., Zhao, M., 2018. Sources and radiocarbon ages of aerosol organic carbon along the east coast of China and implications for atmospheric fossil carbon contributions to China marginal seas. Sci. Total Environ. 619–620, 957–965. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.201

Zhang, G., Liu, J., Li, J., Li, P., Wei, N., Xu, B., 2021. Radiocarbon isotope technique as a powerful tool in tracking anthropogenic emissions of carbonaceous air pollutants and greenhouse gases: A review. Fundam. Res. 1, 306–316. https://doi.org/10.1016/j.fmre.2021.03.007

Zong, Z., Chen, Y., Tian, C., Fang, Y., Wang, X., Huang, G., Zhang, F., Li, J., Zhang, G., 2015. Radiocarbon-based impact assessment of open biomass burning on regional carbonaceous aerosols in North China. Sci. Total Environ. 518–519, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.113

Zoppi, U., Skopec, Z., Skopec, J., Jones, G., Fink, D., Hua, Q., Jacobsen, G., Tuniz, C., Williams, A., 2004. Forensic applications of <sup>14</sup>C bomb-pulse dating. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 223–224, 770–775. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.143

# Függelék

# A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (7)

<u>Varga, T.</u>, Barnucz, P., Major, I., Lisztes-Szabó, Z., Jull, A. J. T., László,
E., et al. (2019a). Fossil Carbon Load in Urban Vegetation for Debrecen,
Hungary. *Radiocarbon*, *61*(5), 1199–1210.
*IF: 1,975 Q1*

2. <u>Varga, T.</u>, Jull, A. J. T., Lisztes-Szabó, Z., & Molnár, M. (2020). Spatial Distribution of <sup>14</sup>C in Tree Leaves from Bali, Indonesia. Radiocarbon, 62(1). https://doi.org/10.1017/RDC.2019.113 *IF: 1,975 Q1* 

3. <u>Varga, T.</u>, Sajtos, Z., Gajdos, Z., Jull, A. J. T., Molnár, M., & Baranyai, E. (2020). Honey as an indicator of long-term environmental changes: MP-AES analysis coupled with <sup>14</sup>C-based age determination of Hungarian honey samples. *Science of The Total Environment*, *736*, 139686. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139686 *IF: 7,963 D1* MEGOSZTOTT KÖZLEMÉNY

4. <u>Varga, T.</u>, Major, I., Janovics, R., Kurucz, J., Veres, M., Jull, A. J. T., et al. (2018). High-Precision Biogenic Fraction Analyses of Liquid Fuels by <sup>14</sup>C AMS at HEKAL. *Radiocarbon*, *60*(5), 1317–1325. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.109 *IF: 1,531 Q1* 

5. <u>Varga, T.</u>, Palcsu, L., Ohta, T., Mahara, Y., Jull, A. J. T., & Molnár, M. (2019b). Variation of <sup>14</sup>C in Japanese Tree Rings Related to the Fukushima Nuclear Accident. *Radiocarbon*, *61*(4), 1029–1040. https://doi.org/10.1017/RDC.2019.47 *IF: 1,975 Q1* 

6. Timothy Jull, A. J., Panyushkina, I. P., Molnár, M., <u>Varga, T.</u>, Wacker, L., Brehm, N., et al. (2021). Rapid <sup>14</sup>C excursion at 3372-3371 BCE not observed at two different locations. Nature Communications, 12(1), 10–12. https://doi.org/10.1038/s41467-020-20695-y *IF: 17,694 D1*  7. Sajtos, Z., <u>Varga, T.</u>, Gajdos, Z., Burik, P., Csontos, M., Lisztes-Szabó, Z., et al. (2022). Rape, sunflower and forest honeys for long-term environmental monitoring: Presence of indicator elements and non-photosynthetic carbon in old Hungarian samples. Science of The Total Environment, 808, 152044. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152044

# IF: 10,753<sup>(2021)</sup> D1 MEGOSZTOTT KÖZLEMÉNY

### További közlemények

#### Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (13)

1. Jull, A. J. T., Panyushkina, I., Miyake, F., Masuda, K., Nakamura, T., Mitsutani, T., Lange, T.E., Cruz, R.J., Baisan, C., Janovics, R., <u>Varga, T.,</u> Molnár, M., (2018). More rapid <sup>14</sup>C excursions in the tree-ring record: A record of different kind of solar activity at about 800 BC? Radiocarbon, 60(4), 1237–1248.

https://doi.org/10.1017/RDC.2018.53

#### IF: 1,531 Q1

2. Terrasi, F., Marzaioli, F., Buompane, R., Passariello, I., Porzio, G., Capano, M., Helama, S., Oinonen, M., Nöjd, P., Uusitalo, J., Jull, A.J.T., Panyushkina, I.P., Baisan, C., Molnár, M., <u>Varga, T.,</u> Kovaltsov, G., Poluianov, S., Usoskin, I. (2020). Can the <sup>14</sup>C production in 1055 CE be affected by SN1054? Radiocarbon, 62(5), 1403–1418. https://doi.org/10.1017/RDC.2020.58

#### IF: 1,504 Q1

3. <u>Varga, T.,</u> Orsovszki, G., Major, I., Veres, M., Bujtás, T., Végh, G., et al. (2020). Advanced atmospheric <sup>14</sup>C monitoring around the Paks Nuclear Power Plant, Hungary. Journal of Environmental Radioactivity, 213, 106138. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106138

#### IF: 2,674 Q2

4. <u>Varga, T.,</u> Major, I., Gergely, V., Lencsés, A., Bujtás, T., Jull, A. J. T., et al. (2021). Radiocarbon in the atmospheric gases and PM<sub>10</sub> aerosol around the Paks Nuclear Power Plant, Hungary. Journal of Environmental Radioactivity, 237(January), 106670. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106670

#### IF: 2,655 Q2

5. Salma, I., Vasanits-Zsigrai, A., Machon, A., <u>Varga, T.,</u> Major, I., Gergely, V., & Molnár, M. (2020). Fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic sources of fine carbonaceous aerosol in the Carpathian Basin. Atmospheric Chemistry and Physics, 20(7). https://doi.org/10.5194/acp-20-4295-2020

#### IF: 6,133 D1

6. Molnár, M., Mészáros, M., Janovics, R., Major, I., Hubay, K., Buró, B., <u>Varga, T.,</u> Kertész, T., Gergely, V., Vas, Á., Orsovszki, G., Molnár, A., Veres, M., Seiler, M., Wacker, L., Jull, A.J.T., (2021). Gas Ion Source performance of the EnvironMICADAS at HEKAL laboratory, Debrecen, Hungary. Radiocarbon, 63(2), 499–511. https://doi.org/10.1017/RDC.2020.109 *IF: 6,324 Q1*  7. Major, I., Furu, E., Varga, T., Horváth, A., Futó, I., Gyökös, B., et al. (2021). Source identification of PM<sub>2.5</sub> carbonaceous aerosol using combined carbon fraction, radiocarbon and stable carbon isotope analyses in Debrecen, Hungary. Science of the Total Environment, 782. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146520

#### IF: 10,753 D1

8. Varga, T., Fisher, R. E., France, J. L., Haszpra, L., Jull, A. J. T., Lowry, D., et al. (2021). Identification of Potential Methane Source Regions in Europe Using  $\delta$  13 C CH4 Measurements and Trajectory Modeling. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 126(17). https://doi.org/10.1029/2020JD033963 IF: 5,271 D1

9. Kudsk, S. G. K., Olsen, J., Hodgins, G. W. L., Molnár, M., Lange, T. E., Nordby, J. A., Jull, A.J.T., Varga, T., Karoff, C., Knudsen, M.F., (2021). An intercomparison project on <sup>14</sup>C from single-year tree rings. Radiocarbon, 63(5), 1445–52. https://doi.org/10.1017/RDC.2021.75

#### IF: 6,324 Q1

10. Buró, B., Négyesi, G., Varga, T., Sipos, G., Filyó, D., Jull, A. J. T., & Molnár, M. (2022). Soil organic carbon dating of paleosoils of alluvial fans in a blown sand area (Nyírség, Hungary). Radiocarbon, 64(1), 1–19. https://doi.org/10.1017/RDC.2022.5 IF: 6.324 <sup>(2021)</sup> Q1

11. Quarta, G., Hajdas, I., Molnár, M., Varga, T., Calcagnile, L., D'Elia, M., et al. (2022). The IAEA forensic program: results of the AMS <sup>14</sup>C intercomparison excercise on contemporary wines and coffees. Radiocarbon, 00(00), 1–12. https://doi.org/10.1017/RDC.2022.19

#### IF: 6,324 <sup>(2021)</sup> Q1

12. Hajdas, I., Calcagnile, L., Molnár, M., Varga, T., & Quarta, G. (2022). The potential of radiocarbon analysis for the detection of art forgeries. Forensic Science International, 335, 111292. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111292

#### IF: 2,676<sup>(2021)</sup> Q1

13. Major, I., Molnár, M., Futó, I., Gergely, V., Bán, S., Machon, A., Salma, I., Varga, T. (2022). Detailed Carbon Isotope Study of PM2.5 Aerosols at Urban Background, Suburban Background and Regional Background Sites in Hungary. Atmosphere, 13(5), 716. https://doi.org/10.3390/atmos13050716 IF: 3,110<sup>(2021)</sup> Q2

#### Az értekezés anyagához kapcsolódó nemzetközi konferencia előadások és poszterek (4)

1. Varga T., Barnucz P., Lisztes-Szabó Zs., Jull A.J.T., Molnár M.: Fossil carbon load in urban vegetation at Debrecen city, Hungary, 23rd International Radiocarbon Conference, Trondheim, Norvégia, 2018 június 17-22, Poszter

 <u>Varga T.</u>, Barnucz P., László E., Pénzes J., Lisztes-Szabó Zs., Jull A.J.T., Molnár M.: Fossil Carbon detection in urban vegetation by radiocarbon at Debrecen city, Hungary, EGU General Assembly, Bécs, Ausztria, 2019. Április 7-12. **Poszter**

3. <u>Varga T.,</u> Zsófi S., Lisztes-Szabó Zs., Gajdos Z., Jull A.J.T., Molnár M., Baranyai E.: Honey as an indicator of long-term environmental changes: MP-AES analysis coupled with 14C-based age determination of Hungarian acacia samples, 3rd Radiocarbon in the Environment Conference (RIE III), Gliwice, Lengyelország (online) 2021. Július 5-9., **Előadás** 

4. <u>Varga T.,</u> Szejke D., Major I., Molnár M.: Élelmiszerek és vegyipari termékek biotartalom meghatározása C-14 módszerrel, XVII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Kolozsvár, Románia, 2022. Április 6-9, **Előadás** 

# Az értekezés anyagához szorosan nem kapcsolódó nemzetközi konferencia előadások és poszterek (3)

1. <u>Varga T.</u>, Haszpra L., Major I., Nisbet E.G., Lowry D., Fisher R., Jull A.J.T., Molnár M., László E.: Identification of potential methane source regions in Europe using  $\delta^{13}C_{CH4}$  measurements and trajectory modelling, EGU General Assembly, Bécs, Ausztira, 2020. Május 4-8., **Poszter** 

2. <u>Varga T.,</u> Janovics R., Bihari Á., Gombos R., Karaffa L., Joó F., Molnár M.: Investigation of TCE digestion by bacteria using radiocarbon labelling, 2nd International Radiocarbon in the Environment Conference, Debrecen, Magyarország, 2017. Július 3-7., **Poszter** 

3. Varga T., Orsovszki G., Major I., Bujtás T., Kapás P., Manga L., Végh G., Veres M., Jull AJT., Palcsu L., Molnár M., Advanced atmospheric 14C monitoring around the Paks Nuclear Power Plant, Hungary, ENVIRA 2019, 2019 szeptember 8-13., **Poszter** 

# Az értekezés anyagához kapcsolódó hazai konferencia előadások és poszterek (5)

1. <u>Varga T.:</u> Atmospheric and plant C-14 measurements for detection of modern and fossil carbon sources, Doffi – a Fizikus Doktoranduszok Konferenciája, Siófok, 2019. Június 13-16., **Előadás** 

 <u>Varga T.:</u> Növényi C-14 vizsgálatok modern és fosszilis szénforrások kimutatásának céljából, Fukushimától Indonézián át Debrecenig, Tavaszi szél konferencia 2019, Debrecen, 2019. Május 3-5, Előadás  <u>Varga T.</u>, Palcsu L., Molnár M.: A Fukushima nukleáris baleset légköri C-14 hatásának kimutatása helyi faévgyűrűkben, VII. Környezeti Kémiai Szimpózium, Siófok, 2018. November 15-16, Előadás

4. <u>Varga T.,</u> Sajtos Zs., Gajdos Z., Burik P., Csontos M., Lisztes-Szabó Zs., Jull A.J.T., Molnár M., Baranyai E.: Mézek radiokarbon alapú kormeghatározása, IX. Környezeti Kémiai Szimpózium, Siófok, 2021. Szeptember 17-18., **Előadás** 

 <u>Varga T.</u>, Üzemanyagok, műanyagok, élelmiszerek és vegyipari termékek biotartalom meghatározása C-14 módszerrel, Tavaszi Szél Konferencia 2022, Pécs, 2022. Május 6-8., Előadás

#### Az értekezés anyagához szorosan nem kapcsolódó hazai konferencia előadások és poszterek (4)

1. <u>Varga T.,</u> Major I., Gergely V., Molnát A., Bujtás T., Lencsés A., Molnár M.: Aeroszol és légnemű <sup>14</sup>C monitoring a Paksi Atomerőmű környezetében, Online Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam, 2020. december 8.

 <u>Varga T.</u>, Major I., Orsovszki G., Veres M., Kapás P., Bujtás T., Manga L., Molnár M.: Továbbfejlesztett légköri C-14 monitoring a Paksi Atomerőmű környezetében, Nukleáris Technikai Szimpózium, 2017. November 23.

3. <u>Varga T.,</u> Molnár M., Major I., Haszpra L., Nisbet E.G., László E.: Metán koncentráció és <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C izotóparány mérések a Kárpát-Medencében, Hegyhátsálon, VIII. Környezeti Kémiai Szimpózium, Siófok, 2019. Október 10-11

4. <u>Varga T.</u>, Molnár M., Major I., Haszpra L., Nisbet E.G., Lowry D., Rebecca F., France J., Jull A.J.T., László E.: Identification of potential methane source regions in Europe using  $\delta^{13}C_{CH4}$  measurements and trajectory modelling, XVI. Kárpátmedencei Környezettudományi Konferencia, 2021. Március 30.