1949

Vízminták alternatív radiokarbon mérési módszereinek fejlesztése és alkalmazása a nukleáris környezetellenőrzésben és vízbázisvédelemben

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Molnár Anita
Témavezető: Dr. Molnár Mihály

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2024.

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, 2024.09.06

Molnár Anita
doktorjelölt

Tanúsítom, hogy ***Molnár Anita*** *doktorjelölt* ***2020 - 2024****. 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, 2024. 09.06

Dr. Molnár Mihály
Témavezető

Vízminták alternatív radiokarbon mérési módszereinek fejlesztése és alkalmazása a nukleáris környezetellenőrzésben és vízbázisvédelemben

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

Írta: Molnár Anita okleveles környezetmérnök

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:

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

Az értekezés védésének időpontja: 20… . …… … .

Tartalom

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE 3
1. BEVEZETÉS 4
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS 6
2.1. ^{14}C izotóp természetes forrásai 6
2.2. A radiokarbon mesterséges forrásai 7
2.2.1. Suess effektus és bombacsúcs 8
2.2.2. Atomerőművek 10
2.2.3. Radioaktív hulladéklerakók 12
2.3. Vizek és vizes oldatok szénformái 14
2.4. Borminták, mint vizes oldatok vizsgálata 16
2.5. Radiokarbon mérési lehetőségek 17
2.6. A DOC frakció ^{14}C módszer fejlesztésének jelentősége a vízkorok mérésében 18
2.7. Mintavételi és mintatárolási, tartósítási módszerek vizek esetén 19
2.8. Oldott szerves ^{14}C mintapreparálási technikák 20
3. ANYAG ÉS MÓDSZER 23
3.1. Vízmintavételi és mintatárolási, tartósítási módszerek vizsgálata 23
3.2. Vizek oldott széntartalmának vizsgálati módszere 23
3.3. Mintaelőkészítési módszerek és fejlesztésük 24
3.3.1. Oldott szervetlen ^{14}C DIC mintaelőkészítési módszer AMS méréshez 24
3.3.2. Saját mintaelőkészítési módszerfejlesztések bemutatása 24
3.3. Kinyert CO_2 gázok tisztítási módszere és grafitizálása AMS méréshez 31
3.4. ^{14}C mérése gyorsítós tömegspektrométerrel 32
3.5. Alkalmazott ^{14}C mértékegységek 35
3.6. Oldott szerves ^{14}C frakció kalkulációja 37
3.7. Szerves ^{14}C előkészítési módszer szénkontamináció korrekciója 38
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK 40
4.1. Mintatartósítási és tárolási módszerek tanulmányának eredményei vízmintákon 40
4.2. Mintaelőkészítési eszközök és vegyszerek vizsgálata 44
4.3. Roncsolóoldat (dikromátos kénsavoldat) vizsgálata 47
4.4. Nátrium-perszulfátos roncsolóoldat teszjei 52
4.5. TD^{14}C módszer megfelelősségének vizsgálati eredményei 56
4.6. NPDO^{14}C módszer megfelelőségére irányuló teszt eredmények 58
4.7. A módszerek alkalmazásának eredményei 62

4.7.1. Szerves ^{14}C vizsgálat a Paksi Atomerőmű területén 63
4.7.2. Szerves ^{14}C vizsgálatok a Püspökszilágyi RHFT területén 69
4.7.3. Borok ^{14}C vizsgálatának eredményei 75
5. ÖSSZEFOGLALÁS 82
6. SUMMARY 86
7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS 90
8. IRODALOMJEGYZÉK 91
Függelék 101

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

AMS: (Accelerator Mass Spectrometer) Gyorsítós tömegspektrométer
ATOMKI: Atommagkutató Intézet, HUN-REN ATOMKI
BWR: (Boiling Water Reactor) Forralóvizes reaktor
CA: Cellulóz-acetát
CN: Cellulóz-nitrát
CRDS: cavity ring-down spectroscopy: üreg lecsengési spektroszkópia
DGR: (Deep Geological Repositories) Mélységi geológiai tárolók
DIC: (Dissolved Inorganic Carbon) Oldott szervetlen széntartalom
DOC: (Dissolved Organic Carbon) Oldott szerves széntartalom
GCR: (Gas Cooled Reactor) Gázhűtésű reaktor
GF: (Glass Filter) Üvegszűrő
GPC: (Gas Proportional Counting) gáztöltésű proporcionális számlálási technika
HLW: (High-level waste) Nagyaktivitású hulladék
HMW DOM: (High Molecular Weight Dissolved Organic Matter) Nagy molekulatömegű oldott szerves anyag
IAEA: (International Atomic Energy Agency) Nemzetközi Atomenergia-ügynökség
ILW: (Intermediate-level radioactive waste) Közepes aktivitású radioaktív hulladék
KOI: Kémiai Oxigénigény
KHF: Kálium-hidrogén ftalát
LLW: (Low-level waste) Kis aktivitású hulladék
LMW DOM: (Low Molecular Weight Dissolved Organic Matter) Kis molekulatömegű oldott szerves anyag
LSC: (Liquid Scintillation Counting) folyadékszcintillációs számlálási technika
NPOC: (Non-purgeable Organic Carbon) Nem kiűzhető szerves széntartalom
NPDOC: (Non-purgeable Dissolved Organic Carbon) Nem kiűzhető oldott szerves széntartalom
PIC: (Particulate Inorganic Carbon) Szervetlen szén részecskék
PIMS: (Positive Ion Mass Spectrometry) pozitív ion spektrometria
PWR: (Pressurized Water Reactor) Nyomottvizes reaktor
RBMK: Könnyűvízhűtésű reaktorok
SPE: (Solid Phase Extraction) Szilárd fázisú extrakció
TC: (Total Carbon) Teljes széntartalom
TDC: (Total Dissolved Carbon) Teljes oldott széntartalom
TOC: (Total Organic Carbon) Teljes szerves széntartalom
VLLW: (Very low-level waste) Nagyon kis aktivitású hulladék
VOC: (Volatile Organic Compounds) Illékony szerves vegyületek

1. BEVEZETÉS

A radiokarbon, amely a szén 14-es tömegszámú izotópja (^{14}C) számos tudományterületen bizonyította alkalmazhatóságát és hasznosíthatóságát, a régészettől az élelmiszertudományon keresztül a nukleáris környezetvédelemig. Az energiaigény egyre nagyobb ütemű növekedésével, a vízkészletek fokozott felhasználásával a ^{14}C izotóp alkalmazásának jelentősége is egyre nagyobb, hiszen ma már kulcsszerepet tölt be a vízbázisvédelem, illetve például a nukleáris kibocsátás- és környezetellenőrzések részeként is.

A radioaktív szén az inaktív szénhez hasonló módon bekerül a biológiai szénciklusba, valamint a víz körforgásába, ezáltal nyomjelzőként szolgáltat számunkra információt. Több évtizede már, hogy a hidrológiai kutatások és vízbázisok sérülékenységének vizsgálatánál a szervetlen formákhoz kötött ^{14}C alapú módszert alapelemzésnek tekintjük, valamint az izotópalkalmazások és nukleáris energia felhasználásának elterjedésével a nukleáris létesítmények és radioaktív hulladéktárolók környezeti monitoringjának egyik fontos meghatározandó komponensévé vált.

A nemzetközi gyakorlatban a szervetlen radiokarbon meghatározás terjedt el, a módszer egyszerűsége és költséghatékonysága miatt, viszont ma már tudjuk, hogy ezen frakció elemzésének egyik hátránya, hogy ez a forma nem csupán a felszíni leszivárgásból származhat, hanem például a víztartó közegből is, ezáltal fosszilis/inaktív karbonát oldódhat a felszín alatti vizekbe, mely befolyásolhatja a mérési eredményeket. Ezzel szemben a szerves ^{14}C meghatározás esetében ez a hígító hatás nem, vagy csak csekély mértékben jelentkezhet. A vizsgálatok azt mutatják, hogy a környezetellenőrzések során a szervetlen ^{14}C mérések nem adnak teljeskörű információt a radiokarbon kibocsátásról, azt csak a szervetlen és szerves frakció együttes meghatározásával érhetjük el. Szintén ^{14}C kibocsátással járó antropogén tevékenység a radioaktív hulladéklerakók üzemeltetése is, mely során a betárolt hulladék jelentős mennyiségben tartalmazhat szerves anyagot. A ^{14}C itt is limitáló radionuklidnak minősül, amely azt jelenti, hogy a tárolt radioaktív hulladékok kezelésére, végső tárolására, és maximálisan betárolható hulladékmennyiségre vonatkozóan korlátozhatja a lehetőségeket, hogy a környezetet és az embert ne veszélyeztessék. A szerves ^{14}C vizsgálatának jelentősége abban rejlik, hogy vízben jól oldódik, ugyanakkor a gázfázisban is jelen lehet és rendkívül mobilis, ezáltal a hulladékok végső elhelyezése során a legjelentősebb effektív dózishozzájárulást adhatja a tároló üzemeltetésének, majd a végső lezárását követő időszakában.

Tehát teljeskörű információt a kibocsátásokról akkor kaphatunk, ha a szervetlen radiokarbon vizsgálatokat kiegészítjük a szerves formák vizsgálatával is. Ezekhez a vizsgálatokhoz azonban új mintaelőkészítési módszerek kidolgozására volt szükség. Az Atommagkutató Intézet és az Isotoptech Zrt. által közösen működtetett Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium több mint 30 éve foglalkozik ilyen jellegű vizsgálatokkal és a ^{14}C mérési, alkalmazási módszerek fejlesztésével.

Kutatásaim során a debreceni ^{14}C AMS laboratóriumban olyan mintaelőkészítési módszerek kifejlesztését tűztem ki célul, amelyek alkalmasak vízminták szerves széntartalmának radiokarbon meghatározására is. Az egyik ilyen előkészítési technika a TD^{14}C (teljes oldott ^{14}C) frakció vizsgálat, mely során a minta szervetlen és szerves alkotói együttesen kerülnek feldolgozásra. A teljes oldott frakció vizsgálata még pontosabb információt nyújthat a környezeti monitoring programokban való alkalmazása esetén, viszont a mintafeldolgozás során elroncsolt szervetlen szénformák hígító hatása itt is zavaró lehet, ezáltal csökkentve a módszer érzékenységét az antropogén kibocsátások detektálása esetén. A módszert a Paksi Atomerőmű talajvízfigyelő kútjain is alkalmaztam.

Ezt követően a szerves ^{14}C komponens direkt meghatározására alkalmas mintaelőkészítési protokoll kifejlesztését tűztem ki célul, egy olyan módszer fejlesztésével amely könnyen beépíthető a debreceni ^{14}C AMS laboratórium rutin eljárásai közé. A preparálási módszer a kis oldott szervesanyagtartalmú (<1mg/l) vizek ^{14}C vizsgálatait szolgálja, melynek alkalmazhatóságát a Püspökszilágyi Radioaktívhulladék Feldolgozó- és Tároló telephely talajvízfigyelő kútjainak vizsgálatával teszteltem.

A magas oldott szervesanyagtartalmú vizek és folyadékok esetén egyszerűbb és gyorsabb előkészítési technikát kívántam bevezetni, csökkentett mintamennyiség igényt célozva. A gyakorlatban a módszer megfelelőségét élelmiszervizsgálatok elvégzésével, pontosabban borok, mint vizes oldatminták ^{14}C mérésével vizsgáltam. A kidolgozott technika felhasználható többek között hamisítási vizsgálatokra, de alkalmazható lehet magas szervesanyagtartalmú hulladékvizek oldott szerves ^{14}C tartalmának meghatározására is.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. ^{14}C izotóp természetes forrásai

A szén kulcseleme a földi életnek, szinte mindenhol előfordul (hidroszférában, bioszférában, atmoszférában), a légkör fontos összetevője, valamint minden élő és halott szerves anyag legfontosabb építőeleme (Cook et al 2009.). Ennek eredményeképp a szén természetes izotópjai (^{12}C, ^{13}C és a ^{14}C) számos területen alkalmazhatóak nyomjelzőként, mint például orvostudomány, környezetvédelem, geológia, régészet, hidrológia, élelmiszeripar. A ^{14}C jelenlétével olyan természetes radioizotóp áll a kutatások és a tudomány rendelkezésére, mely lehetővé teszi, hogy mérésével tanulmányozzuk többek között a környezetünk múltbeli változását, és az ember környezetre gyakorolt hatását (Cook et al. 2009).

A földi élet egyik esszenciális eleme a szén - melynek radioaktív izotópja a radiokarbon (^{14}C), mely a Földön természetes módon főként a kozmikus sugárzás által termelt neutronok és a légköri ^{14}N atomok közötti kölcsönhatás során keletkezik az $^{14}N(n,p)^{14}C$ magreakció során. Ezt követően a földi légkörben oxidálódik és ^{14}CO-ként lesz jelen, majd könnyen tovább alakul $^{14}CO_2$-dá, mely ezek után fotoszintézis révén bekerül a globális szénciklusba, ugyanúgy, mint a stabil szén-dioxid. A szén-körforgásra jellemző felhasználási, kicserélődési, elnyelési folyamatok csaknem folyamatosan egyensúlyban tartják a ^{14}C szárazföldi és óceáni arányát, ahol mennyisége megoszlik a hidroszféra (94,3%), bioszféra (3,8%) és atmoszféra (1,9%) között (Man-Sung Yim, François Caron, 2006; Hua et al. 2022).

A radiokarbon β^- bomló izotóp (E_{max}=156,48 keV), a bomlás során ^{14}N atommá bomlik 5700 ± 30 év felezési idővel egy elektron és egy antineutrínó kibocsátása mellett (Povinec et al 2023). Természetes előfordulása rendkívül kicsi, körülbelül 1:1 000 000 000 000 az aránya a stabil ^{12}C izotóphoz képest a jelenkori természetes szénben, azonban jelentősége annál nagyobb, hiszen lehetővé teszi a radioaktivitás, vagy izotóparány mérésén alapuló, kb. 50 000 évre visszamenőleg alkalmazható kormeghatározást (Arnold and Libby, 1949; Hajdas et al. 2021). Ennek alapja a radioaktív bomlástörvény, melynek értelmében egy zárt rendszerben lévő anyag egy izotópjának (jelen esetben ^{14}C) radioaktivitása idővel folyamatosan csökken, melyet a következő egyenlet (1) ír le:

$$\Delta t = \frac{I}{\lambda} ln \frac{A_{kezd}}{A} \quad (1)$$

ahol a Δt a recens szén beépülésének megszűnte óta eltelt idő, λ a ^{14}C bomlásállandója, A_{kezd}: a kezdeti fajlagos ^{14}C aktivitás, az A pedig az adott anyagminta széntartalmának fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációja a mérés idején (Libby, 1969)).

A biomassza szenének jelenlegi, természetes, egyensúlyi ^{14}C aktivitása a természetben ~226 Bq/kg C, amely definíció szerint 100 pMC (percent Modern Carbon egység) fajlagos aktivitással egyenlő (Stenström et al. 2011).
A radiokarbon vizsgálata mára egy sokrétűen használt fontos nyomjelzési módszerré vált, amely nem csak a környezetellenőrzések és vízbázisvédelem területén nyújt segítséget, széleskörben alkalmazzák az oceánográfiai kutatásokban természetes és emberi folyamatok nyomjelzőjeként és az alkalmazásával nyerhető adatok jól felhasználhatóak az éghajlatváltozás tanulmányozására is (Molnár, 2006; Molnár et al. 2012; Povinec et al 2023; Hua et al. 2015; Szántó et al. 2001).

2.2. A radiokarbon mesterséges forrásai

Az 1950-1960-as években tömegével végrehajtott légköri atombomba kísérletek által jelentős mennyiségű ^{14}C keletkezett. A robbantások során keletkezett neutronok és a légkörben lévő nitrogén közötti $^{14}N(n,p)^{14}C$ magreakciók eredményeként emberi hatásra képződött ^{14}C került a légkörbe (IAEA,2004; Hou X. 2018). Napjainkban már, a nemzetközi atomcsend egyezményt követően (1963) a ^{14}C fő antropogén forrása a nukleáris ipar, atomerőművek, kiégett fűtőelemeket feldolgozó üzemek (reprocesszáló üzemek) valamint ezen létesítményekből, illetve a kutatási és egyéb forrásokból származó radioaktív hulladékok tárolása (Hou X. 2018; Man-Sung Yim, François Caron, 2006). Az 1. táblázat mutatja a különböző antropogén és természetes úton keletkező ^{14}C forrásokat és azok aktivitását Bq-ben kifejezve.

1. *táblázat A különböző emberi tevékenységekből származó ^{14}C leltár szemléltetése (Povinec et al 2017, Man-Sung Yim, François Caron, 2006; Povinec et al. 2021, UNSCEAR 2008, Choppin et al. 2002).*

^{14}C FORRÁSOK	**^{14}C LELTÁR**
TELJES FÖLDI ^{14}C LELTÁR	8,5 EBq
TELJES ^{14}C LELTÁR LÉGKÖRBEN	0,14 EBq
TELJES ANTROPOGÉN TEVÉKENYSÉGBŐL SZÁRMAZÓ	220 PBq
KOZMIKUS SUGÁRZÁS (^{14}N (N, P) ^{14}C) ÁLTAL TERMELT ÉVES KIBOCSÁTÁS	1,4 PBq
PWR TÍPUSÚ REAKTOR	1,1 PBq
BWR TÍPUSÚ REAKTOR	0.8 PBq
ÖSSZES NAGYREAKTOR VILÁGSZERTE	9,6 PBq
REPROCESSZÁLÓ LÉTESÍTMÉNYEK (TENGERBE, KÖRNYEZETBE KIBOCSÁTOTT)	2 PBq
ATOMBOMBA KÍSÉRLETEK (1990-ES ÉVEKIG)	220 PBq
CSERNOBILI BALESET	44 TBq
FUKUSHIMA BALESET	1,6 TBq

Megjegyzés: 1 EBq= 10^{18} Bq, 1 PBq= 10^{15} Bq, 1 TBq= 10^{12} Bq)

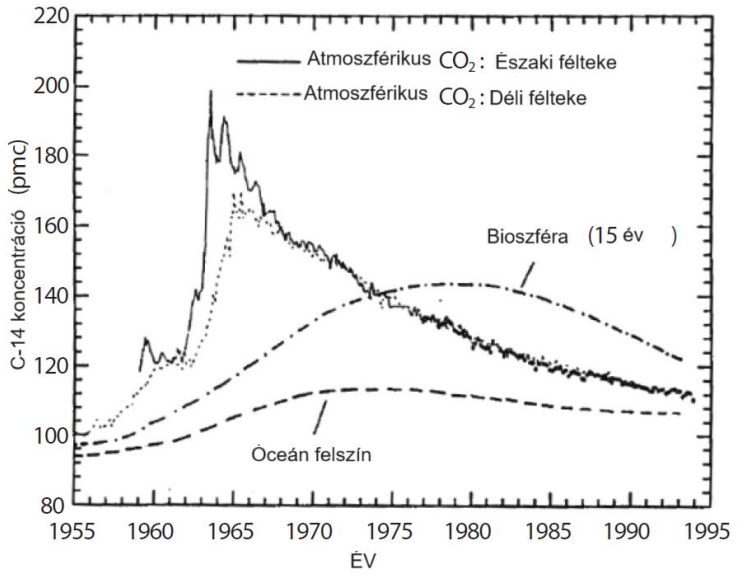
Láthatjuk, hogy a különböző emberi tevékenységekből származó ^{14}C összaktivitása még mindig jóval kisebb, mint a ^{14}C tengeri környezetben elraktározott mennyisége (6,9 EBq) (Povinec et al. 2023; Key et al., 2004).

2.2.1. Suess effektus és bombacsúcs

A szénformák természetes földi ciklusa az atmoszférában kezdődik, ahol a ^{14}C előbb $^{14}CO_2$-dá oxidálódik, majd a szerves anyagokba való beépülésével a fotoszintézis során a szárazföldön növényi anyagokban, más élőlényekben, a talajban, üledékekben, tőzegben kötődik meg. Egyes mélységi geológiai tározókban többmillió év alatt a szerves anyagok felhalmozódtak és jelentős mértékű fosszilis (azaz, a rövid felezési ideje miatt ^{14}C-mentes) lelőhelyeket hoztak létre, melyekben a szén természetes ^{14}C tartalma már lebomlott (a relatíve rövid felezési ideje miatt), ezt nevezzük holt szénnek. Ezeket a kialakult geológiai tározókat jelentős mértékben használják fosszilis tüzelőanyag forrásként, ezzel hozzájárulva a légköri inaktív CO_2 kibocsátásához. Általánosan elfogadott, hogy a légkörben lévő ^{14}C a szén-ciklusban jól elkeveredik, egyensúlyban van az élővilággal, és legalább részben keveredik a sekély vizekben (beleértve néhány édesvizet is), valamint a friss talajanyagokban szerves anyagokhoz és esetleg karbonátos talajásványokhoz kapcsolódva (Man-Sung Yim, François Caron, 2006; UNSCEAR, 2000). A szén-dioxid mellett a szénnek szerves formái is emittálódnak az atmoszférába, mint például a metán. A metántermelés például olyan üledékekben, tőzegmocsarakban is zajlik, ahol a terület vízzel telített, a baktériumok biztosítják a szerves anyagok lebontását anaerob környezetben. Onnan a légkörbe kerülve lassú oxidációval a szerves szén gyakran CO_2-dá alakul és visszakerül a táplálékláncba. Ezek a körfolyamatok biztosítják, hogy a ^{14}C jól elkeveredjen a stabil szénnel, és ez által a táplálékláncon keresztül az emberek ^{14}C felvétele növényi tápanyagok, hús és tejtermékek fogyasztásával valósul meg (Ehalt, 1973).

A radiokarbon természetes forrásai mellett, antropogén módon is keletkezik, melynek oka többnyire az 1950-es évek végén és az 1960-as évek elején folytatott légköri atombomba kísérletek, melyek nagy mennyiségű termikus neutront termeltek és azok hatására, többek között a légköri ^{14}N -nel reakcióba lépve radiokarbon keletkezett. Ezt a ^{14}C többletet a légköri áramlatok, a fosszilis tüzelőanyagok kibocsátásból származó ^{14}C mentes szénnel keveredve felhígította, ezáltal a troposzféra ^{14}C szintjét folyamatosan lecsökkentette az elmúlt több mint 70 év során (Hua Q et al. 2022; Libby 1956). Ezt a hígító hatást nevezzük Suess-effektusnak. Az ipari forradalom eredményeként lett bevezetve ez a fogalom, melynek felfedezője (Hans Suess) faévgyűrűk ^{14}C mérésével mutatta ki a légköri $^{14}C/^{12}C$ arány csökkenését (Suess, H.E. 1955; Graven, 2015). A ^{14}C csökkenésének oka többek között a légkör-óceán CO_2 cseréje és a szárazföldi bioszférába való felvétel.

Az 1. ábra szemlélteti a légköri CO_2 ^{14}C szintjének változását az 1950-es évektől az 1990-es évekig. A természetes légköri radiokarbon szint (~100 pMC) a kísérleti atombomba robbantások (1950-1963) eredményeként közel kétszeresére emelkedett (~200 pMC). Az atomcsend egyezmény megkötésekor (1963) ez a megnövekedett szint folyamatos csökkenést kezdett mutatni (Hua et al. 2022; Levin I, Hesshaimer V. 2000).



1. ábra: A Föld északi és déli féltekén megfigyelt légköri CO_2 fajlagos ^{14}C koncentrációja pMC-ben kifejezve (Hou X. 2018)

Az Egyesült Államok és az egykori Szovjetunió nagyszabású, légköri atomfegyver-kísérletei után keletkezett radionuklidok (pl. ^{3}H, ^{14}C, ^{90}Sr, ^{137}Cs, Pu izotópok) nagy mennyiségben kerültek az óceánok felszínére. A legnagyobb kihullás, kimosódás a Föld északi részén következett be, itt rakódott le a globális radionuklid készlet mintegy kétharmada. Az óceánok tehát a radionuklidok jelentős elnyelői, vizsgálatuk felhasználható a víztömegek keringési folyamatinak megértéséhez, ezáltal a tengeri környezet szárazföldi forrásokból származó szennyezéssel szembeni védelméhez, valamint az éghajlatváltozás tanulmányozásához is (Key et al., 2004; Povinec et al., 2011; Povinec et al. 2023).

A teljes emberi eredetű ^{14}C készlet, amely a globális kihullásból és a reprocesszáló üzemekből az óceánokba kerül 132 PBq, ami jelentősen alacsonyabb, mint a tengeri környezet 6,9 EBq természetes radiokarbon készlete (Povinec et al. 2021, UNSCEAR 2008).

2.2.2. Atomerőművek

A világ energiaigényének folyamatos növekedése, a fosszilis energiakészletek kezdődő kimerülése, valamint az üvegházhatású gázok kibocsátásának csökkentésére irányuló törekvések, egyre nagyobb teret engedtek a nukleáris energia elterjedésének. Az atomenergia békés célú felhasználása mind az ipar, mezőgazdaság, egészségügy és különböző tudományok kutatások területén hasznosul.

Az atomerőművek esetén a ^{14}C az egyik legjelentősebb radionuklid, amely a környezetbe kerül és hozzájárul a nukleáris létesítmény környékén élő lakosság sugárterheléshez (Hou X. 2018).

Az atomenergia iparhoz és a radioaktív hulladékok tárolásához a radionuklidok széles skálája kötődik. Ezen létesítmények környezeti terhelésében a radiokarbon kiemelt szereppel bír, hiszen hosszú felezési idejű izotóp, mely környezeti mobilitása, rendkívül magas biológiai hozzáférhetősége miatt a legnagyobb mértékben járul hozzá a nukleáris ipar által okozott kollektív dózishoz. A PWR (pressurized water reactor: nyomottvizes reaktor) reaktorok gáznemű kibocsátásából származó becsült radiokarbon mennyisége 0,041 PBq és az éves kollektív dózis 1998-2001 közötti időszakban 10 Sv/év volt (Hou X. 2018).

Az atomreaktorok normál üzemi működése során a radiokarbon főként a ^{17}O, ^{14}N és ^{13}C valamint kisebb részt ^{15}N és ^{16}O izotópok neutronaktivációs reakciója során keletkezik a fűtőelemekben, hűtőközegben, szerkezeti anyagokban, moderátorban, valamint az urán és plutónium hasadási reakciója során. Az atomreaktorokban nagyrészt a nukleáris fűtőanyagokban keletkezik, a nagy neutronfluxus és a magas oxigén koncentráció miatt, azonban az így keletkezett ^{14}C főként a fűtőelemben marad, később a fűtőelem szilárd radioaktív hulladékként történő kezelésénél és a reprocesszálási folyamatban szabadulhat fel (UNSCEAR 2000; Hou X. 2018).

A normál üzemi működés során felszabaduló ^{14}C kémiai és fizikai formáit és mennyiségét jelentősen meghatározza a reaktor típusa. A 2. táblázat mutat néhány példát az egyes reaktortípusokra jellemző ^{14}C kibocsátásra. A paksi atomerőmű PWR típusú reaktorának működése során jellemzően 5-25%-ban szervetlen (CO_2) és 75-95%-ban szerves (CH_4, C_2H_6) formákhoz kötött a gáznemű radiokarbon kibocsátás *(IAEA, 2004)*. Jelenleg kevés kutatás lelhető fel az atomerőművek folyadékfázisú szerves ^{14}C kibocsátásával kapcsolatban. Hazánkban ilyen irányú vizsgálat 1995-ben történt, mely során a paksi atomerőmű primerköri vizében 4 kBq/l-es oldott szerves illékony szénhidrogén ^{14}C aktivitáskoncentrációt határoztak meg. A ^{14}C szénhidrogének formájában való jelenlétét a reduktív vízüzem magyarázza, illetve, hogy a VVER-típusú PWR reaktorok esetén gyakran nitrogéntartalmú vegyszereket, ammónium-hidroxid (NH_4OH) és hidrazin (N_2H_4) vegyszereket használnak a hűtőközeg kémiai állapotának szabályozására (Hou X. 2018; Veres et al. 1995; E.I. Nazarov et al. 2023), melyben nagy mennyiségben van jelen a ^{14}N.

2. táblázat Egyes reaktortípusok különböző formákhoz kötött ^{14}C kibocsátása (IAEA, 2004)

REAKTOR TÍPUSA	$^{14}CO_2$ (%)	^{14}CO (%)	^{14}C HIDROKARBONÁTOK FORMÁJÁBAN (%)
PWR (USA, Európa)	5-25	-	75-95 (CH_4 és C_2H_6)
BWR (USA, Európa)	80-95	-	5-20
HWR (Bruce unit 7, Canada)	65,5-72,8	0,2-3,7	26,7-34,4
HWR (Gentilly 2, Canada)	77,9-97,5	0,01-0,09	2,5-22,0

A gázhűtésű (GCR: Gas Cooled Reactor) és a könnyűvízhűtésű reaktorokban (RBMK) alkalmazott grafitmoderátor esetében a ^{14}C legnagyobb része szilárd hulladékként jelentik meg, valamint kisebb része gázhalmazállapotban szabadul fel és kerül a környezetbe. A könnyű vagy nehézvíz hűtőközegekben keletkező ^{14}C többnyire a légkörbe kerül, vagy folyékony hulladékként kerül részben kibocsátásra.

A BWR (Boiling Water Reactor) típusú forralóvizes reaktorok, mint például a fukusimai erőmű reaktorainak éves ^{14}C termelését 2 TBq/GWe- ra becsülik, amelyből 1,2 TBq/GWe az üzemanyagból és 0,8 TBq/GWe a hűtővízből származik (Povinec et al. 2017).

A hazánkban is működő, PWR típusú reaktor hűtőközege moderátorként is funkcionál. Mivel a hűtővíz zárt körfolyamatban dolgozik a primerkörben, vagyis a szekunder körben lévő víztől/gőztől elszeparáltan, így a ^{14}C nem tud számottevően a folyadékfázisban terjedni.

A PWR reaktorok reduktív közegben működnek, így a hűtőközegben keletkező ^{14}C jelentős része (75-95%) szerves formában (pl. metán, acetát, formiát) és kis részben (5-25%) szervetlen formában képződik és kerül kibocsátásra (IAEA, 2004; Magnusson, 2007, M. Kulkova 2011). A bórsav hozzáadásával és annak hűtőközegben történő pufferelése miatt $^{14}CO_2$, ^{14}CO termelődik, a szerves ^{14}C kis része oldott marad, míg a $^{14}CO_2$, ^{14}CO és $^{14}CH_4$ nagy része a reaktortérbe szivárog, mely később a hűtőrendszerből kigázosítással távozik. A gáznemű ^{14}C nagy része a térfogatszabályozó tartály légtérbe kerül és annak kiszellőztetésével távozik. A hűtővízben keletkező oldott ^{14}C egy részét eltávolítják ioncserélő gyanta segítségével. Ezeknek a szerves ^{14}C vegyületeknek a többsége metán (60%), a fennmaradó 40% szerves oldott nem illékony anyag, mint például formiát vagy acetát (Hou X. 2018). Meg kell jegyezni, hogy az ioncserélő gyanta csak kis mértékű oldott ^{14}C-et tud megkötni a hűtőfolyadékokból, így egy részük folyékony formában a környezetbe kerülhet. A teljes ^{14}C kibocsátás 70%-a gázformákban történik, melynek forrása az elsődleges gázkezelő rendszer, illetve egyéb folyamatokból felszabaduló gázok.

Tehát a ^{14}C izotóp mind szilárd, folyadék és gáz formában is kibocsátásra kerül a nukleáris létesítmények normál üzemeltetése során. Az átlagos ^{14}C kibocsátás PWR típusú reaktorok esetén 130 GBq/GW(e)/év (IAEA, 2004).

A nukleáris balesetek bekövetkezésének valószínűsége igen csekély, de a történelem során több komolyabb üzemzavar és baleset is történt, mely megemelte a környezeti ^{14}C szintet. A legnagyobb nukleáris katasztrófaként emlegetett, Nemzetközi Nukleáris Eseményskálán (INES: International Nuclear Event Scale) 7-es fokozatot elért 1986-os Csernobili baleset hozadékául a teljes ^{14}C kibocsátást 44 TBq-re becsülték, a teljes kibocsátott radioaktivitás 4 EBq volt (Buzinny M et al 1997, Povinec et al. 2021; Szűcs, 2013). A katasztrófa következményeként a ^{14}C gázkeverék formában került kibocsátásra az extrém magas (>3000°C) hőmérsékleten égő grafitból felszabaduló CO és CO_2 gázokkal, mely ezt követően radioaktív felhőt képezve az atmoszférába került, majd az jelentős távolságokra jutott, egészen Svédországig és Finnországig. A legjelentősebb ^{14}C emissziót a finom reaktorgrafit pora jelentette, melyet mikroorganizmusok szerves szénné alakítottak, ezáltal asszimilálódott a környezetbe (Kovaliukh et al. 1997). A balesetet követően az erőműtől 2,5 km-re vételezett faévgyűrűk maximálisan 124 pMC (modern szén %), azaz 281,6 Bq/kg C ^{14}C szintet mutattak, amely a radiokarbon tekintetében nem jelent extrém magas értéket (Buzinny et al. 1997; Povinec et al. 2017).
A fukusimai balesetben (INES skálán ugyancsak 7-es súlyosságú) három reaktor sérült, melynek teljes ^{14}C leltára a csernobili balesethez képest jóval alacsonyabb volt, mindössze 1,6 TBq (Povinec et al. 2021).
A kiégett üzemanyagok újrahasznosítása, azaz a reprocesszálás fontos a radioaktív hulladék kezelési stratégia szempontjából (Hózer, 2016). A sellafieldi reprocesszáló üzem (Egyesült Királyság) tevékenységből figyelhető meg folyékony ^{14}C kibocsátás, mely döntő részt oldott szervetlen formában történik, amely jól detektálható az ír-tengeri élővilágában és üledékében is. A mért oldott szervetlen fajlagos ^{14}C aktivitás a tengervízben 546 Bq/kg C, mely több mint kétszerese az Írország nyugati partvidékéről származó kékkagyló héjában mért 249 Bq/kg C háttér aktivitást adó mintáknak. Kutatások szerint ez a lokális ^{14}C többlet azonban csak kis dózissal terheli a cumbriai partvidék tengeri halainak, tengergyümölcseinek fogyasztóit (Tierney, 2017; Graham et al. 2017).
Mindezek ellenére a nukleáris erőművek normál működéséből, valamint a nukleáris balesetekből származó ^{14}C termelődésének aránya elhanyagolhatónak mondható a légköri atombombakísérletek és a kozmikus sugárzás által keletkező radiokarbon leltárhoz viszonyítva, ahogyan azt az 1. táblázat adataiból is láthatjuk.

2.2.3. Radioaktív hulladéklerakók

Szintén a mesterséges ^{14}C kibocsátással járó tevékenységek közé sorolható a radioaktív hulladéklerakók üzemeltetése is. A betárolt radioaktív hulladékok a nukleáris iparból (kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok), mezőgazdaságból, kutatásokból és a nukleáris medicinából származó különböző aktivitáskoncentrációjú hulladékok, melyek lehetnek nagyon alacsony (VLLW), alacsony (LLW), közepes

(ILW) vagy nagy aktivitású hulladékok (HLW). A világon keletkező teljes radioaktív hulladék 99%-a kis- és közepes aktivitású hulladék, melyeket általában felszíni, felszín közeli és kismélységű geológiai tárolókban helyeznek el. A végleges tárolók kialakítását és elhelyezési módját a radioaktív hulladékok típusa és kémiai formája, valamint a belőlük előállított hulladékcsomagok határozzák meg (Santi et al. 2022). A felszín közeli tárolók esetén alacsony és közepes aktivitású és rövid felezési idejű hulladékokat tárolnak, míg a hosszú felezési idejű és nagy aktivitású hulladékokat, valamint a kiégett fűtőelemeket mély geológia tárolókban tervezik elhelyezni (Szűcs, 2013). A létesítményekkel szemben szigorúak a követelmények annak érdekében, hogy a betárolt radioaktív anyag csak olyan mértékben kerülhet a környezetbe, hogy ne veszélyeztethesse sem az embert, sem az élő környezetet az észszerűen elérhetőnél nagyobb mértékben tehát már a mérnöki gátak tervezésénél is figyelembe kell venni a szerves és szervetlen formához kötött ^{14}C jelenlétét (Delli et al. 2022). A legvalószínűbb módja a radioaktív anyagok kikerülésének a kimosódás, majd a talaj- és rétegvizek útján való terjedés.

A radioaktív hulladékcsomagokra, azok tárolására és végső elhelyezésére meghatározott feltételek (Hulladékátvételi Követelmények) különös figyelmet szentelnek a ^{14}C izotópnak és annak kémiai formáira, mert legtöbb esetben ez a radionuklid az, amely limitálja az adott telephelyen elhelyezhető maximális hulladékmennyiséget, a környezet és az ember veszélyeztetése nélkül (Nős et al. 2010). Ugyanakkor a radiokarbon kémiai formája alapvetően meghatározhatja a hulladék kondicionálási és tárolási módját, ezáltal a hulladékkezelés költségeit is. Biztonsági elemzések során modellezik a referenciaszemély (a sugárterhelésnek leginkább kitett ember) radioaktív hulladéktárolóból származó dózisjárulékát (Neeft EAC 2018, Mibus et al. 2018).

Mára már bizonyossá vált, hogy a szerves formákhoz kötött ^{14}C izotópnak kiemelt szerepe van, mivel vízben jól oldódik, mobilis, relatíve hosszú a felezési ideje ($T_{1/2}$ = 5700±30 év) és akár gázfázisban is terjedhet. Semleges és lúgos körülmények között a geoszférában az ásványi felületekkel gyenge a kölcsönhatása, az emberi táplálékláncba könnyen beépül, ezáltal a tároló életidejének első néhány tízezer évében a legjelentősebb dózisjárulékkal bír az emberre és környezetre (Guillemot et al. 2022).

A mélységi geológiai tárolók (DGR: Deep Geological Repositories) biztonsági elemzésében is kulcsfontosságú szerepe van. A ^{14}C lebomlik, amennyiben kellő hosszú ideig tartja vissza a tároló mérnöki gátrendszere és geológiai környezete ez azonban több tízezer évben mérhető. Mobilitása azonban radiológiai következményekkel járhat, különösen, ha szerves formában van jelen a tárolóban (még inkább ha gázhalmazállapotban) (Guillemot et al. 2022). Ezért rendkívül fontos a ^{14}C formáinak ismerete a ^{14}C terjedés/kibocsátás időfüggésének és dózisjárulékának értékeléséhez. A gyorsítós tömegspektrometria kiemelt szerepet kap ezen

kutatásokban, hiszen lehetővé válik nagyon kis mennyiségű anyag (piko (10^{-12}) és femto (10^{-15}) mol) széles koncentráció tartományú vizsgálata minimális mérésidő mellett. A módszernek köszönhetően korai fázisban, nagy érzékenységgel észlelhető a hulladékcsomagokban, illetve a mérnöki gátakban bekövetkező csekély változás is, ugyanakkor validálható a biztonsági elemzéseknél használt modellrendszer is.
A szakirodalomban fellelhető néhány tanulmány a besugárzott fémek korróziós kísérleteiről, mely során vizsgálták a folyadék- és gázfázisban lévő összes szervetlen és szerves ^{14}C tartalmat. Megfigyelték, hogy az oldatban lévő ^{14}C-t hordozó karbonsavak 40%-kal járulnak hozzá a TO^{14}C tartalomhoz és a ^{14}C-et tartalmazó karbonátokkal ($^{14}CO_3^{2-}$) együttesen jelentik ^{14}C fő forrását. A fennmaradó TO^{14}C frakciót, amely kb. 60%, valószínűleg valamilyen polimer vagy szerves kolloid teszi ki. A gázfázisú aktivitás kb. 80%-ban a $^{14}CH_4$-nak tulajdonítható, ^{14}CO és egyéb ^{14}C tartalmú szénhidrogének csak nyomokban lelhetőek fel. A gázfázisú teljes szerves frakció aktivitás hozzávetőlegesen háromszorosa a teljes szervetlen ^{14}C aktivitásnak (Guillemot et al. 2022).

A radioaktív hulladékok tárolása során bekövetkező izotóptranszportban kiemelt szerepe van a mikrobiális folyamatoknak. LLW lerakók csurgalékvízmintáiban számos aerob és anaerob baktériumot azonosítottak és a szerves anyag koncentrációban figyeltek meg változásokat anaerob mikrobiális aktivitás következményeként. Ez által jelentős mennyiségű ^{14}C (pl. $^{14}CH_4$ formában) kerülhet a környezetbe radioaktív hulladékok mikrobiális degradációja révén (Francis et al. 1980). A radioaktív izotópok mennyiségéről ugyan pontos leltár készül, de általában nincs konkrét mérésen alapuló nyilvántartás a radioaktív anyagok kémiai formáiról, ezek általában csak becslésen alapulnak (pl. szerves és szervetlen ^{14}C). Például a litván maišiagala-i radioaktív hulladéktároló (1963-1989 között üzemelt) 2008-ban becsült ^{14}C leltára $1{,}76 \times 10^{11}$ Bq volt (Gudelis et al. 2010). A tárolókba betárolt szerves hulladékok általában szennyezett csomagolóanyagok, védőruházatok, papír, műanyagok, ioncserélő gyanták, szcintillációs koktélok, oldószerek és vegyi anyagok, kísérleti állati tetemek (Francis et al. 1979). Már az 1980-as években is vizsgálták a radioaktív hulladéklerakók csurgalékvizeinek és talajvízfigyelő kútjak vizének szerves anyag tartalmát és meghatározták a bennük oldott szerves (DOC) vegyületeket (különböző savak, alkoholok, aldehidek, ketonok, aromás szénhidrogének, észterek, fenolok), melyek jelenléte erősen utal a tárolóból történő kibocsátásra (Francis et al. 1979).

2.3. Vizek és vizes oldatok szénformái

A vizek minősége rendkívül változatos az eredetétől, keletkezésétől, a kőzetben való tartózkodás során bekövetkező kölcsönhatásoktól függően (Szántó et al. 2001).

Az óceánok a világ legnagyobb szénelnyelői, a teljes szénciklus készlet mintegy 96%-át raktározzák döntőrészt CO_2, CO_3^{2-}, HCO_3^- és szénsav formájában (oldott szervetlen formában DIC: Dissolved Inorganic Carbon) és hozzávetőlegesen 3%-ban oldott szerves szén (DOC: Dissolved Organic Carbon) formában. A mély és a sekély óceáni vizek közötti lassú keveredési folyamatok miatt az óceánok a legheterogénebbek ^{14}C koncentráció tekintetében. A felszínközeli vizek radiokarbon kora (tartózkodási idő) csupán párszáz év (globális átlag ~ 400 év), míg az antarktiszi kontinens körüli mély vizek kora meghaladja az 1000 évet (Cook et al. 2009). Az oldott bikarbonát egy része karbonátokként (pl. kalcit, $CaCO_3$) megkötődik a mészkő lerakódásokban (Man-Sung Yim, François Caron, 2006).

A vizek széntartalmát alapvetően meghatározza a víz típusa. A DOC a felszín alatti vizeknél jellemzően 0,2-15 mg/l közötti tartományba esik, átlagosan 2 mg/l alatti a jellemző érték, míg a felszíni vizek esetén széles tartományban mozoghat (2-30 mg/l) (Thurman, 1985).

A környezeti izotópokat (pl. ^3H, ^{18}O, ^{14}C) a csapadék már a légkörben felveszi sok egyéb, főleg gázformájú alkotóval együtt, ezáltal a lehullott csapadék a földfelszínre érkezve már egy többkomponensű oldattá válik. A stabil izotópok változatlanul megmaradnak a beszivárgott vizekben, a radioaktív izotópok koncentrációja a bomlástörvény szerint idővel csökken (Szűcs et al. 2009; Szántó et al. 2001).

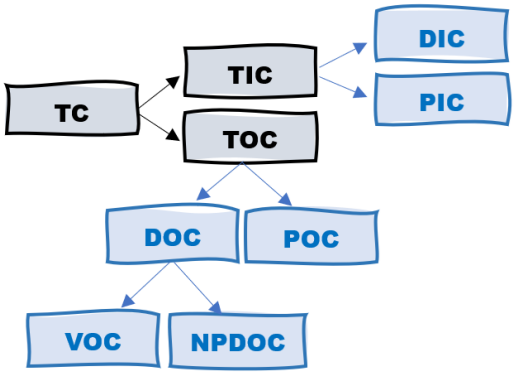
A felszín alatti vizek minőségét és összetételét a beszivárgási folyamatok, a befogadó kőzet, és talajtípus, valamint a telítetlen zónában végbemenő gázcsere, illetve mikrobiológiai folyamatok nagymértékben befolyásolják és meghatározzák. Emiatt a hidrokémiai reakciók ismerete rendkívül fontos többek között a felszín alatti vizek tartózkodási idejének meghatározásánál (Szántó et al. 2001).

A vizekben, oldatokban lévő szén többféle frakcióban is jelen lehet. A 2. ábra szemlélteti a folyadékokban lehetséges szénfrakciókat. Oldott szerves szén (DOC: Dissolved Organic Carbon) alatt értünk minden olyan szerves anyagot, amely oldódik vagy áthalad a 0,45 μm-es szűrőn. A DOC két frakcióból áll, melynek jelentős része az NPDOC (Non-Purgeable Dissolved Organic Carbon: nem-kiűzhető oldott szerves szén) és kisebb része a VOC (Volatile Organic Carbon: illékony szerves szén), amely természetes vizeknél jellemzően kevesebb mint 0,05mg/l (Thurman, 1985).

A POC elnevezés kettős jelentésű, ugyanis jelenti a szuszpendált részecskéket, amelyeket a 0,2-10 μm-es szűrő visszatart (ez esetben Particulate Organic Carbon, POC=TOC-DOC), valamint kiűzhető szerves szénként (Purgeable Organic Carbon, POC=NPOC-NPDOC) a buborékoltatással felszabadítható organikus szerves szenet is érthetjük alatta (Kumar et al. 2014). Az NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon), vagyis a nem-kiűzhető szerves szén buborékoltatással nem eltávolítható, míg az NPDOC (Non-Purgeable Dissolved Organic Carbon) csak az oldott formában lévő, buborékoltatással el nem távolítható szerves szénformákat jelenti (Bisutti et al. 2004).

A vízelemzések során alkalmazott szerves széntartalmak terminológiáját és

meghatározásuk módszereit az MSZ EN 1484:1998 Vízelemzés szabvány tartalmazza, amely az összes szerves széntartalom (TOC) és az oldott szerves széntartalom (DOC) meghatározásának irányelveit is leírja.



TC	Teljes Szén
TIC	Teljes szervetlen szén
TOC	Teljes szerves szén
DIC	Oldott szervetlen szén
PIC	Szervetlen szén részecskék
DOC	Oldott szerves szén
VOC	Illékony szerves szén
POC	Szerves szén részecskék
NPDOC	Nem kiűzhető oldott szerves szén

2. ábra A folyadék mátrixban előforduló különböző szénformákra alkalmazott szakkifejezések (saját ábra Bisutti et al. 2004; St-Jean G 2003 publikációja alapján)

A szerves szén talajból talajvízbe történő transzportját, a talaj vízviszonyai és a talaj szerkezete és összetétele befolyásolja. A talajvízben lévő szerves anyagok általában könnyítik a nehézfémek és a radionuklidok oldhatóságát, emiatt is lényeges ezen komponens vizsgálata. A természetes oldott szerves anyagok (huminanyagok) mellett mesterséges forrásokból is származhat szervesanyag növekmény, ezáltal ezen frakció vizsgálatával pontosabb képet kaphatunk a tényleges antropogén szennyezésről (Wassenaar et al. 1990; Barisevičiūtė et al. 2020).

2.4. Borminták, mint vizes oldatok vizsgálata

A ^{14}C antropogén radionuklid, amely nagy mennyiségben keletkezett a nukleáris atomfegyverkísérletek során. A légköri CO_2 ^{14}C tartalma 1963-ban érte el a csúcspontot a Föld északi féltekén, mikor a természetes hátteret 100%-kal meghaladó ^{14}C szintet figyeltek meg. A ^{14}C izotóppal nyomjelzett szén-dioxidot a növények (pl.borszőlő) s stabil szenet tartalmazó CO_2-hoz hasonlóan a fotoszintézis során veszik fel. A szén az etanolban és más szerves vegyületekben is jelen van (ecet, almasav) (Hajdas et al. 2021; Rom et al. 2000; Povinec et al. 2020). Az évente termelt borok radiokarbon koncentrációja a szőlő növekedési időszakában a légkörben lévő ^{14}C szintjét tükrözi, természetesen ha a borkészítési folyamat során nem adagolnak cukrot a borhoz.

A borok illetve más alkoholok (pl. whisky) ilyen jellegű vizsgálata több tudományterületen is hasznos lehet, tanulmányozható a helyi bioszféra múltbeli ^{14}C

szintje, akár nukleáris környezetellenőrzési céllal is, és élelmiszerhamisítási vizsgálatok során is bizonyítottan alkalmazható módszeré vált (Cook et al. 2020.; Povinec et al. 2020). Az általam kidolgozni kívánt oldott szervesanyag ^{14}C vizsgálatokkal a borok vizsgálata is lehetővé válik, így ezen a területen is kívánom mutatni a kidolgozott módszerek alkalmazhatóságát.
Az aszúk esetén a cukortartalom magas, 120 mg/l feletti, így a vizsgált mintamennyiség nagyon minimális AMS méréstechnika alkalmazásával, csupán 10-50µl, amely a rendkívül drága borok vizsgálatánál fontos szempont.
A nukleáris atomfegyverkísérletek olyan kalibrációs görbe létrehozását segítették, amellyel pl. az oldott szerves szén (DOC) frakció ^{14}C preparálási módszerének megfelelőségellenőrzésére is használhatunk.

2.5. Radiokarbon mérési lehetőségek

A radiokarbon kormeghatározás atyja, Willard F. Libby munkássága óta a ^{14}C méréstechnika rengeteget fejlődött.
Kezdetben az aktivitásmérésen alapuló technikák jelentek meg, ilyen berendezés a GPC (Gas Proportional Counting: gáztöltésű proporcionális számlálási technika). A meghatározás során a mintából CO_2-ot állítanak elő és ezt egy vákuumtömör csőbe töltik töltőgáz kísérletében, a radioaktív bomlás következtében a töltőgáz vezetővé válik, ezáltal a bomlások elektromos jelként detektálhatóak (Bódizs, 2009; Cook and van der Plicht, 2014; Csongor and Hertelendi, 1986).
A folyadékszcintillációs számlálási technika (LSC: Liquid Scintillation Counting) egy igen elterjedt, alacsonyabb költségek mellett üzemeltethető detektálási módszer, a minta széntartalmát folyadék formába hozzák (legelterjedtebb eljárás a benzol szintézises eljárás), szcintillációs koktéllal összekeverik, amely a mintában lévő ^{14}C bomlása során fényfelvillanással válaszol, a jeleket fotoelektron-sokszorozó detektálja. Ezeknek a méréstechnikáknak a mintaigénye nagyobb, több grammnyi és többnapos mérésidőt kívánnak (Bódizs, 2009).
A gyorsító tömegspektrometria (AMS: Accelerator Mass Spectrometry) megjelenésével lehetővé vált a szénizotópok arányának mérésse ($^{14}C/^{12}C$ és $^{14}C/^{13}C$) a mintamennyiség és a mérésidő is jelentősen lecsökkent. A mérés során a minta széntartalmából CO_2-ot állítanak elő és ezt mérhető grafitmintává alakítják vagy közvetlenül gázformában mérik. A Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumában az Environ MICADAS típusú AMS kiegészítve GIS (gázionforrásos) rendszerrel, 50 µg alatti CO_2 minta mérésére is van lehetőség, pár perces (13 ± 7 perc) mérésidővel és 0.0050 ± 0.0018 $F^{14}C$ mérési háttér mellett (Molnár et al. 2021).
Az általam vizsgált nagyrészt felszín alatti vizek ^{14}C izotóp meghatározásának nehézségeit a vizsgált minták jellemzően alacsony szerves széntartalma okozza. A szervetlen széntartalom esetén a GPC valamint az LSC is alkalmazható, azonban a

gyorsítós tömegspektrometria lehetőséget biztosít minimális mintamennyiség (>100 µg szén mérése kevesebb mint 500 ml vízmintából) elemzésére, ezáltal a megfelelő mintapreparálási protokoll kidolgozásával vízminták szerves ^{14}C vizsgálatát is elvégezhetjük, amelynek az oldott szerves széntartalma csupán 0,5-1 mg/l.
A nukleáris ipari alkalmazásban az LSC méréstechnika terjedt el, a magasabb aktivitáskoncentrációk mérésére, ahol nem feltétel a nagyérzékenységű eszköz (AMS) alkalmazása.
Az elmúlt években megjelentek újabb radiokarbon méréstechnikák, mint pl. a PIMS (positive ion mass spectrometry: pozitív ion spektrometria) is, amelynek nagy előnye hogy a mérés közvetlenül a mintagázból elvégezhető, ezáltal a grafitizálási folyamatra nincs szükség a minatelőállítás során.
A nukleáris ipar ^{14}C kibocsátás meghatározásánál a CRDS méréstechnikát (cavity ring-down spectroscopy: üreg lecsengési spektroszkópia) eredményesen alkalmazzák nyomgázok kimutatására (Fatima et al. 2021).

2.6. A DOC frakció ^{14}C módszer fejlesztésének jelentősége a vízkorok mérésében

A vizek ^{14}C kormeghatározása elengedhetetlen a paleohidrológiai és paleoklimatológiai vizsgálatokban és az alkalmazott hidrogeológiai kutatásokban. A vízből mért ^{14}C adatok általában lehetővé teszik a regionális geohidraulikai paraméterek meghatározását és a vízháztartás ellenőrzését (Cook and Herczeg, 2000). A vizek tartózkodási ideje, vagyis az az elméleti időtartam, amelyet a víz egy adott víztartóban a beszivárgása óta eltölt általában jól meghatározható, amennyiben két fontos feltétel érvényesül. Az egyik szempont, hogy vízzáró réteg alakul ki a beszivárgást követően a víztartó fölött és ezzel zárt rendszer alakul ki, mely hatására friss csapadék, vízutánpótlás nem keveredik a mintázott víztesthez. A második feltétele a sikeres vízkor megadásának, hogy ismernünk kell a vízben lévő oldott karbonát kezdeti fajlagos ^{14}C aktivitását a beszivárgás idejében (Geyh M. 2000).
Leggyakrabban a ^{14}C vízkor megadása a vizek szervetlen széntartalmából (DIC) történik, hiszen a talajvizekben jelentős mennyiségben van jelen oldott karbonát, mely nagyrészt biogén eredetű, de tartalmaz mészkőből származó bikarbonátot is. Ezek a jelenlévő karbonátok a vizek radiokarbon aktivitásának hígulását okozzák, így az abszolút radiokarbon meghatározáshoz korrekcióra van szükség (Tamers, 1975).
A DOC alapú víz tartózkodási idők meghatározására több tanulmány született már az 1980-1990-es években is, melyek azt bizonyították, hogy általában a DOC adatok fiatalabb korokat adtak, mint az ugyanabból a vízből származó DIC adatok, amely összhangban van azzal az elképzeléssel, mely szerint a DOC frakció jelentősen kevesebb, a víztartóból származó szennyező szenet tartalmaz. Ezek a tanulmányok azt is megmutatták, hogy bizonyos DOC frakciók relatíve inertnek tűnnek, és valószínűleg a legjobb eszközei annak, hogy a víz tartózkodási idejére a legreálisabb értéket adja (Burr et al. 2001; Thomas et al. 2021). Bár számos környezetben sikeresen

alkalmazták már a DOC ^{14}C módszert, nem nyert még általános alkalmazhatóságot a hidrológiai tanulmányokban, ahogyan a DIC technika, főként a mintaelőkészítés és mérési technika nehézségei miatt.
A DOC jelentős része fulvosavakból áll, melyeknek fizikai-kémiai stabilitása nagy a mélyebb talajvizekben a geokémiai átalakulási folyamatok miatt, ezért alkalmasak az idős felszín alatti vizek kormeghatározására (Heine és Einsiedl 2021; Geyer et al. 1993; Aravena et al. 1993). A felszín alatti vizekben a koncentrációja nagyon csekély, átlagosan mindössze 1 mgC/liter. A telített zónában a hidrokémiai reakciók csökkenthetik a DIC ^{14}C fajlagos aktivitását a radioaktív bomlástól függetlenül, a DOC azonban nem, illetve kevésbé érzékeny az ilyen reakciókra, ezért a DOC ^{14}C mérésekből meghatározott tartózkodási idők potenciálisan megbízhatóbbak lehetnek, mint a DIC méréseken alapulók (Geyh M. 2000; Burr et al. 2001; Thomas et al. 2021) Dolgozatomnak és doktori munkámnak ugyan nem célja a ^{14}C vízkor meghatározás átfogó áttekintése, azonban fontosnak tartom megjegyezni, hogy az általam fejlesztett szerves ^{14}C mérésnek, mint alkalmazásnak nagy jelentősége van ezen a területen is.

2.7. Mintavételi és mintatárolási, tartósítási módszerek vizek esetén

A minta tárolásának módját meghatározza az elemzési módszer és a költségek is, azonban az optimális tartósítási technika érdekében fontos, hogy a minta minősége, összetétele (mikrobiológiai folyamatokból eredően és a tartósítószer jellege miatt) ne változzon jelentősen az elemzés elvégzéséig és ne okozzon fals eredményeket, hiszen a főbb elemzési hibák gyakran a minta szénszennyezésével, a mintatárolásával kapcsolatosak (Mopper and Qian 2006).

A szerves széntartalomra vett vízminták helyes tárolására és tartósítására több gyakorlat, tanulmány és szabvány született. A felszín alatti vizek mintavételezéséhez radiokarbon méréshez több MSZ szabvány ad iránymutatást (MSZ ISO 5667-11:2012 Vízminőség. Mintavétel. 11. rész: Útmutató a felszín alatti vizek mintavételéhezés MSZ EN ISO 5667-3 Vízminőség. Mintavétel 3. rész: a vízminták tartósítása és kezelése), melyek értelmében a ^{14}C mérésre vett DIC vízmintát sötét helyen 3±2 °C-on tároljuk feldolgozásig, illetve barna üvegedényt alkalmazunk mind a szervetlen és szerves komponens esetében is. Javasolt protokoll, hogy a mintákat 24 órán belül a laboratóriumba szállítsák, szűrjék és a lehető legrövidebb idő alatt feldolgozzák (Lloyd et al. 2022). Az oldott szerves széntartalom (DOC) meghatározása esetén javasolt a mintavételi helyszínen történő szűrés, a minta savanyítása (H_3PO_4 adagolásával), illetve lehetőség szerint -18°C-ra való hűtése. Az MSZ EN 1484:1998 Vízelemzés, az összes szerves széntartalom (TOC) és az oldott szerves széntartalom (DOC) meghatározásának irányelvei szabvány 7. fejezetében olvasható a mintavétel és minták előkészítésére vonatkozó ajánlás. Javasolják többek között a foszforsavval történő pH<2 értékre beállítást, valamint illékony szerves vegyületek előfordulása

esetén savazás nélkül 8 órán belül ajánlott feldolgozni a mintákat. Más esetben -18 és -20 °C közötti hőmérsékleten kell tárolni, legfeljebb 7 napig.
A legtöbb szakirodalom (tengervíz mintázás esetén) a minta fagyasztását preferálja (Sugimura and Suzuki 1988; Tupas et al. 1994; Walker et al. 2017; Druffel et al. 2013, Fang et al. 2020), vagyis közvetlenül a mintavételt követően -20°C-on tárolják a mintákat. Ezzel a kezelési technikával akár 5 hónapos tárolás után sem mutattak ki jelentős minőségi változást a vizekben (Tupeas et al. 1994).
A mérendő komponens nagyon pici anyagmennyisége miatt a bevitt esetleges szennyeződések hatása igen jelentős lehet, ezért a szerves ^{14}C mintavétel esetében egyes szakirodalmak az elősavazott (10% HCl) üvegedények használatát írják le, melyet 3 órán át tartó 500°C-os (S Murseli et al. 2019) vagy 450°C 4 órás (Fang et al. 2020) kikályházással előkezelnek. A terepi szűréshez alkalmazott szűrők (GF 0,7 µm) kiizzítása is lényeges lépés, ezért azokat 450°C-on 4-5 órán át kifűtjük a mintavétel előtt (Lang et al. 2016, Fang et al. 2020; Lloyd et al. 2022).
A mintavételi helyszínen történő fagyasztás komplikált logisztikát és jelentős anyagi terhet jelent, valamint egyes terepi viszonyok között nem megoldható annak végrehajtása. A prezerválószerek alkalmazása is felvet több problémát. Egyes tanulmányokban a DI^{14}C-re vételezett vízmintákat $HgCl_2$-dal kezelték (Griffith et al. 2012). A $HgCl_2$ egészségügyi szempontból is kerülendő, a HCl erős sav, mely hidrolizálni képes és a DOC molekulák összetételét módosíthatja. A klór bevitele a rendszerbe alapvetően nem kívánatos a ^{14}C meghatározásokhoz, ugyanis befolyásolja a CO_2 minta grafittá történő redukcióját (Walker et al. 2017). Druffel et al egy 2013-as tanulmányában a DOC ^{14}C bizonytalanság és az effektusok minimalizálása érdekében javasolta a duplikált mintavételeket, a DOC standardok és az esetlegesen alkalmazott Milli-Q™ hígítóvíz folyamatos ellenőrzését, és a minták felolvasztását közvetlenül a feldolgozás előtt.

2.8. Oldott szerves ^{14}C mintapreparálási technikák

Napjainkban már több különböző módszerrel van lehetőség a vízminták szerves ^{14}C előkészítésére, mely alkalmas AMS méréshez. Ilyen módszerek például az UV oxidációs (Lang et al. 2016, Xu et al. 2022), fagyasztva szárítás és égetés (Wacker L et al. 2013), szilárd fázisú extrakció (Dittmar et al. 2008), ultrafiltrálási technika (Benner et al. 2004) és a nedves oxidációs eljárás (Leonard et al. 2013, Molnár A et al. 2022).
A szárítás és égetéses módszer során a 2-3-as pH-ra beállított vízmintákat beszárítják (fagyasztva szárító berendezés segítségével) egy kvarccsőbe, melyet leforrasztanak és réz-oxiddal 900 °C-on égetik el a maradék DOC tartalmat (Palmer et al. 2001; Burr et al. 2001) vagy üveg égetőcsőbe szárítva a mintát réz-oxiddal és ezüsttel 550 °C-on elégetik (Schiff et al. 1997).

3. táblázat a különböző szerves ^{14}C mintaelőkészítési technikák előnyei és hátrányai (Druffel et al. 2022; Lang et al. 2016, Leonard et al. 2013, Xu et al 2022, Murseli et al. 2019, Burr et al. 2001)

LEGELTERJEDTEBB SZERVES MINTAELŐKÉSZÍTÉSI TECHNIKA	ELŐNYÖK (+) / HÁTRÁNYOK (-)
Szárítás és égetés	+ legegyszerűbb módszer + a minta összes DOC tartalma meghatározható + alacsony analitikai háttér - kicsi a bemérhető mintatérfogat, ezért nagyobb szervesanyagtartalomnál alkalmazható
Szilárd fázisú extrakció (SPE)	+ elsősorban tengervíznél alkalmazzák - meglehetősen rossz kihozatali hatásfok - teljes DOC meghatározásra nem alkalmas
UV oxidációs módszer	+ vegyszerigénye csekély + extrém alacsony háttér érhető el + édes- és sós vízi meghatározásoknál is alkalmazható - drága, bonyolult berendezést igénylő módszer
Nedves oxidációs eljárás	+ nagy mintatérfogatok alkalmazhatóak - tengervizeknél nem alkalmazható

A szilárd fázisú extrakció (SPE) esetén hidrofób szilícium-dioxid vagy polisztirol gyantákat alkalmaznak a DOC leválasztására (Druffel et al. 2022). A tengervizek ezen frakciójának elválasztására régóta alkalmazzák az ultraszűrést, melynek előnye, hogy mindenféle kémiai behatás és torzítás nélkül leválasztható az oldott szerves forma. A módszer hátránya, hogy viszonylag alacsony a DOC visszanyerés (10-30% közötti), és csak a nagy molekulatömegű DOC-ra korlátozódik (Druffel et al. 2022; Coppola et al. 2015). Az SPE jól kombinálható az ultraszűréssel (UF), hiszen az UF eljárással megtörténik a nagy molekulatömegű oldott szerves anyag (HMW DOM) szétválasztása, a fennmaradó LMW, vagyis kis molekulatömegű DOM az SPE technikával választható le. Tehát ezekkel a módszerekkel lehetőség van a különböző szerves molekulák különböző osztályainak frakcionált vizsgálatára (Leonard et al. 2013; Broek et al. 2017).

A fotokémiai reakcióval történő roncsolás mondható jelenleg a leghatékonyabb technikának, hiszen a legalacsonyabb hátteret ezzel a módszerrel lehet elérni (≤0,7 pMC) (Fang et al. 2019). Ennek oka, hogy vegyszerigénye minimális, csupán a DIC kihajtásához szükséges H_3PO_4 hozzáadása történik, oxidációs hatékonyság már 95% feletti és ma már olyan reaktorok is rendelkezésre állnak, amelyben párhuzamosan akár 12 minta is feldolgozható (Xue et al. 2015). A módszer hátránya, hogy bonyolult és költséges berendezést igényel és ügyelni kell az UV-álló alkatrészek és a besugárzási geometria kiválasztására (Steier et al. 2013; Druffel et al. 2013), a

fotokémiai reakció során keletkező O_3 keletkezése megelőzendő vagy körültekintő elvezetést igényel.
A rendkívül perzisztens szerves szennyezők (pl a fenolok) roncsolására alkalmazzák az UV, ózon (O_3) és hidrogén-peroxid vagy titán-dioxid (TiO_2) különböző kombinációját (Suzuki et al. 2015; Agbaba et al. 2016). A gyakorlatban leginkább alkalmazott különböző szerves mintaelőkészítési technikák előnyeit és hátrányait a 3. táblázat foglalja össze, melynek tartalmát Druffel et al. 2022; Lang et al. 2016, Leonard et al. 2013, Xu et al. 2022, Murseli et al 2019, Burr et al 2001 publikációiból gyűjtöttem össze.

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

3.1. Vízmintavételi és mintatárolási, tartósítási módszerek vizsgálata

Egy átfogó vizsgálati program keretében megvizsgáltam, hogy az eltérő kezelési és tárolási módok hogyan befolyásolják a ^{14}C eredményeket a vízminták esetében. A cél az volt, hogy a lehető legköltséghatékonyabb, terepen is könnyen kivitelezhető, egyszerű, biztonságos egységes megoldást találjak a ^{14}C mérésekre vett vízminták tartósítására és kezelésére. Az IAEA ajánlása szerint, melyet a mintázási eljárások izotóphidrológiai vizsgálatok esetén javasol, a $HgCl_2$ oldat mellett 5 csepp I_2-KI oldat hozzáadását írja le 100 ml vízmintához, mint prezerválási eljárás.
Egy vizsgálati kampány és tanulmány keretében vizsgálatra kerültek különböző mintatárolási és kezelési technikák, melyeknél tanulmányoztam a felszín alatti vízminták eltarthatóságát, a módszerek stabilitását és a megbízhatóságát DI^{14}C AMS vizsgálatokra. A választott talajvízfigyelő kutak vizei meglehetősen idősek (<2 pMC) illetve közepes ^{14}C korúak (10-20 pMC) voltak.
A vizsgálat során a 6 mintavételi kútból több párhuzamos minta is begyűjtésre került, a következő módokon: (I.) Normál mintavétel, melyek hűtve lettek tárolva; (II.) Normál mintavétel, de jobban záró üvegbe; (III.) Normál mintavétel, de hűtés nélkül tárolva; (VI.) Mintavétel KI-tartósítás és hűtés mellett; (V.) I_2-KI-os tartósítással, de nem hűtött minta, (VI.) Helyszíni karbonátlecsapással vett minta. A fenti módon begyűjtött párhuzamos mintákat több alkalommal is feltártam, először 1-2 héttel a mintavételt követően (1. feltárás), majd 1,5 hónappal a mintavételt követően (2. feltárás), illetve egy 3. feltárásban a problémás eredményeket adókat megismételve, immár már közel 3 hónappal a mintázási időpontot követően (3. feltárás). Ezen vizsgálatok során az alkalmazható különböző fecskendőszűrőfeltétek és szűrőpapírok is tesztelésre kerültek, mivel ezek jelentős szerves szénhozzájárulást eredményezhetnek (Yoro et al. 1999).

3.2. Vizek oldott széntartalmának vizsgálati módszere

A vízminták szerves széntartalmának vizsgálata esetén a mintabeérkezést követően első lépésként meghatározzuk a minta különböző szénfrakcióinak koncentrációját. Ezen információ az abszolút ^{14}C aktivitáskoncentrációjának számításához (Bq/L), a minta szerves és szervetlen széntartalmának (g/L) pontos ismeretéhez elengedhetetlen, ezért az Isotoptech Zrt. Analitikai Laboratóriumában működő TOC-TN mérőműszer (Shimadzu TOC-V_{CPN}) segítségével meghatározásra kerülnek külön-külön a vizek oldott szervetlen (DIC), teljes oldott (TDC) és szerves kötésben lévő széntartalmai (NPDOC).
Az oldott szerves széntartalom meghatározása a ^{14}C mintapreparálás megkezdése előtt is lényeges lépés, hiszen információt kapunk arról, mennyi kiindulási mintatérfogat

szükséges ahhoz, hogy az AMS méréshez megfelelő szénmennyiséget nyerjünk ki, illetve, hogy kinyerhető-e egyáltalán kielégítő mennyiségű szén a mérés elvégzéséhez. Az oldott anyagmennyiségek mérésének jelentőségét az is adja, hogy a kapott szénkoncentrációk (TDC, DIC, NPDOC), valamint a két könnyebben mérhető frakció radiokarbon eredményeiből (DI^{14}C és TD^{14}C), a harmadik, nehezebben mérhető oldott szerves ^{14}C frakció aktivitáskoncentrációjára becslés adható az anyagmérleg által. A becslés hibája szerves ^{14}C-re jelentős lesz, a több nagyságrenddel eltérő mennyiségek összevetése miatt (a szerves ^{14}C tömege több nagyságrenddel kevesebb mint a szervetlené), de ez egy jó kiindulási alapot ad a várható szerves radiokarbon aktivitásszintek megismerésére.

3.3. Mintaelőkészítési módszerek és fejlesztésük

3.3.1. Oldott szervetlen ^{14}C DIC mintaelőkészítési módszer AMS méréshez

A szervetlen széntartalom ^{14}C vízminta előkészítése mára már rutinszerű, széleskörűen alkalmazott egyszerű mintaelőkészítési technika az AMS mérések esetén. A DI^{14}C preparálás során foszforsav (H_3PO_4) hozzáadásával felszabadítjuk a szervetlen szénalkotókat a mintából.
Első lépésként 10-20 ml vízmintát beinjektálunk egy előzetesen levákuumozott szeptumos reakciócellába 0,45µm-es cellulóz-acetát (CA) fecskendőszűrőn keresztül, majd 2 ml 85%-os foszforsav hozzáadásával (pH<3) a szervetlen formában kötött szenet szén-dioxiddá konvertáljuk. Ezt követően a reakciócellát termosztáljuk fűtőblokkban 1 órán keresztül 75 °C-on (Molnár et al. 2013). A mintából felszabaduló CO_2-ot kriogenikusan tisztítjuk egy gázkezelő rendszeren, melyből mérhető grafitmintát (AMS target) állítunk elő (Rinyu et al. 2013).
Ez az elterjedt, egyszerű technika rendkívül gyors mintaelőkészítést biztosít, minimális vegyszerigény mellett és közel sem olyan érzékeny a szennyezőkre, mint a szerves ^{14}C előkészítés.

3.3.2. Saját mintaelőkészítési módszerfejlesztések bemutatása

3.3.2.1. Teljes oldott széntartalom radiokarbon mintaelőkészítési módszer fejlesztése AMS méréshez

A vízminták oldott teljes ^{14}C (TD^{14}C) méréséhez a kidolgozott mintaelőkészítési technika alapja a MSZ ISO 6060:1991-es szabványban leírt kémiai oxigénigény meghatározás módszere. A szabvánnyal ellentétben az oxidáció során keletkező CO_2-ra van a továbbiakban szükség, ezért a roncsolás zárt rendszerben történik, majd a keletkezett CO_2 gáz kriotechnikai tisztítást és graftizálást követően kerül AMS ^{14}C mérésre.

A szabványban előírt receptúra módosításával olyan erélyes oxidálószer használható, amely szervetlen és a szerves anyagok nedves oxidációs roncsolását végzi. Ezen komponensek együttes felszabadítására Ag_2SO_4 és $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4 oldat került felhasználásra, mely a következő vegyszerekből tevődik össze (2):

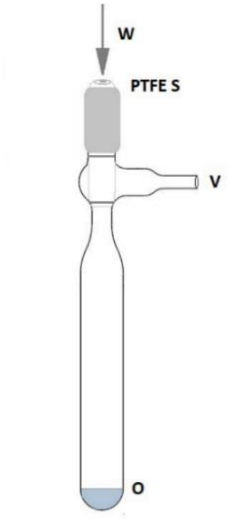
$$100 \text{ ml } H_2O + 900 \text{ ml } H_2SO_4\ 96\% + 18 \text{ g } Ag_2SO_4 + 49 \text{ g } K_2Cr_2O_7. \qquad (2)$$

Az oldathoz desztillált ioncserélt víz (KOI víz) szükséges, valamint a kálium-dikromátot ($K_2Cr_2O_7$) és az ezüst- szulfátot (Ag_2SO_4) kemencében kell előkezelni 2 órán át 250°C-on.

Az elkészült roncsolóoldatot minden felhasználás előtt előkezeljük, fűtőblokkban 120°C-on fűtjük 1 órán át.

A TD^{14}C mintaelőkészítésekhez erre a célra gyártott tefloncsapos reakcióedényt alkalmazunk (a reakciócellát a 3. ábra szemlélteti). A teflon csapszárba lett integrálva a szeptumos feltét, melyen keresztül injektálható a sav és a minta. Szeptumként savnak ellenálló teflonbevonatos típust alkalmazunk.

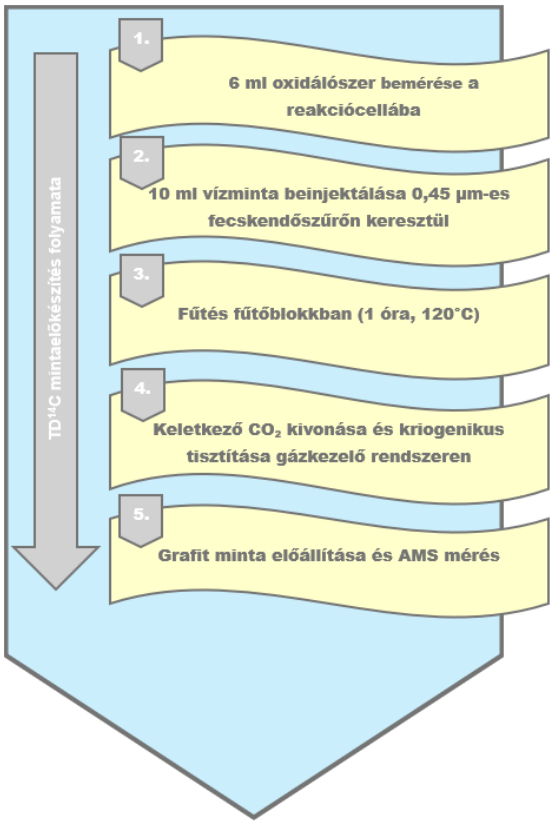
A teljes oldott szerves szén frakció meghatározásához általában elegendő 10 ml vízminta, melyet 0,45 vagy 0,7 μm-es kvarcszűrő feltéten szűrünk át, az injektálás során. A beinjektált leszűrt vízhez 6 ml roncsolóoldatot injektálunk egy tefloncsapos reakció ampullába, melyet előzetesen vákuum alá helyeztünk ($2x10^{-2}$ mbar).



3. ábra TD^{14}C mintafeltáró reakciócella sematikus rajza (w: folyadékminta befecskendezés PTFE S: Teflon szeptum V: Teflon csap O: roncsolóoldat

A roncsolás során a mintát 120 °C-on termosztáljuk 2 órán át, majd a keletkező CO_2 mintát ugyanúgy kezeljük tovább, mint a DI^{14}C feltárás után. A mintaelőkészítési folyamatot a 4. ábra mutatja be. A módszer nagy előnye, hogy nem hagyja figyelmen

kívül a szerves frakciót, ezzel implementálható a pontosabb dózisszámításokhoz és közel ugyanannyi idő és energiabefektetéssel jár, mint a DI^{14}C meghatározás (Molnár A. et al. 2022.).



***4**. ábra TD^{14}C mintaelőkészítésének folyamatábrája*

3.3.2.2. Oldott szerves ^{14}C mintapreparálási technika fejlesztése AMS méréshez

A nedves oxidációs eljáráshoz többféle roncsoló vegyszert említ a szakirodalom. Leonad et al (2013) szilárd $KMnO_4$-et alkalmazott, de alkalmazható szervesanyag roncsoláshoz kálium-dikromát, nátrium-perszulfát ($Na_2S_2O_8$, vagy $K_2S_2O_8$) $AgNO_3$ oldat katalizátorral (Murseli et al. 2019; Ahn et al. 2013).
A mintaelőkészítési technika kidolgozásánál a lehető legteljesebb, átfogó roncsolás volt a célom, nagyon speciális eszközigény (UV roncsoló) nélkül, ezért Leonard et al, 2013-as módszerét fejlesztettem tovább. Ennek során a szerves frakció külön vizsgálatára kidolgozásra került egy olyan nedves oxidációs eljárás ^{14}C AMS mérésre, melynek alapja a TD^{14}C mintaelőkészítéshez már alkalmazott oxidálószeres eljárás volt (5. ábrán látható a TD^{14}C és NPDO^{14}C szerves roncsolás, melyekhez ugyanazt a roncsolóoldatot alkalmaztam) (Molnár A et al. 2022).

A szerves ^{14}C mintaelőkészítési technika igen érzékeny a szénszennyezésre, hiszen a vizsgált minták szerves széntartalma jellemzően rendkívül alacsonyak (a felszín alatti vizek esetében kevesebb mint 1-2 mg/l) (Wassenaar et al. 1990; Hendry and Wassenaar 2005).

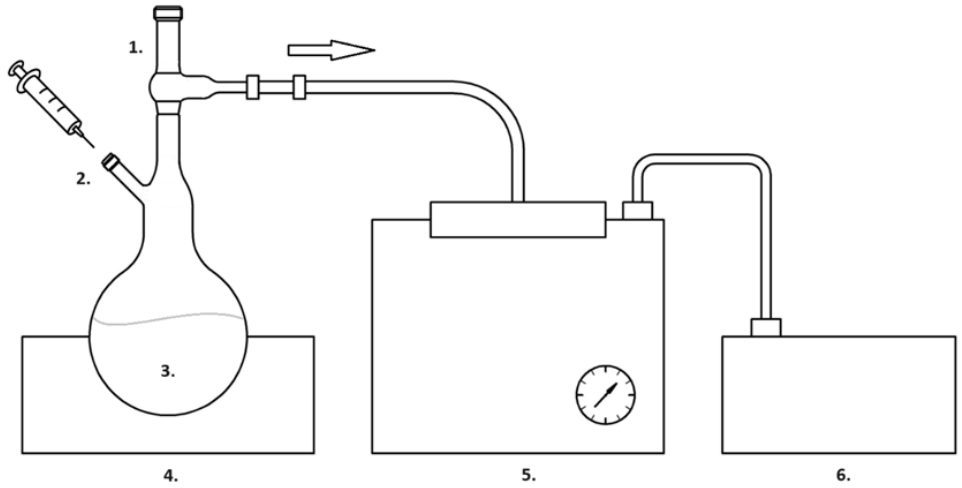
5. ábra NPDO^{14}C és TD^{14}C roncsolás dikromátos kénsavoldattal

Az általam kidolgozott módszerhez szükséges vízmennyiség 400-800 ml közötti, tehát a kinyerhető széntartalom 0,2-0,4 mg/minta lesz, melyet már a legkisebb bevitt szénkontamináció (akár 0,01 mg C) is nagy mértékben befolyásolhat/módosíthat. A preparálás során nem a teljes oldott szerves szén (DOC) vizsgálatát végezzük, mivel a mintaelőkészítés korai szakaszában (vákuumbepárlás) az illékony szerves anyagok eltávoznak a mintából, így a módszer a nem kiűzhető oldott szerves szén (NPDOC) meghatározására korlátozódik, mely egyébként jellemzően a DOC frakció döntő hányada.

Első lépésként oldott szerves széntartalomtól függően bemérjük a reakciólombikba az előfűtött (450°C, 5óra) 0,7 µm GF/F szűrőn leszűrt vízmintát és hozzáadunk 2 ml 85%-os foszforsavat (extra pure ACROS 85% H_3PO_4). A foszforsavas vizet tartalmazó lombikot egy vákuumbepárló rendszerre csatlakoztatjuk (Burr et al. 2001), mely egy fűtőegységből (40 °C-on termosztál), egy liofilizálóból és egy olajmentes vákuumszivattyúból áll. A bepárló rendszer sematikus rajzát az 6. ábra mutatja.

A bepárlás során a víztartalom jórészt távozik és a folyamat végére csak a tömény foszforsavas párlatban, a nem illékony szerves anyag marad vissza (A. Leonald et al.

2013). Ehhez a koncentrált mintához harmadik lépésként hozzáadunk 5±1 ml-t a TD^{14}C feltárás során is alkalmazott krómkénsavas roncsolóoldatból úgy, hogy a lombikban 2x 10^{-2} mbar statikus vákuumot tartunk.

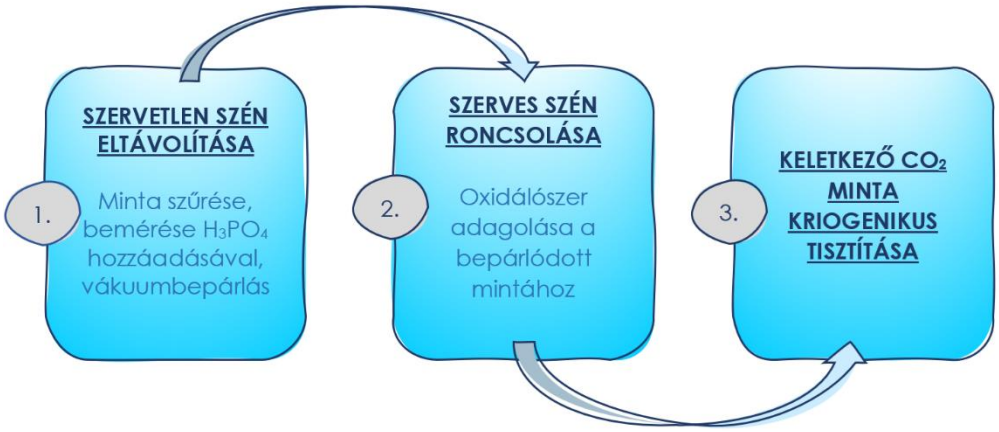


6. ábra NPDO^{14}C mintaelőkészítéshez összeállított vákuum desztilláló rendszer felépítése (1. Tefloncsap 2. Teflon bevonatos szeptum 3. Reakciólombik; 4. Fűtőblokk (40°C); 5. fagyasztva szárító; 6. száraz vákuumszivattyú)

Az oxidálószer utólagos beadagolását a vákuumtérbe egy saját fejlesztésű, egyedi kialakítású feltáró lombik használata teszi lehetővé, melyen egy szeptumos injektáló fej lett kialakítva, ahol az üvegfecskendővel és tűvel megoldható a folyékony oxidálószer vákuumtérbe injektálása. Az oxidációt egy órán át tartó 120 °C-os termosztálással segítjük. A kinyert CO_2 gázt, mint minden AMS mérésre készített mintát, kriogenikus úton megtisztítjuk egy gáztisztító rendszeren, majd a grafitelőállítást követően AMS mérés végezhető (Rinyu et al. 2013). A kidolgozott mintaelőkészítési metódus fő lépéseit a 7. ábra szemlélteti.

A vízminták szerves radiokarbon előkészítésnél előfordul, hogy a gázkezelő rendszeren kezelt gáz nem elegendően tiszta és jó minőségű ahhoz, hogy mérhető grafit álljon elő, ezért az esetlegesen jelenlévő kéntartalom és egyéb szennyezők tisztítására egy extra tisztítást végzünk a keletkezett gázmintán, mangán-oxiddal és ezüst gyapottal történő égetéssel (Janovics et al. 2018).

Korábban Leonard et al. 2013. már publikált nedves oxidációs eljárással kapott ^{14}C blank eredményeket. Módszerüket tekintve hasonló az általunk alkalmazottal, vákuumbepárlást követően oxidálják el a megmaradt szerves anyagot, azonban lényeges különbség az alkalmazott oxidálószerben van.



7. ábra NPDO^{14}C mintaelőkészítési eljárás fő lépései

Az általuk használt $KMnO_4$ oxidálószert mi leváltottuk a saját receptúrájú oldatra. Ennek oka részben az volt, hogy a Lenoard A. et al 2013 cikkben közölt oldószerrel nem tudtuk elérni a kívánt, alacsony és jól reprodukálható háttér szintet.
A korábbi módszerrel kapott nagy háttér szórás egyik oka az lehet, hogy a 150 mg $KMnO_4$ oxidálószer adagoláshoz a reakciólombikot fel kell nyitni manuálisan, tehát a levegő kizárásával nem adagolható a roncsolóanyag. Bár a kálium-permanganát hozzáadása előtt inert gázzal (pl. N_2 vagy Ar) az edényben lévő minta nyomás alá helyezhető, de ez a lépés még mindig érzékenynek és nehezen szabályhatónak mondható.
A dikromátos kénsavoldat erélyessége miatt és mert rendkívül körültekintő munkát igényel az alkalmazása, készítettem a szakirodalmakban is fellelhető nátrium-perszulfát ($Na_2S_2O_8$) oxidálószer oldatot is, $AgNO_3$ katalizátor oldattal (Murseli et al. 2019, Zhou et al. 2015). A nátrium-perszulfát oldathoz 400 g szilárd $Na_2S_2O_8$ (Sigma-Aldrich >99%) vegyszert oldottam fel 1 liter felforralt Milli-Q™ szénmentes vízben. Katalizátorként 1 mólos $AgNO_3$ oldatot készítettem kristályos ezüst-nitrátból (Sigma-Aldrich, puriss) Az elkészült oldatokat barna folyadéküvegben tároltam a feldolgozásig. A roncsolás során 10 ml nátrium-perszulfátot és 1 ml $AgNO_3$ katalizátort adagoltam a foszforsavval megsavanyított mintákhoz, majd 100 °C-on 2 órán át fűtőblokkban tartottam. A roncsolás lépései megegyeznek a dikromátos kénsavoldatos módszerével.

3.3.2.3. Magas oldott szervesanyagtartalmú minták előkészítésének fejlesztése (DO^{14}C)

A ^{14}C izotóp alapú kormeghatározás bizonyítottan alkalmazható többek között törvényszéki tudományos vizsgálatok során, mert hasznosan kiegészíti a meglévő

analitikai technikákat melyek a borhamisítások felderítésére végzett vizsgálatokat is segítik (Bronzi et al. 2020; Herrero-Latorre et al. 2019).
A borminták radiokarbon-alapú gyorsítós tömegspektrometriával történő kormeghatározásának egyre nagyobb hagyománya van (Sakurai et al. 2013; Zoppi et al. 2004).
A növényi alapú szerves anyagok többsége reprezentálja az atomszféra tényleges és aktuális $^{14}C/^{12}C$ arányát a légköri CO_2 felvétel miatt. Így tehát a borokban lévő szerves anyagok nagy része, különösképpen a cukor, tükrözi a légköri ^{14}C arány rendkívüli megváltozását eredményező bomba csúcsot, faévgyűrűkhöz hasonlóan (Hua et al. 2022, Palstra et al. 2008). Ezért a ^{14}C módszer jól alkalmazható a borok évjáratának eredetiség vizsgálatához, a borok szüreti évének ellenőrzéséhez, valamint a múltbeli légköri $^{14}CO_2$ rekonstrukció készítéséhez.
A boroknak, mint szerves folyadékoknak több előkészítési protokollja is alkalmazható. A ^{14}C AMS vizsgálatok elvégezhetőek a bor különböző elválasztott frakcióin is. Amennyiben elvégezzük a borok desztillációját (kiinduló térfogat 500 ml), etanol és bepárlási maradék frakció kinyerését követően mérhető be mérésre a minta. A bor desztillációjával 3 fázist választunk el: etanol, víz és desztillációs maradék. Az etanolfrakciót a bor forralásával választottuk el, 78,3 °C-on főztük, míg az etanol gőzét kondenzáltuk és külön edényben gyűjtöttük. A vizes frakciót 100 °C-os forralással nyertük ki, a víz elpárologtatását követően a fennmaradó harmadik frakcióból kb. 2 mg-ot boroszilikát üvegcsőbe mértünk és 250 ± 50 mg MnO_2 reagenssel égettük, zártcsöves módszerrel (Janovics et al. 2018).
Az etanolfrakció desztillációja időigényes folyamat és viszonylag nagy mintaanyag mennyiséget igényel, ezért a teljes borminta mintaelőkészítése egy egyszerűbb megoldás, mindemellett minimális mintaigénye van.

8. ábra Éghető szerves folyadékminták bemérése üvegkapilláris segítségével

Amennyiben a folyadékminta nagyobb mennyiségű szerves széntartalommal rendelkezik, a beszárításos és égetéses DOC feltárás a legegyszerűbb és legreprodukálhatóbb megoldás. A bormintából ~ 50 µl folyadékot égetőcsőbe helyezzük és egy éjszakán át 70°C-on termosztáljuk, ezzel eltávolítva az alkohol

komponenst és a víztartalom nagyrészét. A beszáradt mintához 250 ± 50 mg MnO_2-ot adva, majd az üvegcsövet vákuum alatt leforrasztva elégetjük (Janovics et al. 2018; Quarta et al. 2022).
Ennél is egyszerűbb, gyorsabb és költséghatékonyabb lehet az előkészítés, ha az eredeti (magas cukortartalmú) bormintából kb. 6 mg-nak megfelelő mennyiségű (<10µl) mintát üveg kapilláris (450°C-on 3 órán át előfűtött, Marienfeld kapilláris, 80 ×0.6 mm) segítségével bemérünk MnO_2 jelenlétében a reakciócellába. A kapilláris használatával (lásd 8. ábra) a felületi feszültség, valamint a nedvesítő folyadék és a cső közötti adhéziós erők együttes hatása felemeli a folyadékot a nehézségi erő ellenében, így egyszerűen bemérhető a folyadékminta. A bemérendő mintamennyiség függ a minta széntartalmától, amely függ a minta típusától, összetételétől, ezáltal a bemérendő mintamennyiség széles skálán mozoghat. A bemért mintamennyiség 2-5 mg közötti, hogy lehetőleg „normál" grafitként mérhető legyen (>0.2 mg). A folyadékot tartalmazó kapilláris csövet beleejtük az égetőcsőbe, majd egy vákuumrendszerre csatlakoztatjuk úgy, hogy előzetesen a reakciócső alját izopropil-alkohol és szárazjég keverékébe (-70°C) mérjük kb 1 cm magasságig, vákuumra szívjuk és leforrasztjuk az üveget. Ezzel elérhető, hogy a teljes borminta, minimális veszteség mellett, egyben elégetésre kerüljön. A cellaleszúrás után a mintát 550°C -on 12 órán keresztül elégetjük. Az égetés után egy gázkezelő rendszerre helyezzük, ahol megtisztítjuk a mintából égetéssel keletkező CO_2-ot (Janovics et al. 2018).

3.3. Kinyert CO_2 gázok tisztítási módszere és grafitizálása AMS méréshez

Az AMS mérőberendezések optimális teljesítményének eléréséhez fontos követelmény a reprodukálható, jó minőségű és homogén grafit céltárgy előállítása. A mérendő minta széntartalmát általában tiszta CO_2 formában nyerjük ki (savas feltárás vagy égetés) melyet gázkezelő vákuumrendszeren kriogenikus módszerrel megtisztítunk. A CO_2 gáz tisztítására azért van szükség, mert a szerves minták égésekor a CO_2 mellett általában keletkezik/keletkezhet még H_2O, NO_x, SO_2 is.
Az általam használt grafitizációs folyamat úgy következik be, hogy a zárt reakciócsőben fel kell szabadítani a hidrogént a titán-hidridből, mely hevítéssel történik, a 3. egyenlet által szemléltetett módon, majd a felszabadított hidrogéngáz ugyanitt redukálja a minta szén-dioxidot szénmonoxiddá.

$$TiH_2 + \text{Hő } (440\ ^\circ C) \rightarrow 2\ H_2 + Ti \qquad (3)$$

A folyamat során keletkező vízgőzből a rendszerben jelenlévő cink reagens megköti az oxigént és a hidrogéngázt visszaforgatja a redukciós folyamatba. Ezzel párhuzamosan a reakcióba lépő két szénmonoxid molekulákból az alkalmazott grafitizálási hőmérsékleten (550 °C) a vas katalizátor jelenlétében elemi szén válik ki

a kisebb belső kémcsőben jelenlévő katalizátor felületére, valamint szén-dioxid molekula keletkezik (Rinyu et al. 2013).
A felszín alatti vizek mintaelőkészítésénél tapasztaltam, hogy a kinyert CO_2 mintagáz szemmel láthatóan sárgás színt adott, mely kéntartalom jelenlétét jelzi. Azonban a jó minőségű mérhető grafithoz tiszta CO_2 gázra van szükség, ezért a kinyert CO_2 gázokat a grafitizálás előtt egy extra tisztítási eljárásnak vetettem alá, mely során MnO_2 (kiizzított 450°C 24 óra, 300mg) és ezüst gyapot (kifűtött 12 óra 450°C, 15mg) lett bemérve a reagenscsőbe, melyhez hozzáfagyasztottam a mintát és 550°C-on 12 órás égetéssel kezeltem (Janovics et al. 2018). Az így elégetett gázmintákat tartalmazó leforrasztott reakciócsöveket a 9. ábra szemlélteti.

9. ábra Vízmintákból kinyert CO_2 minta MnO_2 és ezüst reagensekkel történő tisztítása

3.4. ^{14}C mérése gyorsítós tömegspektrométerrel

A hagyományos ^{14}C méréstechnikákkal (pl. gázproporcionális számláló, folyadékszcintillációs méréstechnika) a talaj/rétegvízben nyomokban jelen lévő szerves frakciók mérése kezelhetetlenül nagy térfogatú minta feldolgozását igényelné (100-1000 L/minta). A gyorsítós tömegspektrometria alkalmazásával azonban lehetőség nyílt a szerves frakciók radiokarbon koncentrációjának rutinszerű vizsgálatára is akár 10-500 ml vízmintából attól függően, hogy teljes ^{14}C vagy szerves ^{14}C meghatározás a cél.
Az EnvironMICADAS egy kifejezetten radiokarbon mérésre készült AMS célberendezés, melyet az ETHZ Ionnyaláb Fizikai Laboratóriumában (Zürich, Svájc) fejlesztettek ki és építettek meg. A vizsgálandó minták grafit céltárgy vagy opcionálisan szén-dioxid formában kerülhetnek a berendezés ionforrásába, ahol Cs+

ionokkal bombázva azokat, negatív ion nyalábot hozunk létre. A gyorsító rész előtt az ionforrásból kivont ionnyalábon tömegszeparációt hajtunk végre megfelelő mágneses tér alkalmazásával, így kerülnek elkülönítésre a 12, 13 és 14 fajlagos tömeggel rendelkező egyedi szénion-nyalábok. A gyorsítórészbe vezetett ionnyaláb (terminál feszültség: 195,5 kV) kölcsönhatásba kerül a hélium fosztógáz molekuláival, melynek következtében lejátszódik a nemkívánatos molekulaionok széttördelésének folyamata, illetve a töltéscsere, ami a negatív ionokból semleges, valamint egyszeres pozitív töltéssel rendelkező ionokat hoz létre. Az egyatomos pozitív szénionok a gyorsító/fosztó térből kilépve a földpotenciál felé tovább gyorsulnak, majd tömegük és töltésük alapján újra tömeg szerint analizáljuk őket. A MICADAS berendezés segítségével nagy pontossággal meghatározható a minta $^{14}C/^{12}C$ aránya.

A $^{14}C/^{12}C$ izotóparány-mérés mellett, ugyanakkor a $^{13}C/^{12}C$ stabilizotóp-arányok mérése is megtörténik az AMS berendezéssel, amely elengedhetetlen az izotóparány eltolódás korrekcióba vételéhez. Ez az izotóparány eltolódás a grafitizálás, illetve a mérés (ionforrás, nyalábszétválasztás, fókuszálás) során következik be, nem keverendő az eredeti minta stabilizotóp-arányával, de a nagypontosságú méréshez kötelezően figyelembe kell venni. Azzal, hogy párhuzamosan és egyazon műszeren történik a $^{13}C/^{12}C$ és $^{14}C/^{12}C$ izotóparányok mérése, a minta szénizotópjainak ionforrásban történő frakcionálódása is megbízhatóan számításba vehető (Synal et al. 2007). A stabilizotóparány-mérés alapján elvégzett korrekcióra azért van szükség, mert a különböző tömegszámú izotópok egyes fizikai, kémiai és biológiai folyamatokban (minden folyamat ami nem 100%-os hatásfokú) 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 $^{14}C/^{12}C$ arányára is, ezért korrekcióba kell venni a párhuzamos $^{13}C/^{12}C$ izotóparány mérés alapján.

A módszer nagy előnye, hogy általánosan ~1 mg széntartalmú minta mérése végezhető el, de különleges módszerekkel akár mindössze 0,01 mg C minta mérése is kivitelezhető közvetlenül gázmintából (Molnár et al. 2021). A MICADAS AMS berendezéssel ± 3 ‰ számlálási statisztikus bizonytalanság érhető el modern/mai minta esetén, mindössze 30 perces mérési idő mellett. Ugyanez a pontosság a hagyományos ^{14}C méréstechnikákkal (pl. gázproporcionális számláló) csak többnapos méréssel biztosítható, ezerszeres mintamennyiség felhasználása mellett.

A mérések során a módszerek megfelelősségét nemzetközi referenciaanyagokkal ellenőrizzük, melyek fajlagos ^{14}C aktivitása jól meghatározott.

Ahhoz, hogy az alkalmazott módszerek megbízhatóságát ellenőrizni tudjuk, a standardnek és a háttérnek ugyanolyan mintaelőkészítési eljáráson kell keresztülmennie, mint a mintának. A háttér ^{14}C szint egyrészt a minta más, széntartalmú anyaggal való szennyeződéséből (amely különböző fajlagos aktivitású lehet), másrészt pedig a mérőberendezés hátteréből származik (Stenström et al. 2011).

A laboratóriumban szervetlen minták mérésénél ^{14}C mentes, fosszilis márvány (IAEA-C1) valamint egy jól ismert ^{14}C aktivitású édesvízi travertínó mészkő (IAEA-C2: 41,14 ± 0,03 pMC) sztenderdeket alkalmazunk**,** míg a szerves minták esetében ^{14}C mentes petrolkémiai anyag (kálium-hidrogén ftalát), illetve egy fosszilis fa (IAEA-C9: 0,3 pMC) valamint egy jelenkori szukróz (IAEA-C6: 150,61 ± 0,11 pMC), és ismert korú cellulóz minták (IAEA-C3 és IAEA-C5) állnak rendelkezésre, így a vizsgálataim során ezekkel az anyagokkal ellenőriztem a mintaelőkészítések megfelelősségét, hogy meg tudjam határozni a vegyszerek, eszközök, eljárások által okozott széntöbblet mennyiségét és a szénkontamináció mértékét (Murseli et al 2019).

4. *Táblázat ^{14}C AMS mérésekhez alkalmazott szerves és szervetlen nemzetközi referenciaanyagok (Gröning, 2007)*

REFERENCIA ANYAG NEVE	**ANYAG**	**FAJLAGOS ^{14}C AKTIVITÁS (pMC)**	**HIBA (pMC)**
IAEA-C1	karbonát, márvány	0,00	0,00
IAEA-C2	karbonát, édesvízi mészkő	41,14	0,03
IAEA-C3	cellulóz	129,41	0,06
IAEA-C4	fa	0,20-0,44	0,12
IAEA-C5	fa	23,05	0,02
IAEA-C6	szukróz	150,61	0,11
IAEA-C7	oxálsav	49,53	0,12
IAEA-C8	oxálsav	15,03	0,17
IAEA-C9	fa	0,23-0,30	0,05
(NIST SRM 4990C) standard	Oxálsav-II	134,08	0,05
Fosszilis CO_2 háttér (Linde AG, Répcelak)	inaktív CO_2 gáz	0,0	-

A kálium-hidrogén ftalát (KHF, ^{14}C mentes) és a szukróz (IAEA-C6, ismert ^{14}C tartalom) is jó vízoldható szerves anyagok, melyek a vizek szerves ^{14}C AMS mintaelőkészítésének minőségellenőrzését jól szolgálják. A paraffinolaj a kőolajfinomítás melléktermék. 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.

A módszerfejlesztések és a mérések minőségbiztosítása a 4. táblázatban felsorolt IAEA nemzetközi referenciaanyagokkal és az 5. táblázatban lévő belső referenciaanyagokkal történik, melyek fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációjának értéke jól meghatározott, ismert.

5. *Táblázat ^{14}C AMS méréshez alkalmazható fosszilis (háttér/blank) szerves belső referencia anyagok (Fewlass et al. 2019, McIntyre et al. 2017)*

REFERENCIA ANYAG NEVE	ANYAG	FAJLAGOS ^{14}C AKTIVITÁS (pMC)	HIBA ±1Σ (pMC)
ftálsav anhidrid*	szilárd vegyszer (blank)	*0,46*	*0,12*
paraffinolaj**	olaj (blank)	*< 0,35*	-
kálium-hidrogén ftalát	szilárd vegyszer (blank)	*< 0,35*	-

3.5. Alkalmazott ^{14}C mértékegységek

Számos különböző mértékegység létezik a radiokarbon mérések területén, a használandó megfelelő pedig az adott méréstípusra vonatkozik. Általánosságban háromféleképpen adhatjuk meg a ^{14}C aktivitásokat:
1) abszolút aktivitással (azaz a ^{14}C fajlagos aktivitása megegyezik az egy kg szénre vonatkozó aktivitással, és általában Bq/g C vagy cpm/g C egységekben fejezzük ki)
2) aktivitás aránnyal (a minta és a standard abszolút aktivitása közötti aránnyal)
3) relatív aktivitás eltéréssel (a minta és a standard abszolút aktivitása közötti különbség a standard abszolút aktivitásához viszonyítva) (Stenström et al. 2011).
A radiokarbon fajlagos aktivitása megadható az egységnyi tömegben, vagy térfogatban időegység alatt történő bomlások számával (Bq/g, Bq/m^3) 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 a végeredményt. A stabilizotóp-arány eltolódását (izotópfrakcionálódást) a minta $^{13}C/^{12}C$ 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 is:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_m}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{std}} - 1 \right) \text{x } 1000‰ \qquad (4)$$

Az 5. egyenletben 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 ^{14}C 5700±30 éves felezési idejű ($T_{1/2}$) folyamatos bomlásának köszönhetően nem állítható elő olyan referenciaanyag, amelynek aktivitása ne csökkenne az idővel. Ezért, továbbá a nukleáris fegyverkísérletek hatásainak kiküszöbölésére és az eredmények összehasonlíthatósága érdekében a mért ^{14}C koncentrációt gyakran az 1950-es évre vonatkoztatva szokták megadni. Az 1950-hez kötött vonatkoztatási szinten így már változatlan a mérésekhez alkalmazott NIST által gyártott hiteles oxálsav standard (SRM 4990C) ^{14}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:

$$A_{ON} = 0{,}95\, A_{OX}\left(1 - \frac{2(19+\delta^{13}C)}{1000}\right) \quad (5)$$

Az A_{ON} értékből az 1950-re vonatkozó nemzetközi standard aktivitását (A_{abs}) a bomlástörvény szerint korrigálva számítjuk ki:

$$A_{abs} = A_{ON} * e^{\lambda(y-1950)} \quad (6)$$

Ahol a λ a radiokarbon-izotóp bomlási állandója ($\ln 2/T_{1/2}$), az y pedig a mérés éve (AD: Kr.után.). Az így számolt A_{abs} megfelel az északi félgömbön 1890-ben keletkezett faévgyűrű referenciaanyag fajlagos ^{14}C koncentrációjának (1950-ben), ami 0,226 Bq/g C fajlagos radiokarbon 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_{SN}):

$$A_{SN} = A_S\left(1 - \frac{2(25+\delta^{13}C)}{1000}\right) \quad (7)$$

Ahol az A_S a minta nettó specifikus ^{14}C aktivitása vagy izotóparánya (a minta mért specifikus ^{14}C akitivásának és a háttér specifikus ^{14}C aktivitásának különbsége).

Az egyik használatos mértékegység a modern szén százalék (pMC, percent Modern Carbon) A pMC mértékegység a nemzetközi standard aktivitását veszi 100%-nak (Stenström et al. 2011).

$$\text{pMC} = \frac{A_{SN}}{A_{ON}} 100\% \quad (8)$$

Ahol az A_{SN} és A_{ON} egyenként a minta és a standard mért és normalizált aktivitása vagy $^{14}C/^{12}C$ izotóparánya. Ezen eredményeket 1950-re vonatkoztatják, így nem

változnak az idővel. A környezeti minták és a bombacsúcs utáni alkalmazások esetén gyakran ezt a mértékegységet alkalmazzák és az AMS mérések esetén ezt az értéket adjuk meg (Cook et al. 2000).
A pM, azaz percent modern kifejezhető a következőképpen:

$$\mathrm{pM} = \frac{\mathrm{A_{SN}}}{\mathrm{A_{abs}}} \cdot 100\% \qquad (9)$$

ahol az A_{SN} a minta normalizált specifikus aktivitása, az A_{abs} abszolút radiokarbon standard specifikus aktivitása (A_{abs}=226 Bq/kg C) (Mook and van der Plicht, 1999; Stenström et al. 2011). Ez az arányszám idővel csökken és értéke függ a mérés évétől, akárcsak a $\Delta^{14}C$. A pMC és a pM között meglehetősen csekély a különbség, 2011-ben arányuk 1,0074 volt, azonban az idő előrehaladtával egyre fontosabbá válik.
A fraction Modern (F) értékét a pMC értékből a következő számítással kapjuk, ami így szintén független a mérés évétől, 1950-re van normalizálva (Stenström et al. 2011):

$$F = \mathrm{pMC}/100\% \qquad (10)$$

Az egyes radiokarbon mértékegységek átválthatók egymásba, gyakran a felhasználás és alkalmazott tudományterület dönti el, hogy mely mértékegység kerül alkalmazásra. Az AMS-mérés az oldott vegyületek széntartalmára vonatkozóan konkrét $^{14}C/^{12}C$ arány eredményeket ad (pMC vagy fM egységekben), azonban a nukleáris létesítmények megfigyelése és a dózisszámítás szempontjából az abszolút ^{14}C-aktivitáskoncentráció is fontos, amely a következő egyenlet segítségével fejezhető ki

$$\mathrm{A} = 2.26 \cdot 10^{-6} \cdot \mathrm{pM_x} \cdot \mathrm{C_x} \qquad (11)$$

ahol az A az abszolút ^{14}C aktivitáskoncentrációt jelenti (Bq/l), pM_x az adott szénfrakció modern százalékát, a C_x az adott szénfrakció szénkoncentrációját adja meg (mgC/l).
A magasabb ^{14}C radioaktivitás (nukleáris ipar, orvosbiológiai kutatások) mérése esetén a minta fajlagos aktivitás meghatározására van szükség. Ez a kifejezés a bomlások időegységre és tömegegységre vonatkoztatott számával egyezik meg, és kifejezhető pl. bomlások száma percenként egy gramm szénben (cpm/g C) vagy Bq/kg C egységben (ez az SI mértékegység) (Stenström et al. 2011).

3.6. Oldott szerves ^{14}C frakció kalkulációja

A ^{14}C elemzések során előfordulhat, hogy a nagyon kis mennyiségű oldott szerves szén frakció közvetlen radiokarbon mérése nem megoldható, ebben az esetben lehetőség van a $DO^{14}C$ (oldott szerves szén) kalkulációjára is, egy körülbelül ±10%-os relatív hibasáv mellett. Az oldott teljes szén (TDC) és a szervetlen (DIC) frakciók radiokarbon mintaelőkészítése közel azonos időbefektetés és a szénkoncentrációk

meghatározásának kiegészítésével a DOC fajlagos ^{14}C aktivitás koncentráció meghatározható az anyagmérleg szerint, a következő összefüggés (12) értelmében:

$$DO^{14}C\,[pMC] = \frac{TD^{14}C \cdot TDC - DI^{14}C \cdot DIC}{DOC} \qquad (12)$$

ahol a $TD^{14}C$, $DI^{14}C$ és a $DO^{14}C$ az egyes frakciók fajlagos ^{14}C aktivitását jelentik (pMC mértékegységben), míg a TDC, DIC és DOC pedig az egyes frakciókra mért oldott széntartalom koncentrációkat (mg/l-ben) (Molnár A. et al. 2022).
A pMC (percent Modern Carbon: modern szén százalék) mértékegységet a környezeti minták és az atombomba kísérletek utáni alkalmazások esetén használják. A magasabb mesterséges ^{14}C radioaktivitáshoz kötődő dózisszámítások esetén (nukleáris ipar, orvosbiológiai kutatások) a minták abszolút fajlagos aktivitására (Bq/l) van szükség. Ehhez szükségesek a fent leírt oldott széntartalom mérések, illetve a pMC értékek átszámítása aktivitássá (Bq), melyet a Mook and van der Plicht, 1999; Stenström et al. 2011 munkáiban közölt módszerrel tehetünk meg.
A kalkulált szerves frakció fajlagos ^{14}C aktivitás értékének bizonytalansága ($\delta DO^{14}C$) az alábbiak szerint fejezhető ki (13. egyenlet):

$$\sigma DO^{14}C = \sqrt{\left(\frac{\partial DO^{14}C}{\partial TD^{14}C}\right)^2 \cdot (\sigma TD^{14}C)^2 + \left(\frac{\partial DO^{14}C}{\partial TDC}\right)^2 \cdot (\sigma TDC)^2 + \left(\frac{\partial DO^{14}C}{\partial DI^{14}C}\right)^2 \cdot (\sigma DI^{14}C)^2} \qquad (13)$$

Amennyiben a $DI^{14}C$ és a $TD^{14}C$ értékek közel megegyezőek (ahogyan legtöbbször a környezeti mintáknál), akkor a számított $DO^{14}C$ eredmény jelentős bizonytalansággal terhelt. Emiatt a nagyfokú bizonytalanság miatt a módszer alkalmazhatósága korlátozott (pl. idős vizek kormeghatározása). Ilyen esetekben tehát mindenképpen a közvetlen $DO^{14}C$ mérési lehetőség, illetve az azt biztosító mintaelőkészítési technika kidolgozása célszerű.

3.7. Szerves ^{14}C előkészítési módszer szénkontamináció korrekciója

A radiokarbon méréseket minden esetben gyorsító tömegspektrometriás módszerrel végeztük, hiszen jobb kimutatási határral, kisebb mintaigénynél jól használható, és a legtöbb esetben csak ez alkalmazható a szerves ^{14}C komponens meghatározására.
A radiokarbon vizsgálat során a minták szenének fajlagos ^{14}C tartalmát szilárd grafit formájában mérjük MICADAS típusú gyorsító tömegspektrométer (AMS) segítségével. A grafit előállítása reduktív közegben zárt csöves grafitizálási technikával történik. A MICADAS-al ± 3 ‰ számlálási statisztikus bizonytalanság érhető el modern minta esetén, mindössze 30 perces mérési idővel.
A szerves szén mintaelőkészítése esetén IAEA-C9 (idős fa 0,23-0,30 pMC) és IAEA-C6 (szukróz 150,61 ± 0,11 pMC) sztenderdek alkalmazhatók, melyek előkészítési módja megegyezik az ismeretlen mintáéval (Molnár et al. 2013).

A NPDO^{14}C módszer megfelelősségét több szerves nemzetközi referencianyagon (IAEA-C3 és IAEA-C5-C9) és belső referencia vegyszeren (kálium-hidrogén ftalát, KHF, puriss) vizsgáltam, melyet blank referencia anyagként alkalmaznak DOC mintaelőkészítések esetében, valamint TC és NPOC elemzések standard anyagaként (Murseli, S. et al. 2019, Findlay et al. 2010).
A tesztsorozat elvégzésével meghatároztam a mintaelőkészítés során alkalmazott vegyszerek okozta széntöbbletet is. A referencia anyagok tesztjét 5-5 párhuzamos méréssel (mintamennyiség 1-2 mg C közötti) végeztem megegyező vegyszerhozzáadással, mint a valós minták esetében.
A minták szénkontaminációval korrigált fajlagos aktvitás koncentrációját (Scorr in pMC) a következő egyenlettel (14) számoltam:

$$S_{corr} = \frac{mx*Rx - mc*Rc}{mx - mc} \qquad (14)$$

ahol *mx* a minta és a szennyező együttes tömege (mg), *Rx* a minta és a szennyező együttes fajlagos aktivitáskoncentrációja (pMC), *mc* a szénkontamináció tömege (mg), *Rc* a szénszennyező fajlagos aktivitáskoncentrációja (pMC).

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

4.1. Mintatartósítási és tárolási módszerek tanulmányának eredményei vízmintákon

A tanulmány keretében átfogóan vizsgáltam a ^{14}C mintavételi és tartósítási módszerek stabilitását, megfelelőségét, melynek során a szakirodalmakat is figyelembe véve egy költséghatékony, egyszerű mintakezelési eljárás megválasztásán dolgoztam. Ebből a célból Dél-Magyarországon (Mecsek-hegység) választottunk ki egy vizsgálati helyszínt, ahol mély talajvízfigyelő kutakat rutinszerűen üzemeltetnek. Számos különböző mintavételi módszer, mintatartósítási technika és tárolási körülmény lett tesztelve valós talajvízmintákon. A kutak vizeinek egy része meglehetősen idős (<2 pMC, DIC), más része pedig közepes ^{14}C korú (10-20 pMC) volt, a korábbi elemzések alapján.

A minták kezelésére 6 csoportot hoztam létre, azaz minden kútra 6 mintakezelési típust alkalmaztam, melyet a 6. táblázat foglal össze.

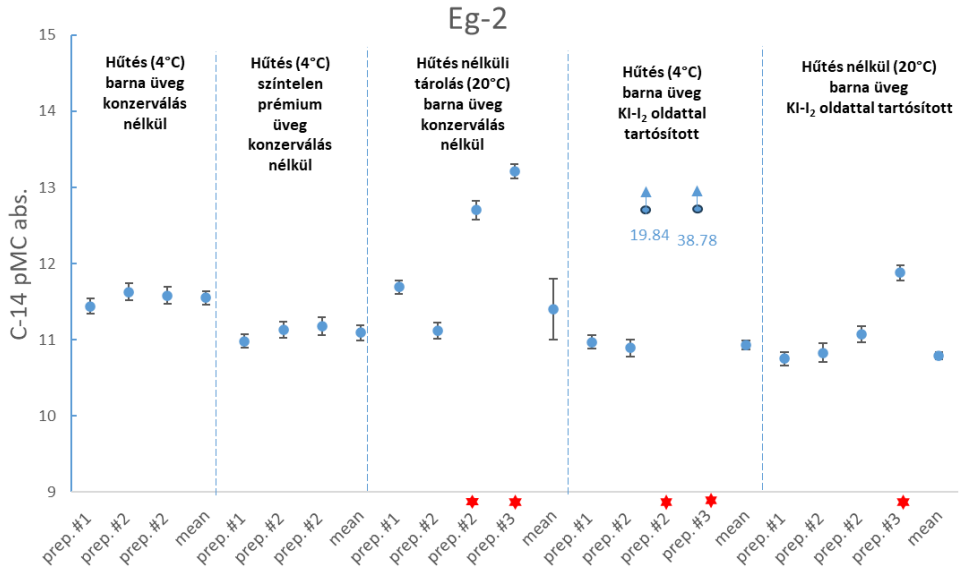
A mintavételektől a minta feldolgozásáig szükséges időket is vizsgáltam, mivel a mintavétel és a minták feldolgozása/feltárása között változó hosszúságú idők telhetnek el laboratóriumunkban. A rutinszerű gyakorlatban átlagosan: 51 ± 14 nap, minimum 29 nap, maximum 64 nap.

A tesztek során használt mintavétel 2021 márciusában történt, az első preparálást közvetlenül a mintavételt követően elkezdtem (1. feltárás), majd a következő hónapban, áprilisban megismételtem a korábban már felbontott üvegből (2. feltárás). Májusban 3. alkalommal is feldolgoztam mérésre frissen bontott üvegből, majd júniusban is megismételtem azoknál a mintáknál, ahol a kupakok megsérültek.

6. táblázat A vízmintáknál alkalmazott különböző mintatárolási és mintakezelési eljárások összefoglaló táblázata.

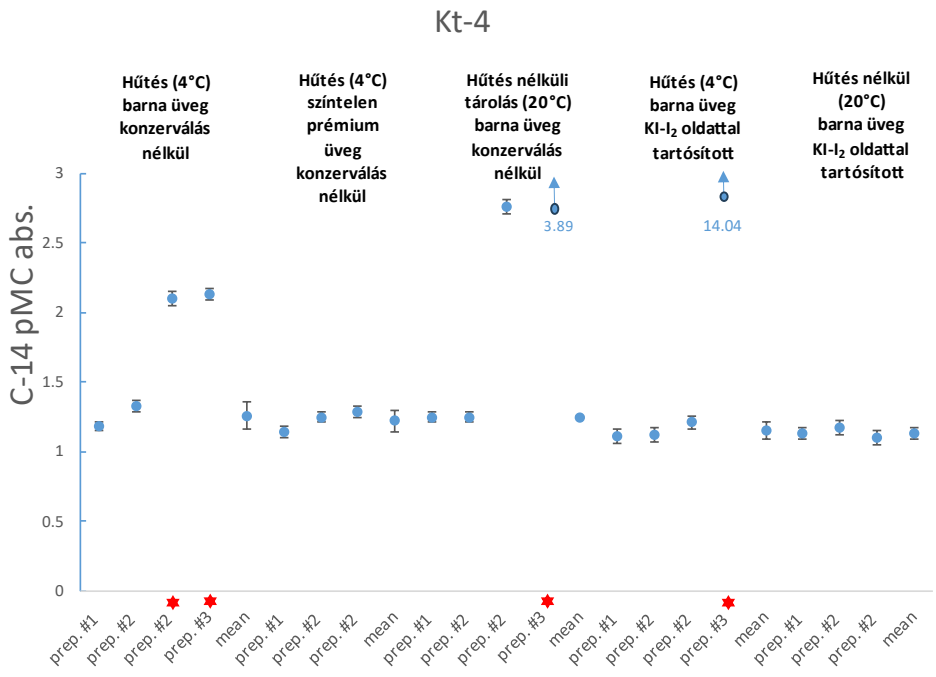
MÓDSZER KÓDJA	MÓDSZER LEÍRÁSA
I. Normál	Tartósítás nélkül, hűtve (4°C) tárolt, barna üvegben tárolva (500 ml)
II. Normál- prémium üveg	Tartósítás nélkül, hűtve (4°C) tárolt, jobb zárást biztosító üvegtípussal (1000 ml)
III. Nem hűtött	Tartósítás nélkül és hűtés (4°C) nélkül, barna üvegben tárolva (500 ml)
IV. KI-tartósítás	KI-os tartósítással, hűtve (4°C) tárolt, barna üvegben tárolva (500 ml)
V. KI-os nem hűtött	KI-os tartósítás, hűtés nélkül, oldott barna üvegben tárolva (500 ml)
VI. Karbonátkicsapásos módszer	Helyszíni karbonátlecsapással (1 ml NaOH és 14 ml $BaCl_2$ adagolásával)

A tanulmány során három kutat választottam ki melyek jól demonstrálhatják a különböző kezelések hatásait. A 10. 11. és 12. ábrán láthatók az eredmények, ahol a csillaggal jelölt eredmények mutatják a sérült kupakok ^{14}C mérési eredményeit.
Az első kiválasztott kút, az Eg-2 jelű volt, mely magasabb fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációjú kútvizet ad. A mérések 10,6 – 11,5 pMC közötti ^{14}C értékeket mutatnak normál és KI-os tartósítással kezelt minták esetében (10. ábra). A hűtetlen és konzerválatlan minták hasonló eredményeket adtak, mint a hűtött minták az első 2 feltárás esetén. Azonban jól látható jelentős ^{14}C emelkedés (19,34 és 38,78 pMC) figyeltem meg azoknál a mintáknál, melyeknél a kupak megsérült és emellett hosszabb volt a tárolási idő.



10. ábra Eg-2 kút vizéből vételezett minták fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációi a különböző mintakezelési eljárások és a különböző mintatárolási idők mellett

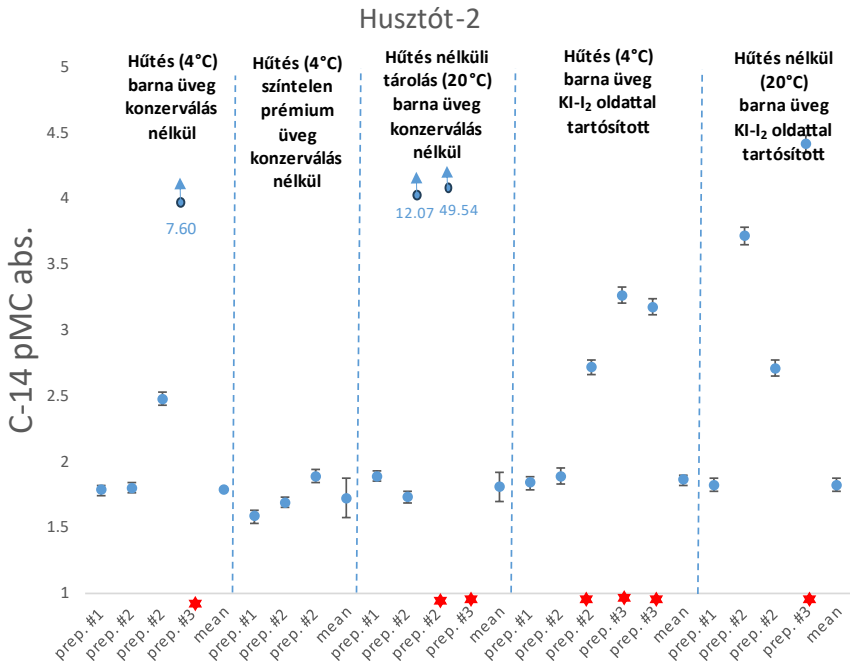
A következő, Kt-4 jelű figyelőkút egy idős vizű kút, melynek mérési eredményei 1,1 – 1,6 pMC közötti fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációt adtak (11. ábra) a normál és a tartósított minták esetében. A mérési adatok egyeztek a nem hűtött és KI-os oldatot nem tartalmazó minták esetében is. A kupak esetleges sérülése elég nagy, 13 pMC-s növekményt okozott ezen vízmintákon.
A Husztót-2 jelű vízműkút esetében 1,7 – 2,1 pMC közötti ^{14}C eredményeket adtak a normál és a KI-os tartósítással nyert minták (12. ábra). A kupak esetleges repedése 47 pMC-vel növelte meg a radiokarbon tartalmat, ami öreg minta esetén akár 28 ezer éves ^{14}C kor fiatalodást is okozhat ebben a nagyon idős kortartományban.



11. ábra Kt-4 kút vizéből vételezett minták fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációi a különböző mintakezelési eljárások és a különböző mintatárolási idők mellett

A többlépcsős vizsgálat tapasztalatai szerint, a 3 hónapos tárolást követően a minták kétharmadánál nem okozott 1 pMC-nél nagyobb elmozdulást az eredeti várt értékekhez képest. A változás minden esetben 1,0 pMC alatt marad, ami nagyon jó reprodukálhatóságot jelent ezen mintatípusnál, a hosszú tárolás ellenére. A minták harmada esetében viszont jóval 1 pMC fölötti, sőt akár a 30 pMC-t is eléri a ^{14}C koncentráció növekmény, ami jelentős mennyiségű külső szénszennyezés bejutását jelzi. Ezen minták esetében a mintatartó edényzet zártsága megkérdőjeleződött. Több esetben is a mintatartó edény zárókupakjának sérülése, repedése, széthasadása volt megfigyelhető.

A lelazuló és/vagy szétrepedő zárókupakok a vízmintákba jelentős ^{14}C szennyezés bejutását okozhatják a környezeti levegőből a tárolás során, mivel a légköri szén-dioxid ^{14}C tartalma modern (~100 pMC). Izotópkicserélődési és beoldódási folyamatok során ez a vízminta eredeti ^{14}C koncentrációját jelentős mértékben megemelheti.



12. ábra Husztót vízműkút vizéből vételezett minták fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációnak alakulása a különböző mintakezelési eljárások és a különböző mintatárolási idők mellett

Általános tapasztalat az, hogy jól zárt edényzet esetén, vízkortól függetlenül jól reprodukálható, a várt adatokhoz közeli ^{14}C eredményeket adtak azok a minták, melyek barna üvegedényben, hűtve, valamint a KI-os oldattal tartósított, hűtött körülmények között voltak tárolva a feldolgozásig.

Egyes esetekben néhány tized pMC-vel magasabb értéket adott a nem hűtött és nem tartósított minta. A karbonátkicsapásos módszerrel előkészített mintáknál a laboratórium által bevett módszer, hogy NaOH-ot valamint $BaCl_2$-ot adagolunk a mintákhoz közvetlenül a minta megvételét követően, majd a laboratóriumba érkezés után a kapott $BaCO_3$ csapadékot pH semlegesre mossuk, majd 60°C-on szárítjuk és mérjük be szilárd formában mérésre. Ez a technika mindamellett, hogy időigényesebb és toxikus bárium vegyületet használ, a ^{14}C eredményeit tekintve sem mondható megfelelőnek AMS mérés esetén, átlagosan 3-5 pMC-vel adtak magasabb értékeket a minták, mint a várt érték.

Tehát a DI^{14}C mérésekre vételezett vízminták esetén a legegyszerűbb, legtisztább és legköltséghatékonyabb megoldás, ha nem alkalmazunk tartósítószert, a mintát 4°C-on tároljuk feldolgozásig jól záródó, ellenálló kupakkal ellátott barna üvegedényben és lehetőleg rövid időn belül (4 héten belül) feldolgozzuk őket. Ez különösen fontos gyakorlat a várhatóan idős vizek meghatározása esetén, a megbízható eredmények biztosításához.

4.2. Mintaelőkészítési eszközök és vegyszerek vizsgálata

A szerves ^{14}C mérések rendkívül érzékenyek a feldolgozás, valamint a mintavétel során bevitt szennyezőkre, hiszen jellemzően nagyon kis szerves szénmennyiséget tartalmaznak a meghatározandó minták (néhány mg C/ liter víz). A módszer fejlesztésénél fontos szempont volt az előkészítés során alkalmazott eszközök és vegyszerek minőségének és mennyiségének helyes megválasztása és tesztelése. A zavaró hatások és szénszennyezők detektálása nem egyszerű feladat, hiszen minimális szénhozzájárulásuk van (ezáltal nehezen mérhető), viszont jelentősen befolyásolhatják modern vagy fosszilis irányba a minták várt ^{14}C eredményeit, ennek megfelelően kevesebb mint 10 µg széntöbblet is okozhat fals eredményeket.

Lombikok és reakcióedények vizsgálata:

A módszer kidolgozásának első lépéseiként teszteltem az erre a célra tervezett és gyártott reakcióedényeket, ellenőrizve, hogy azok megfelelően zárnak és alkalmasak háttérminták (^{14}C mentes) feldolgozásához. A feltáró lombikoknál olyan csapokra volt szükség, amelyek ellenállnak az erős sav hatásainak, ezért tefloncsapokkal gyártattam le az edényeket. A teszthez elegendő volt egy egyszerű DI^{14}C foszforsavas feltárás, mellyel IAEA-C1 (márvány) fosszilis (0,00 pMC) és a fosszilis szennyezők esetleges detektálására IAEA-C2 (tufa) (41,14 ± 0,03 pMC) karbonátokat tártam fel. A C1 esetében a fajlagos ^{14}C eredmények 0,20 ± 0,03 pMC-t adtak, míg a C2 esetében 41,62 ± 0,12 pMC-t, melyek jó egyezést mutatnak a hagyományos DIC reakcióedényben feltárt C1 és C2 eredményekkel összehasonlítva (C1: 0,18 ± 0,05 pMC és C2: 41,16 ± 0,16 pMC).

Szűrők vizsgálata

A minták szűrésére számos gyártó különböző anyagú és pórusátmérőjű szűrője áll rendelkezésre rendkívül széles ártartományban. Legyakrabban a 0,45 és 0,7 µm-es CN (cellulóz-nitrát) és CA (cellulóz-acetát) valamint GF/F (üvegszűrő) és kvarcszűrők kerülnek felhasználásra az oldott frakció kinyeréséhez. Vizsgálataim során fontosnak tartottam a szűrők saját széntartalmának vizsgálatait is a különböző formákban (teljes szén (TC) és szerves szén (NPOC)), hogy kimutassam a szűrőről esetlegesen kioldódó szénszennyezést és annak mértékét.

A tesztsorozatot 6 különböző típusú szűrőn végeztem el 5 párhuzamos beméréssel, melyeken 20 ml ultratiszta ((MilliQ®, Merck)) víz (18,2 MΩ cm, 0,055 µS/cm/25 °C) lett átszűrve. A sorozat befejezéseként a laboratóriumban használt 2 víztisztító berendezés szénmentes vizét is vizsgáltam, valamint fecskendővel történő adagolással (tűvel és tű nélkül) 20 ml szénmentes víz is be lett mérve. Az alkalmazott szűrőtípusokat és az előkezelési módjukat a 7. táblázat szemlélteti.

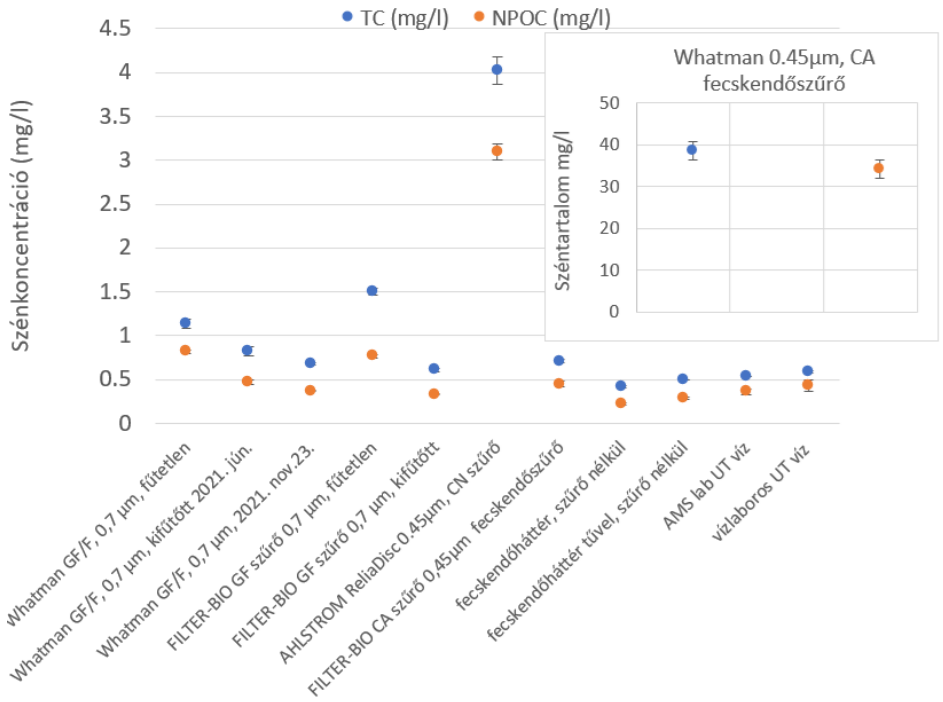
7. táblázat Tesztelt szűrőtípusok és előkezelésük módja vízmintaelőkészítéshez

S.SZ.	SZŰRŐ TÍPUS	SZŰRŐ ELŐKEZELÉSI MÓDJA ÉS IDEJE
1/a	Whatman GF/F, 0,7 µm	kezeletlen
1/b	Whatman GF/F, 0,7 µm	kifűtés vizsgálat előtt 5 hónappal 450 °C 5 óra
1/c	Whatman GF/F, 0,7 µm	kifűtés vizsgálat előtt 2 nappal 450 °C 5 óra
2/a	FILTER-BIO GF szűrő 0,7 µm	kezeletlen
2/b	FILTER-BIO GF szűrő 0,7 µm	kifűtés vizsgálat előtt 2 nappal 450 °C 5 óra
3.	AHLSTROM ReliaDisc 0,45 µm, CN fecskendőszűrő	kezeletlen
4.	FILTER-BIO GF szűrő 0,7 µm fecskendőszűrő	kezeletlen
5.	Whatman 0,45 µm, CA fecskendőszűrő	kezeletlen
6.	FILTER-BIO CA szűrő 0,45 µm fecskendőszűrő	kezeletlen

A VAK mintaként vizsgált 2 víztisztító vize 0,54-0,59 mg/l közötti teljes széntartalommal bírt, melyből 0,36 és 0,43 mg/l az NPOC frakció. A vizsgált szűrők széntartalom mérési eredményeit a 13. ábra mutatja.

A tesztsorozat eredményeként azt tapasztaltam, hogy a laboratóriumban eddig alkalmazott Whatman 0,45µm-es CA fecskendőszűrő adta a legnagyobb szénhozzájárulást, átlagosan 38,56 ± 2,29 mg/l, melynek jelentős része (34,18 ± 1,05 mg/l) NPOC formában adódik a mintákhoz, így szerves mintaelőkészítéshez nem alkalmas a ^{14}C laboratórium számára. Fecskendőszűrő tekintetében, hasonló paraméterekkel rendelkező szűrőként FILTER-BIO CA szűrő 0,45µm fecskendőszűrő alkalmas, melyre 0,71± 0,02 mg/l TC és 0,45 ± 0,03 mg/l NPOC széntartalmakat kaptam. Ez a szűrőfeltét nem csupán minőségében, de költségek tekintetében is megfelelőbb, hiszen töredékébe kerül, mint a Whatman típusú szűrő.

A NPDO^{14}C mérésekre vételezett vízmintákat (700- 1000 ml) Millipore vákuumszűrőegységgel szűrtem a vizsgálatok előtt, melyekhez GF/F 0,7 µm szűrőkorongokat alkalmaztam. A kifűtetlen szűrők 1,14± 0,05 TC és 0,82±0,02 NPOC növekményt jelentenek, míg a mérés előtt közvetlenül kifűtöttek csak körülbelül a felét adták többletként (TC: 0,68±0,01 mg/l, NPOC: 0,37±0,01). A tesztek során azt tapasztaltam, hogy mindenképpen a szűrések előtt pár nappal (>1 hét) szükséges a korongok kifűtése, hiszen a tárolás során még körültekintő becsomagolással is látható a széntartalom növekedés. Ennél a szűrőtípusnál is elmondható, hogy a kedvezőbb árú 0,7 µm-es FILTER-BIO GF szűrő kifűtve jobb eredményt ad a Whatmann-nal szemben a szénhozzájárulás tekintetében (TC: 0,61 ± 0,02 mg/l NPOC:0,33 ± 0,01).



13. ábra Különböző szűrőtípusok használatából meghatározott szénkoncentrációk TDC és NPDOC frakciókban

Fecskendők vizsgálata

A szűrők vizsgálatával elvégeztem a műanyag fecskendők és a tűk széntartalmának vizsgálatát is, és alacsonyabb széntartalom eredményeket kaptam (0,42-0,49 mg/l TC, melyből 0,22-0,29 mg/l NPOC), mint a szimplán fecskendő alkalmazása nélküli minták esetében. Ez magyarázható azzal, hogy a bemérés spriccflaskával lett elvégezve. A fecskendő és tű együttes alkalmazása esetén a széntartalom valamennyivel magasabb (0,07 mg/l), mint tű nélkül.

Szervesanyag roncsolás esetében a műanyag eszközök alkalmazása mindenképpen megfontolandó lehet, hiszen a felhasznált krómkénsav a műanyag alkatrészeket is megtámadja. Ezért 3 párhuzamos beméréssel vizsgáltam a szénkihozatalt a ^{14}C feltárás esetén úgy, hogy 20 ml előfűtött roncsolóoldatot mértem be műanyag fecskendővel, valamint üvegtölcsérrel, majd fűtőblokkba helyeztem 2 órára 120 °C-on. A fűtést követően a gázkezelő rendszeren átfejtve a felszabaduló CO_2 mintát azt tapasztaltam, hogy 85 µg-mal több a szénhozzájárulása a műanyag fecskendőnek, mint az üvegnek (50µg), mely tetemes mennyiségű széntöbbletet jelent. Bemértem 2 mg-nyi szilárd anyagmennyiséget a tű feltét műanyag részéből, valamint a fecskendőből is MnO_2-os égetésre, így meg tudtam határozni, hogy a fecskendő anyagának szene milyen irányban tolhatja el a ^{14}C eredményeket. A mérést követően kiderült, hogy a fecskendőkből származó minták fajlagos ^{14}C aktivitása 0,4-0,85 pMC között mozog

attól függően, hogy a dugó részből vagy a külső részből származik a minta (a külső áttetsző rész 0,4 pMC), míg a tű ennél még fosszilisabb, 0,26 pMC értéket adott.
Természetesen a kapott szénhozam nem a fecskendő egyedüli hozzájárulását jelenti, hiszen mindkét típusnál ugyanazt a tűfeltét használatos, azonban mindenképpen jól szemléltetni a különbséget az üveg és az műanyag eszköz alkalmazása között. A továbbiakban 10 ml-es üvegfecskendőket alkalmaztam a roncsolóoldatok adagolására, azonban fontos megjegyezni, hogy az üvegfecskendővel való pontos térfogat injektálás nehezebben kivitelezhető, ezáltal hozzávetőlegesen ±1 ml hibával kell számolnunk a bemérésnél.

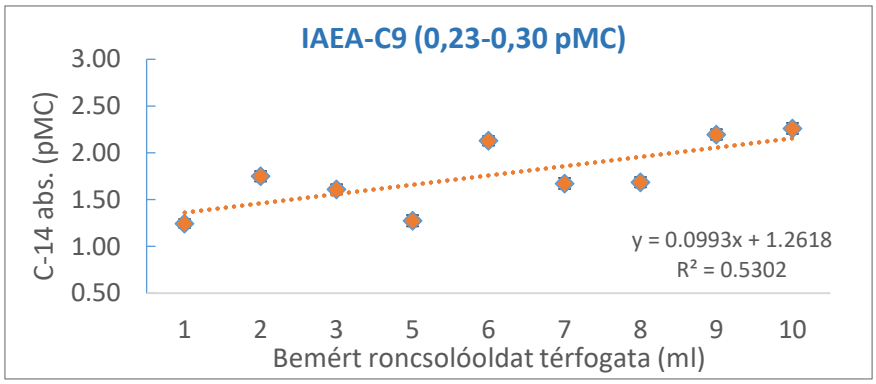
4.3. Roncsolóoldat (dikromátos kénsavoldat) vizsgálata

A dikromátos roncsolóoldat egy rendkívül erélyes oxidálószer, amely hatékonyan képes roncsolni a nehezebben bontható szerves anyagokat is. Pontosan ezért körültekintően kell megválasztani az alkalmazott eszközöket is, melyekkel érintkezésbe kerül, hiszen azokkal reakcióba lépve szerves anyagokat oldhat ki, melyek szennyezést okoznak, ezáltal torzítják a mérési eredményeket.
A roncsolásra alkalmazott oxidálószert is vizsgáltam, hiszen több vegyszerből tevődik össze, melyek nagytisztaságúak, de feltehetően nem teljesen szénmentesek.
A dikromátos krómkénsav roncsolóoldatban lévő szerves szénszennyezőt meghatárzotam úgy, hogy az oldatot üvegtölcsérrel bemértem, a reakciócellát vákuum alá helyeztem (10^{-2} mbar) és 2 órára kifűtöttem 120°C-on, majd a gázkezelő rendszeren magából a savból keletkező CO_2-ot csapdáztam.
A savból felszabaduló szénmennyiség nem szignifikáns, mindössze 6 ± 4 µg/6 ml, amely modernnek, 103 pMC fajlagos aktvitiáskoncentrációjúnak határoztam meg.
A roncsoláshoz szükséges optimális minimális térfogat meghatározásra 10 párhuzamos beméréssel (4,5±0,04 mg) IAEA-C9 nemzetközi referenciaanyagot tártam fel a szerves feltáráshoz készített lombikban, mellyel a lombikok megfelelősségét is vizsgáltam. Az előkészítés adatait és a mérési eredményeket a 8. táblázat foglalja össze és a 14. ábra szemlélteti.
A szénhozamok (m/m%) 36,0- 48,5 közöttiek voltak, nem tapasztalható egyértelmű összefüggés a savmennyiségek, lombikok száma és a szénkihozatalok között. A legnagyobb kihozatalt az 5 ml-es mennyiség alkalmazása adta (48,5 %).
Az eredmények azt mutatják, hogy 1ml roncsolóoldat adagolásával érhető el a legjobb háttér (1,24±0,05 pMC), azonban nincs szignifikáns eltérés az 5 ml-es térfogattal (1,27±0,05 pMC) szemben, míg az egyik legnagyobb hátteret 4 ml-nél tapasztaltam (2,86±0,06pMC), amely 0,6 pMC-vel alacsonyabb a legnagyobb mennyiség (10ml) savinjektáláshoz képest (2,26±0,06 pMC).

8. táblázat IAEA-C9 referencia anyag mintaelőkészítésének adatai és mérési eredményei dikromátos kénsavoldattal történő roncsolás mellett standard addíciós módszer alkalmazásával

MINTA KÓD	LOMBIK	BEMÉRT C9 (mg)	RONCSOLÓ OLDAT (ml)	C (mg)	HOZAM (m/m%)	pMC abs.
C9/1	2	4,54	1	1,86	41,1	1,24±0,05
C9/2	3	4,51	2	2,01	44,6	1,75±0,06
C9/3	4	4,51	3	1,62	36,0	1,61±0,05
C9/4	5	4,51	4	2,02	44,8	2,86±0,06
C9/5	2	4,53	5	2,2	48,5	1,27±0,05
C9/6	3	4,53	6	1,96	43,3	2,13±0,06
C9/7	4	4,50	7	2,05	45,4	1,67±0,05
C9/8	5	4,52	8	1,99	44,0	1,69±0,06
C9/9	2	4,52	9	1,99	44,0	2,20±0,06
C9/10	3	4,51	10	1,65	36,6	2,26±0,06

Ezt az eredményt kilógó adatként kezeltem, mely mutatja az alkalmazott előkészítési lépésekben rejlő esetlegességet is.
Ugyan az eredmények tekintetében tapasztaltam esetlegességet, kis mértékű összefüggés látható a térfogat és a ^{14}C eredmények között, az adatokat tekintve 5-6 ml-re optimalizáltam a roncsolóoldat mennyiségét (5±1 ml üvegfecskendővel történő bemérés esetén).



14. ábra IAEA-C9 ^{14}C eredményei különböző roncsolóoldat térfogatok mellett

Foszforsav vizsgálata

A szerves ^{14}C mintaelőkészítésnél a foszforsav minősége és mennyisége mindenképpen kritikus pontnak mondható. A rutiszerű DI^{14}C feltárásoknál rendszeresen alkalmazunk foszforsavat (MOLAR, laboratóriumi tisztaságú) mellyel

az IAEA-C1 mészkő referencia anyagra kapott DI^{14}C eredmények (n=9, 0,18±0,05 pMC) jó közelítéssel adják a várt értéket, ezáltal jól használható a vízkorok és egyéb idős minták szervetlen frakciójának (DIC) ^{14}C meghatározásánál. Azonban a tesztsorozatok eredményei azt bizonyítják, hogy a szerves feltárások előtt, a szervetlen széntartalom kiűzésére csak bizonyos előkezelések mellett alkalmazható a jobb ^{14}C háttér eléréséhez.

Az előzőekben bemutatott fecskendőteszt során a vizsgálatot elvégeztem úgy, hogy fecskendővel bemértem a roncsolóoldatot 10 ml 85%-os H_3PO_4 oldathoz.

A szénhozamokat tekintve még nagyobb széntöbbletet tapasztaltam ebben az esetben, közel 5-szörösét (220 µg) az üveggel bemért roncsolóoldatnak, amely 84 µg szénnel több, mint a hasonlóan bemért roncsolóoldat hozama önmagában. Tehát ezzel a teszttel fény derült a foszforsav által okozott szerves szénkontaminációra, így a DIC kihajtására alkalmazott H_3PO_4-ra fókuszálva végeztem további vizsgálatokat.

Először olyan foszforsavat kerestem, mely széntartalomra kevesebb, tehát nagy tisztaságú 85%-os foszforsavat (ACROS, extra pure), valamint 100%-os foszforsavat készítettem foszfor-pentoxidból (normapur) a 85%-os ACROS extrapure H_3PO_4 hozzáadásával. A foszforsavakat (10 ml) a roncsolóoldattal (10 ml) tártam fel ^{14}C méréshez, hogy jól mérhető mennyiségű gázmennyiségeket tudjak a vizsgálathoz előállítani. Az eredmények azt mutatták, hogy mindössze 0,2 mg-mal több a nagy tisztaságú foszforsav szénkihozatala, viszont kisebb a szórás és a fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentráció tekintetében (32,33±2,57pMC, n=3) sokkal reprodukálhatóbbak, mint a készített 100%-os foszforsavra kapott eredmények (44,42±9,92 pMC, n=3).

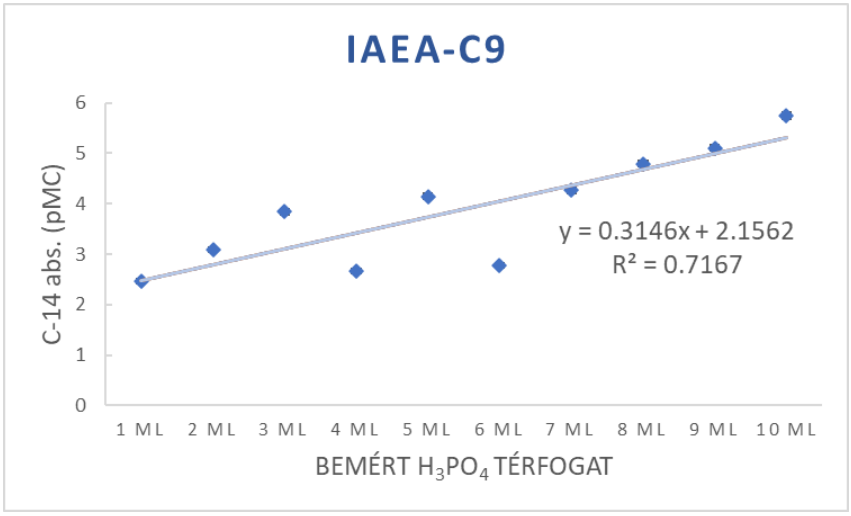
A továbbiakban a nagy tisztaságú foszforsav bizonyult alkalmasabbnak ^{14}C mintaelőkészítésre. Standard addíciós eljárással végeztem egy tesztsorozatot, mellyel vizsgáltam a H_3PO_4 térfogatának és fajlagos aktivitáskoncentrációjának összefüggését, ezáltal választottam meg az optimális savmennyiséget mellyel alacsonyabb háttér és kevesebb szénkontamináció érhető el.

A teszt során 2 mg-nyi szerves szénmennyiségnek megfelelő IAEA-C9 (0,30±0,05 pMC) és IAEA-C6 (150,61 ± 0,11 pMC) nemzetközi referenciaanyagokat mértem be, melyhez 1-10 ml H_3PO_4 lett bemérve, majd 5±1 ml dikromátos kénsavoldat hozzáadásával elvégeztem az NPDO^{14}C roncsolást. Az eredményeket a 15. és 16. ábra szemlélteti. Mindkét referencia anyag esetében látható korreláció a kapott ^{14}C eredmények és a bemért foszforsav térfogatok között, azonban kiugró eredményeket is tapasztaltam, mely azt mutatja, hogy a többlépcsős előkészítési rendszerben a térfogattól függetlenül van némi bizonytalanság. A fosszilis IAEA-C9 referencia anyag esetében 1ml H_3PO_4 mellett 2,45 pMC háttér elérhető, azonban hasonló fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentráció látható 4 ml (2,66 ± 0,05 pMC) és 6 ml (2,77± 0,05 pMC) térfogat esetében is. Azonban ettől a két értéktől eltekintve növekvő tendenciát látunk a ^{14}C háttér alakulásában. A modern IAEA-C6 referenciaanyag eredményeit tekintve

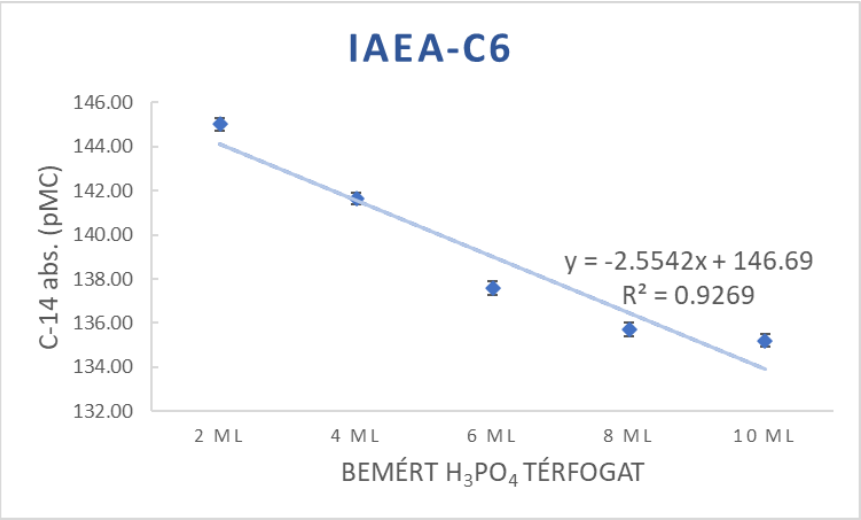
hasonló tendencia látható, azonban a foszforsav térfogatának emelésével (2 ml-ként emelve a térfogatot) a mért értékekre egyre csökkenő értékeket kaptam, mely során 145,02±0,29 pMC-ről (V=2ml). 135,21 ± 0,28 pMC-re csökkent a fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentráció 10 ml foszforsav esetén. Ez az effektus, mely a fosszilis anyagok fajlagos ^{14}C eredményeit emeli, valamint a modern mintákét csökkenti, mindenképpen olyan szennyezőt feltételez a rendszerben, mely ^{14}C szempontból egy kevert (fosszilis és modern keverék) komponens.

A TD^{14}C módszerhez viszonyítva (ahol az elérhető legjobb háttér kisebb, mint 2 pMC kontamináció korrekció nélkül) a háttér emelkedését az NPDO^{14}C módszer esetén a foszforsav (2 ml) szerves anyag tartalma okozza, mely a roncslóoldat hozzáadásakor szintén elroncsolódik.

Több szakirodalom is foglalkozik a H_3PO_4 szerves anyagának tisztítási módszereivel, hiszen a foszforsav alapanyagai, a foszfát ásványok szerves anyaghoz kapcsolódnak, így természetéből adódóan számolnunk kell a szerves szén többlettel (Hamza et al. 2013; Anouar et al. 2021; Tanaka et al. 2009). Többek az oldott szerves radiokarbon preparálás előtt megtiszították az alkalmazott foszforsavat, ezzel csökkentve a kontaminációt.



15. ábra IAEA-C9 fosszilis referencia anyag ^{14}C eredményei a foszforsav térfogatának változtatása mellett



16. ábra IAEA-C6 modern referencia anyag ^{14}C eredményei a foszforsav térfogatának változtatása mellett

Laboratóriumunkban erre a célra ózonos tisztítást végeztem (17. ábra), mely során zárt rendszerben buborékoltattam át ózont az extra pure foszforsavon keresztül 3 órán át. A foszforsav mennyiségét a lehető legkisebb mennyiségre redukáltam, mely még 800 ml vizet 3-as pH alá képes csökkenteni, így 2 ml H_3PO_4 adagolását alkalmaztam a valós minták és az NPDO^{14}C mintaelőkészítési technika megfelelősségének vizsgálatánál.

17. ábra Foszforsav ózonos előtisztítása

Az ózonos tisztítás ózongenerátor és üvegbuborékoltatóval történt tiszta oxigén (Linde O_2 5.0, tisztaság: ≥99,9990%) felhasználásával, mely során zárt rendszerben lett átbuborékoltatva az ózon az extra pure foszforsavon keresztül 3 órán át. Az eljárás során kizárólag üvegeszközöket használtam, az egyéb alkatrészek (pl. O-ring) teflonszalaggal lettek leburkolva.
Vak minták elkészítésével vizsgálatam az ózonnal kezelt foszforsav valamint a kezeletlen foszforsav által adott szénszennyezés mértékét. A vizsgálat során 2 ml nagytisztaságú foszforsavhoz (ACROS, extra pure) adtam előzetesen kifűtött 5±1ml dikromátos kénsavoldatot, és 1 órán keresztül 120°C-on termosztáltam fűtőblokkban. Ezt elvégeztem előkezelt és kezeletlen foszforsavval is.
Az ózonos átbuborékoltatással nem kezelt foszforsav esetén 80µg mennyiségű szén keletkezett a vakmintából, melynek fajlagos aktivitáskoncentrációja 50 pMC. A kezelt foszforsavas vakmintából kevesebb, 67µg szén keletkezett, melynek fajlagos aktivitáskoncentrációja 32,67 pMC. A tesztet követően a valós minták preparálását a kezelt foszforsavval készítettem elő a kisebb mértékű szénkontamináció miatt.

4.4. Nátrium-perszulfátos roncsolóoldat teszjei

A dikromátos kénsavoldat alkalmazása rendkívül körültekintő munkát igényel és rendkívül fontos betartani a biztonsági előírásokat. Mindezek tekintetében olyan kevésbé agresszív roncsolóoldatot kerestem, melyet alkalmaznak szerves anyagok oxidációjához és jól integrálható az általam kidolgozott nedves oxidációs módszer részeként. Murseli et al. (2019) és Zhou et al. (2015) DOC mintaelőkészítése alapján nátrium-perszulfát ($Na_2S_2O_8$) oldatot készítettem előzetesen felforralt ultratiszta vízből (500ml) és Sigma-Aldrich BioXtra ≥99% szilárd nátrium- perszulfátból (200g). A szénhozam javítása érdekében $AgNO_3$ katalizátor oldatot (1M-os oldat) is készítettem ezüst-nitrátból (Sigma-Aldrich, extra pure). Murseli et al (2019) receptúrája 8 ml roncsolóoldatot és 1 ml $AgNO_3$ katalizátor oldatot alkalmaz, viszont a roncsolóoldat mennyiségét 10 ml-re növeltem, a jobb roncsolási hatásfok eléréséhez. A nátrium-perszulfátos roncsolás a 18. ábrán látható.
A nátrium-perszulfátos preparálás folyamata teljesen megegyezik a dikromátos roncsolóoldatos előkészítéssel, először a szervetlen frakciót kiűzzük 85%-os foszforsavval és vákuumbepárlást végzünk, majd a tömény foszforsavas párlatban maradt szerves anyaghoz adagoljuk hozzá a 10 ml $Na_2S_2O_8$-oldatot és az 1 ml $AgNO_3$ katalizátort. Ezt követően 1-2 órán át 100 °C-on termosztáltam a mintát (Zhu et al. 2015) a CO_2 kivonás és gáztisztítási folyamat előtt.

18. ábra Nátrium-perszulfátos NPDO^{14}C mintaelőkészítés

A nátrium-perszulfátos oldat megfelelősségét IAEA-C9 és IAEA-C6 valamint kalium-hidrogén ftalát (KHF) referenciaanyagokon teszteltem (lásd. 9. táblázat). A kísérlet során 2 órára a vákuumbepárlóra csatlakoztattam a mintákat. Az első (A) teszt során 10 ml H_3PO_4 és 10 ml oxidálószert alkalmaztam. A háttérminták esetében a legjobb eredmény 5,57± 0,14 pMC, míg a legmagasabb 11,40±0,15 pMC mely szignifikáns eltérést jelent ugyanakkora mintamennyiség esetén. Az IAEA-C6 eredményeken jelentős fajlagos ^{14}C aktivitiáskoncentráció csökkenés (133-137 pMC) tapasztalható az irodalmi értékhez (150,61±0,11 pMC) képest.
A későbbi vegyszermennyiség optimalizálás teszteknél (B) fosszilis KHF vegyszeren vizsgáltam a módszer hátterét, mert a C9 egy fa anyagú referenciaanyag, ami igen ellenálló szilárd szerves forma, ami vízben nem is oldódik melyet a perszulfát már teljesen nem roncsolt el, így a hozamok a vegyszerek csökkentésével 10% alá csökkentek. Ennek kiküszöbölésére kerestem később olyan szerves fosszilis, de vízoldható referenciaanyagot, melyből modelloldat is készíthető és egyszerűen bemérhető, használható.

9. táblázat A nátrium-perszulfátos roncsolóoldattal végzett tesztek mintaelőkészítési és ^{14}C mérési eredményei

Teszt variációk	Reagensek	Minta	Bemért mennyiség (mg)	C mg	hozam (%)	pMC absolute	error (abs)
A	*10 ml* H_3PO_4 *10 ml* $Na_2S_2O_8$	C9a	3,24	0,61	18,68	11,40	0,15
		C9b	3,40	0,84	24,65	5,57	0,14
		C9c	3,63	0,89	24,60	6,11	0,15
		C6a	4,51	1,75	38,73	133,22	0,51
		C6b	4,35	1,67	38,31	137,69	0,33
		C6c	3,35	1,34	40,00	134,74	0,32
B	*5 ml* H_3PO_4 *10 ml* $Na_2S_2O_8$	KHF/1	5,03	1,52	30,30	11,80	0,11
		KHF/2	4,73	1,82	38,46	6,98	0,10
		KHF/3	4,98	1,92	38,55	5,67	0,09
C	*2 ml* H_3PO_4 *6 ml* $Na_2S_2O_8$	NaP/KHF/3	4,58	1,47	32,10	8,08	0,56
		NaP/KHF/2	4,70	1,64	34,99	14,53	0,56
		NaP/KHF/1	4,98	1,34	26,90	5,53	0,56
		NaP/C6/1	5,04	1,10	21,82	147,95	0,27
		NaP/C6/2	5,35	1,12	21,02	147,09	0,26
		NaP/C6/3	5,00	1,61	32,00	146,74	0,26

A (B) sorozat során a foszforsav mennyiségét 10 ml-ről 5 ml-re csökkentettem. Az így kapott három párhuzamos mérés során ismét egy kiugró 11,80±0,11 pMC-s háttér érték volt megfigyelhető. Az utolsó (C) tesztsorozatnál a H_3PO_4 mennyiségét 2 ml-re, az oxidálószerét 6 ml-re redukáltam. A vegyszerek mennyiségének csökkentésével sem értem el a kívánt ^{14}C hátteret és a 3 párhuzamos mérésből ismét egy jelentősen kiugró értéket kaptam (14,53±0,56 pMC). Az IAEA-C6 esetében viszont jó egyezést mutatnak a minták ^{14}C eredményei, 146,74-147,96 pMC közötti értékeket kaptam.
Összességében a tesztsorozat rámutatott arra, hogy mivel a nátrium-perszulfát egy gyengébb roncsolóoldat, nem érdemes a térfogatát csökkenteni, mert rontja a kinyerési hatásfokot. A legoptimálisabb, ha a 10 ml oxidálószert alkalmazunk 2 ml H_3PO_4 adagolása mellett, így a foszforsav fosszilis szennyező hatása kevésbé érvényesül. A módszerrel 5-8 pMC-s ^{14}C háttér elérhető, ahogyan a dikromátos módszer kidolgozásának kezdetén, azonban környezetellenőrzéseknél a jelenleg is alkalmazható.
A nátrium-perszulfátos módszer további fejlesztése és alkalmazása mindenképpen megfontolandó a jövőben, hiszen ezen oxidálószer használata lényegesen egyszerűbb és egészségügyi szempontból kevésbé kockázatos megoldás lehet a szerves anyagok roncsolására.

Kálium-hidrogén ftalát referenciaanyag alkalmazásának tesztjei

A ^{14}C AMS mérések esetében fosszilis szerves referenciaanyagként, melynek fajlagos ^{14}C aktivitása jól ismert, az IAEA-C9, fa alapanyagú áll rendelkezésre. Mivel ez egy

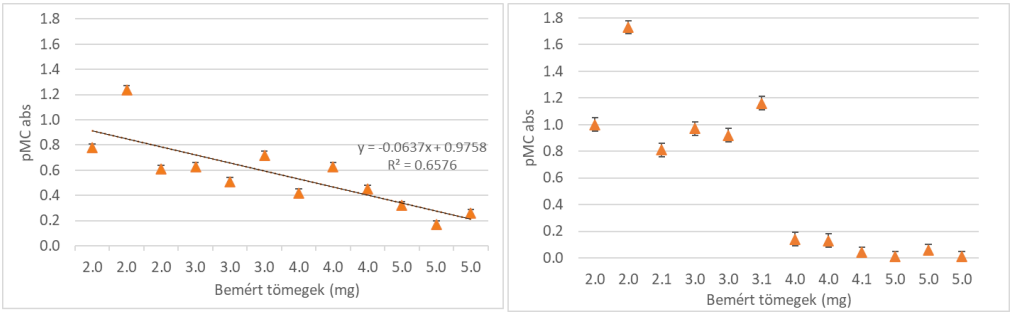
idős korú fa, így vizek ^{14}C mérésének és mintaelőkészítésének minőségellenőrzésére nem feltétlenül a legideálisabb megoldás, hiszen szilárd anyag, melyet nem lehet oldatba vinni és emiatt nem teljesen úgy viselkedik, mint a vizsgált valós minták. Persze a roncsolás során majd teljesen feloldódik, így a használata megoldható.
A C9 fa anyagú háttér ^{14}C referencia anyag kiváltására a TOC meghatározásoknál standardoldatként (MSZ EN 1484:1998 szabvány), valamint már a DO^{14}C (Murseli et al. 2019) mintaelőkészítések esetén is használt kálium-hidrogén ftalátot (KHF) teszteltem és több párhuzamos beméréssel meghatároztam fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációját. A KHF nedvszívó, higroszkópos anyag, így vizsgáltam azt is, hogy milyen hatással van a ^{14}C eredményekre a tárolási mód (10. táblázatban összefoglalva és a 19. ábrán ábrázolva).

10. táblázat Kálium-hidrogén ftalát ^{14}C AMS mérési eredményei különböző tárolási mód mellett

Kód		Felbontást követően vegyszerszekrényben tárolt		Exszikkátorban tárolt		
	Bemért mennyiség (mg)	Hozam %	^{14}C pMC abs.	Bemért mennyiség (mg)	Hozam %	^{14}C pMC abs.
KHF/1	2,04	42,65	0,78±0,03	2,02	44,88	1,00±0,05
KHF/2	2,03	42,92	1,24±0,03	2,02	44,79	1,73±0,05
KHF3	2,00	44,06	0,61±0,03	2,05	43,72	0,81±0,05
KHF4	3,01	42,96	0,63±0,03	3,00	41,06	0,97±0,05
KHF/5	3,01	45,79	0,51±0,03	3,00	43,93	0,92±0,05
KHF/6	3,01	43,35	0,72±0,03	3,06	44,92	1,16±0,05
KHF/7	4,00	44,47	0,42±0,03	4,03	46,78	0,14±0,05
KHF/8	3,97	42,43	0,63±0,03	4,01	46,69	0,13±0,05
KHF/9	3,99	43,07	0,45±0,03	4,06	44,22	0,04±0,04
KHF/10	5,00	44,66	0,32±0,03	5,00	41,61	0,01±0,04
KHF/11	5,03	45,57	0,17±0,03	5,00	46,64	0,06±0,04
KHF/12	5,00	44,14	0,26±0,03	5,00	47,04	0,01±0,04

A vegyszert 2-3-4-5 mg mennyiségekben 3 párhuzamos méréssel égettem el 300 mg MnO_2-dal, melynek átlagosan 44 %-os volt a szénhozama. A vegyszerszekrényben tárolt vegyszer magasabb ^{14}C eredményeket mutat, mint a felbontást követően exszikkátorban tárolt anyagé. Mindkét tárolási módnál tapasztaltam a 2 mg-os bemérésnél kiugró értéket, mely szignifikánsan eltért a várt, háttér értéktől.
Érdekes jelenség, hogy 2-3 mg szárazanyag bemérése esetén (amely < 1mg és 1,3 mg kinyert szenet jelent) a vegyszerszekrényben tárolt referencia vegyszer adott alacsonyabb ^{14}C értékeket, míg a 4-5 mg tömegű vegyszer (~1,7-2 mg kinyert szén)

esetében a publikált ^{14}C mentes eredményeket kaptam. Ez a tapasztalt effektus nem feltétlenül tudható be a tárolási módnak, azonban az látható, hogy jobb ^{14}C háttér érhető el az exszikkátorban tárolt anyag esetében.



19. ábra Kálium-hidrogén ftalát ^{14}C eredményeinek ábrázolása a bemért mintamennyiség függvényében (bal oldali ábra: vegyszeres szekrényben tárolva jobb oldal ábra: exszikkátorban tárolva)

4.5. TD^{14}C módszer megfelelősségének vizsgálati eredményei

Az oldott összes széntartalom vizsgálatára irányuló TD^{14}C feltárási módszer kidolgozásához nem csupán az oxidálószert, hanem az új reakciócella megfelelősségét is vizsgálni kellett. A meghatározás 6 ml dikromátos kénsavoldat bemérésével történt, melyet 120°C-on termosztáltam. A hő hatására felszabaduló CO_2 csapdázásra került egy vákuum gázkezelő rendszeren és a gáz nyomásértékeiből, valamint a feltárórendszer ismert térfogatának segítségével 0,006±0,004 mg/6 ml széntöbblet került kinyerésre. A szénszennyezés csökkentéséhez a roncsolóoldat készítésekor az elkészült oxidálószert 120 °C-on melegítettem 6 órán keresztül, majd a felszabaduló CO_2-ot N_2 gázöblítéssel tisztítottam meg.

Az oldat ezt követően szerves és szervetlen nemzetközi referenciaanyagokon lett vizsgálva, (hiszen a TDC mindkét frakciót tartalmazza) melyek oxidálásra kerültek a folyamat során. Az oxidáció hatékonyságát 5-5 párhuzamos modellminta készítésével vizsgáltam, amelyek különböző típusú, ismert széntartalmú és ^{14}C koncentrációjú IAEA ^{14}C referenciaanyagokból (IAEA-C1-C9) készültek. A modelloldatok 50 mg/l szenet tartalmaztak. Az oldhatatlan anyagok esetében a referenciaanyagot és a MilliQ® vizet az oxidáló oldat előtt adtam a reakcióedénybe. A mintatípustól függetlenül a modellminták széntartalmát 77±2 %-os hozammal, jó reprodukálhatósággal nyertem vissza. A tesztsorozat részleteit a 11. táblázat foglalja össze.

A vizsgálati eredmények szerint az alkalmazott kémiai oxigénigény előkészítési módszer csak elhanyagolható mértékben szennyezi a mintákat modern szénnel (~103

százalék modern szén (pMC)), mivel a fosszilis (^{14}C-mentes) minták (IAEA-C1 és C9) eredményei nagyon közel vannak a konszenzusos értékekhez (közel 0 pMC).

11. táblázat IAEA referencia anyagok tesztjének eredményei (kémiai háttérkorrekció alkalmazása nélkül) Gröning et al., (2007)

IAEA REFERENCIA ANYAG	ANYAG	^{14}C (pMC) KONSZENZUSOS ÉRTÉK	C HOZAM (%) (n=5)	^{14}C (pMC) (n=5) (±2s)
IAEA-C1	*márvány*	0	76 ± 3	0,11 ± 0,12
IAEA-C9	*fa*	0,12 – 0,21	77 ± 3	1,8 ± 1,2
IAEA-C2	*édesvizi mészkő*	41,14 ± 0,03	75 ± 2	41,04 ± 0,56
IAEA-C3	*cellulóz*	129,41 ± 0,06	80 ± 2	129,0 ± 1,0
IAEA-C6	*szukróz*	150,6 ± 0,11	78 ± 1	149,6 ± 1,2

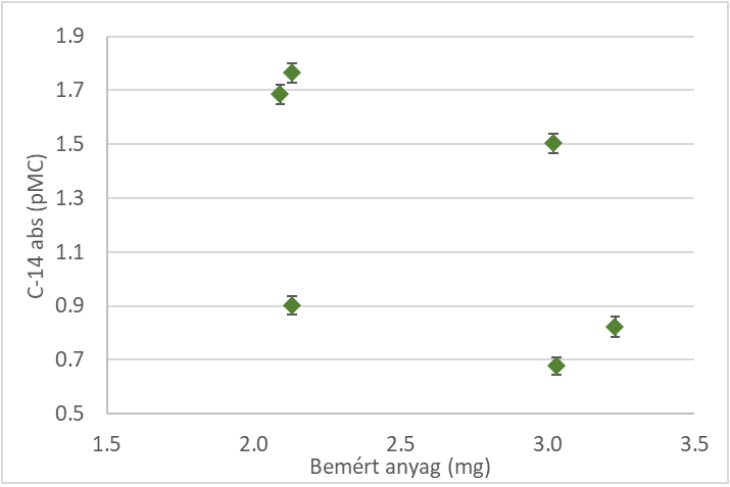
A valódi minták mintaelőkészítésének szennyeződését a referencia (vak) minták eredményeinek felhasználásával lehet korrekcióra venni. A megfigyelt szennyeződés az alkalmazott módszer esetében nem haladja meg a 0,01 mg modern szenet. A nagyobb aktivitású IAEA referenciaanyag-minták (IAEA-C2, C3 és C6) esetében a mért értékek nagyon jó egyezést mutattak a várt névleges értékekkel, 2 szigma bizonytalansági szinten belül, még kémiai vakpróbakorrekció nélkül is.

12. táblázat Kálium- hidrogén ftalát ^{14}C mérési eredményei T^{14}C feltárással

MINTANÉV	BEMÉRT TÖMEG (mg)	HOZAM%	^{14}C (pMC) abs
KHF/1TC	2,13	38,10	1,76±0,04
KHF/2TC	2,09	36,90	1,68±0,04
KHF/3TC	2,13	41,67	0,90±0,04
KHF/4TC	3,23	36,63	0,82±0,04
KHF/5TC	3,03	35,57	0,68±0,03
KHF/6TC	3,02	33,74	1,50±0,04

Az alkalmazott előkészítési módszerrel a háttér 2 pMC (0,02 fM) alatt van az összes szén ^{14}C meghatározásakor. A TD^{14}C módszert kálium-hidrogén ftalát vegyszeren is leteszteltem, melynek a várt fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációja 0 pMC.
A mintaelőkészítés során a bemért vegyszert 12 ml ultratiszta (szénmentes) vízben oldottam fel. Az így kapott szénhozamok alacsonyabbak lettek, mint a tisztán MnO_2-

dal elégetett vegyszer esetében, viszont már kisebb mint 1 mg-os széntartalomnál 0,90±0,04 pMC hátteret sikerült elérni a TD^{14}C mintaelőkészítési módszer esetén.
Az IAEA-C9 fosszilis faminta kiváltásának céljából kálium-hidrogén ftalát (KHF) fosszilis eredetű szilárd vegyszert is előkészítettem TDC ^{14}C AMS mérésre, melyet a 12. táblázatban foglaltam össze és eredményeit a 20. ábrán szemléltetek.
A KHF alkalmazása mellett az IAEA-C9-nél jelentősen jobb hátteret tudtam elérni, 0,68 ± 0,03 pMC értékre sikerült leredukálni a dikromátos kénsavoldattal elroncsolt belső referenciaként alkalmazandó vegyszert. Átlagban (n=6) 1,22 ± 0,04 pMC hátteret értem el 37,10 ± 2,67 %-os kihozatal mellett. A vegyszer ezáltal jól alkalmazható és hatékonyabbá teszi a bemérést, mint a fa referenciaanyag.



20. ábra Kálium-hidrogén ftalát ^{14}C mérési eredményei a bemért anyagmennyiség függvényében

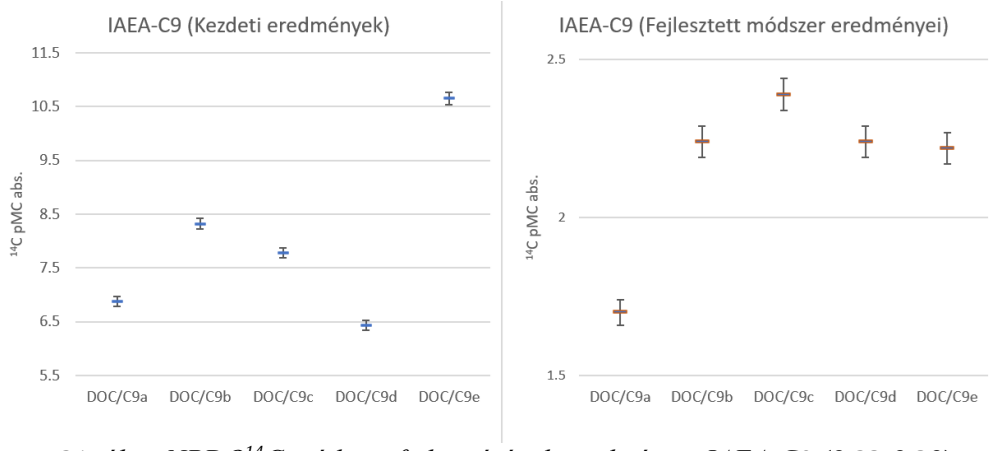
4.6. NPDO^{14}C módszer megfelelőségére irányuló teszt eredmények

A módszerkidolgozás során az volt a célom, hogy a lehető legteljesebb, átfogó roncsolással, nagyon speciális eszközigény (UV roncsoló) nélküli technika álljon rendelkezésre, ezért Leonard et al, 2013-as módszerét adaptáltam és fejlesztettem tovább. Ennek során a szerves frakció külön vizsgálatára kidolgoztam egy olyan nedves oxidációs eljárást ^{14}C AMS mérésre, melynek alapja a TD^{14}C mintaelőkészítéshez már alkalmazott folyékony oxidálószeres eljárás volt *(Molnár A et al. 2022).*
Az első NPDO^{14}C tesztek során IAEA-C6 (modern) és C9 (fosszilis) referenciaanyagokat készítettem elő mérése. A háttér famintákból 4,0±0,5 mg-ot mértem be, mely a méréshez szükséges 1 mg szén kinyerését eredményezi.

13. táblázat NPDO^{14}C módszer fejlesztésével elért eredmények (kezdeti mérések eredményei és a fejlesztett módszer eredményei) (IAEA-C9 és C6 referenciaanyagok összemérésével)

MINTAKÓD	BEMÉRT ANYAG (mg)	HOZAM %	KEZDETI EREDMÉNYEK ^{14}C pMC abs	BEMÉRT ANYAG (mg)	HOZAM %	FEJLESZTETT MÓDSZER EREDMÉNYEK ^{14}C pMC abs
C9a	3,93	19,8	6,88±0,09	4,49	43,78	1,70±0,04
C9b	3,84	17,18	8,32±0,10	3,92	26,83	2,24±0,05
C9c	4,16	12,95	7,78±0,09	4,33	31,42	2,39±0,05
C9d	4,19	25,81	6,44±0,09	3,92	48,40	2,24±0,05
C9e	4,08	17,22	10,65±0,11	5,12	40,07	2,22±0,05
C6a	4,616	14,32	135,23±0,39	5,55	40,25	142,76±0,26
C6b	4,622	13,369	133,30±0,39	3,73	41,46	141,09±0,26
C6c	5,502	20,125	135,31±0,38	4,42	35,29	142,17±0,34

A preparálás során 10 ml H_3PO_4-at alkalmaztam. A bepárlást 2 órán keresztül végeztem, majd 10 ml dikromátos kénsavoldatot adtam a mintákhoz, melyet 120°C-on 1 órán át termosztáltam. A mért grafitok C mennyiségei 0,5-1 mg közöttiek voltak.



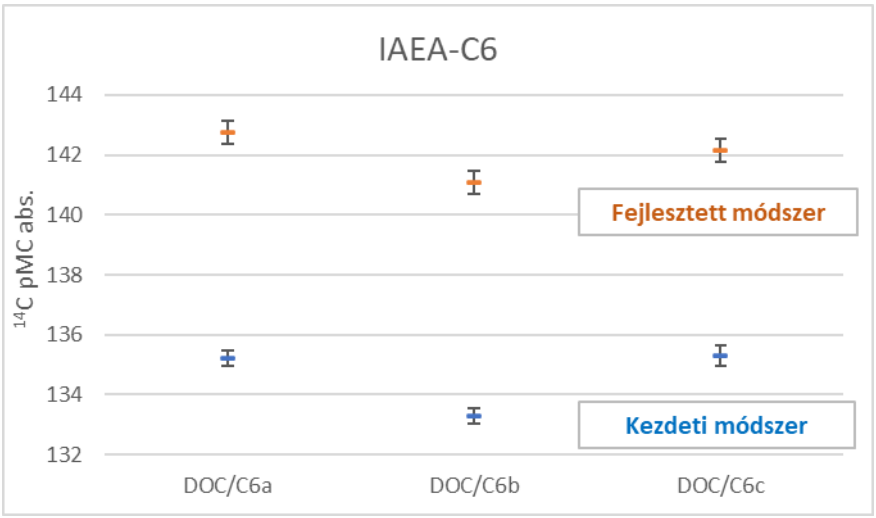
21. ábra NPDO^{14}C módszer fejlesztésének eredményei IAEA-C9 (0,23-0,30) referenciaanyagon bemutatva (kezdeti eredmények és a fejlesztett módszer egymáshoz viszonyított eredményei) (a jobb oldali diagramon a hiba: <0,05 pMC)

Az így elkészített minták esetén 6,44-10,65 pMC-s háttér volt elérhető, a modern IAEA-C6 referencia anyag esetén a kapott érték jelentősen alacsonyabb a várt értéktől (150,61±0,11 pMC). Ennek az effektusnak az oka már a korábbi fejezetekben említett tesztek során kiderült, így a fosszilis hatású foszforsav mennyiségét csökkenteni kellett, valamint a roncsolóoldat optimális legkisebb mennyisége is meg lett határozva, mellyel a roncsolás hatékonysága még megfelelő a lehető legalacsonyabb háttér

eléréséhez. 1000 ml víz (csapvíz) 2-es pH eléréséhez, tehát a szervetlen szén felszabadításához már 1-2 ml 85%-os H_3PO_4 hozzáadása is elegendő. Ezért végül csökkentett vegyszermennyiségeket, azaz 2 ml H_3PO_4-at alkalmaztam 5±1ml roncsolóoldattal.

A vegyszerek együttes szénhozamát és fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációját meg kellett határoznom ahhoz, hogy ezekkel a hatásokkal korrigálni tudjak. A vegyszeregyüttesből (H_3PO_4 és dikromátos kénsavoldat) átlagosan 70 µg szén keletkezett mintánként, melynek fajlagos aktivitáskoncentrációja 50 pMC volt (± rel 10%, n=10). A 13. táblázat szemlélteti az NPDO^{14}C fejlesztése során kapott ^{14}C eredményeket háttér és modern referenciamintára egyaránt. A kezdetben elért legjobb háttér esetén, az IAEA-C9 referenciaanyaghoz képest 6-8 pMC-s javulás figyelhető meg, valamint a modern IAEA-C6 referencia mintán 7-8 pMC-vel mérséklődött a ^{14}C kort "fiatalító" szennyezés effektus.

A fejlesztés során jelentős javításokat sikerült elérni, melyeket a 21. és 22. ábra is jól mutat.



22. ábra NPDO^{14}C módszer fejlesztésének szemléltetése modern IAEA-C6 (150,61±0,11 pMC)referenciaanyagon bemutatva

A vegyszer optimalizálást és a leghatékonyabb oxidálószer kiválasztását követően elvégeztem az NPDO^{14}C módszer megfelelősségének vizsgálatát. A vizsgálat során 0-150 pMC közötti tartományban alkalmaztam szerves IAEA refrenciaanyagokat, illetve fosszilis (^{14}C mentes) anyagokat, melynek adatait a 14. táblázat foglalja össze. A roncsolás kihozatal stabilnak mondható, azonos anyagi minőségen belül.

A kapott ^{14}C eredményeken háttérkorrekciót végeztem. A szénkontamináció vizsgálatát vak (^{14}C mentes) mintákon teszteltem, mely során a foszforsav és a roncsolóoldatból felszabaduló CO_2 közvetlen kinyerése és mérése történt. A vegyszeregyüttesből (H_3PO_4 és dikromátos kénsavoldat) átlagosan 70 µg szén

keletkezett mintánként, melynek fajlagos aktivitáskoncentrációja 50 pMC volt (± rel 10%, n=10). A ^{14}C mentes, fosszilis minták, mint az IAEA-C9 és a kálium-hidrogén ftalát hasonló, 2,5 pMC körüli preparálási blank értékeket adtak, ami az alkalmazott szénkontaminációkalkulációval 1,0 pMC alá csökkentette a végeredményt. A modern minták esetében a kontamináció korrigált mért ^{14}C végeredmények már nem mutatnak szignifikáns eltérést a várt értékektől.

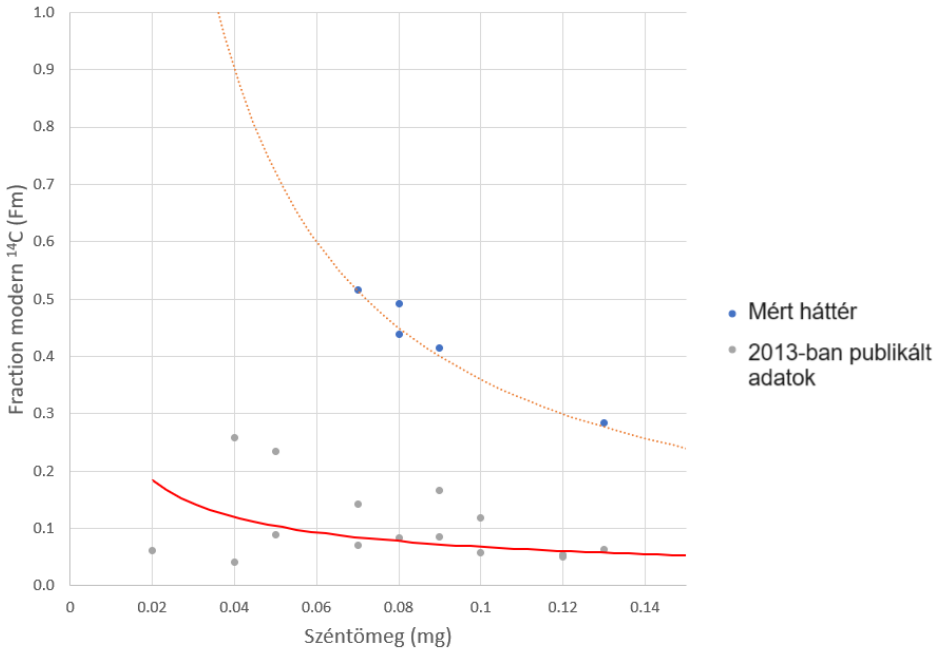
14. táblázat IAEA nemzetközi referenciaanyagok szerves roncsolással történő ^{14}C mérési eredményei

REFERENCIA ANYAG NEVE	ANYAG	^{14}C REFERENCIA ÉRTÉK (pMC)	SZÉN HOZAM (m/m%)* (n=5)	^{14}C (pMC) MÉRÉSI EREDMÉNY (n=5) KORREKCIÓ NÉLKÜL (±1s)	^{14}C (pMC) KORREKCIÓVAL (n=5) (±1s)
IAEA-C3	*cellulóz*	129,41± 0,06	41,9 ± 0,6	128,02 ± 0,33	130,83 ± 0,81
IAEA-C5	*fa*	23,05 ± 0,02	48,8 ± 1,5	24,01 ± 0,14	23,25 ± 0,25
IAEA-C6	*szukróz*	150,61 ± 0,11	42,4 ± 0,5	146,72 ± 0,23	149,96 ± 0,33
IAEA-C7	*oxálsav*	49,35 ± 0,12	20,9 ± 0,8	48,94 ± 0,12	49,58 ± 0,28
IAEA-C8	*oxálsav*	15,03 ± 0,17	20,1 ± 0,3	16,96 ± 0,08	14,50 ± 0,59
IAEA-C9	*fosszilis fa*	0,23-0,30	49,6 ± 0,6	2,43 ± 0,04	0,52 ± 0,33
KHF	*kálium-hidrogén ftalát, fosszilis*	~ 0*	47,3 ± 1,4	2,54 ±0,11	0,73 ± 0,14

**várt érték*

A módszer ^{14}C blank meghatározásához 5 párhuzamos blank minta lett elkészítve nedves oxidációs eljárással, melyek széntartalmai 0,070 és 0,130 mg közöttiek voltak. Az 5-5 ismétlésből nyert mérési eredményt, valamint a konstans kontamináció modellt alkalmazva a kapott eredményeket összevetettem a Leonard et al (2013) által korábban publikált ^{14}C blank eredményeivel ebben a kicsi mintatömeg tartományban (< 0,150 mg C), melyet a 23. ábrán szemléltettem. A blank fraction modern ^{14}C értékeket ábrázolva a minta szénmennyiségének függvényében látható, hogy az általunk alkalmazott nedves oxidációs eljárás háttere ugyan abszolút értelemben magasabb (0,07 mg C; ^{14}C: 0,50 Fm). Azonban összevetve a két módszert, a korábbi módszerrel egyazon mintatömegre 0,07-és 0,14 fraction modern carbon értékeket is mértek, ami komoly bizonytalanságot, nagy szórást jelent és nehezen teszi alkalmazhatóvá a konstans kontamináció korrekciós eljárást. Az általam mért két 0,08 mg-os blank mintára 0,47 ± 0,04 (n=2) fraction modern értékeket kaptam, ami ugyan magasabb, mint a korábban publikált értékek, azonban szénkontamináció számítással stabilabban

korrekcióba vehető, így megbízhatóbban alkalmazható, különösen alacsonyabb C hozammal rendelkező minták esetén.



23. ábra Vakminták (0,02-0,14 mg C) ^{14}C értékeinek (Fm-ben kifejezve) összehasonlítása Alex Leonard (2013) által publikált eredményeivel

4.7. A módszerek alkalmazásának eredményei

Amennyiben egy nukleáris létesítmény, vagy radioaktív hulladék tároló környezetében nagy érzékenységű környezeti ellenőrző méréseket végeznek, akkor egy esetleges műszaki hiba (csőtörés, tároló cella szivárgása, nem tervezett kibocsátás, mérnöki gát öregedés, hulladékcsomag degradáció) még abban a fázisban felismerhető, amikor egyszerűbb módszerekkel és kisebb költségekkel megoldható a kárelhárítás. Ellenkező esetben jóval nagyobb kármentesítési költségekkel, illetve nagyobb kibocsátással, vagy másodlagos radioaktív hulladék keletkezésével kell számolni, ezért indokolt a lehető legérzékenyebb ellenőrző módszerek használata.

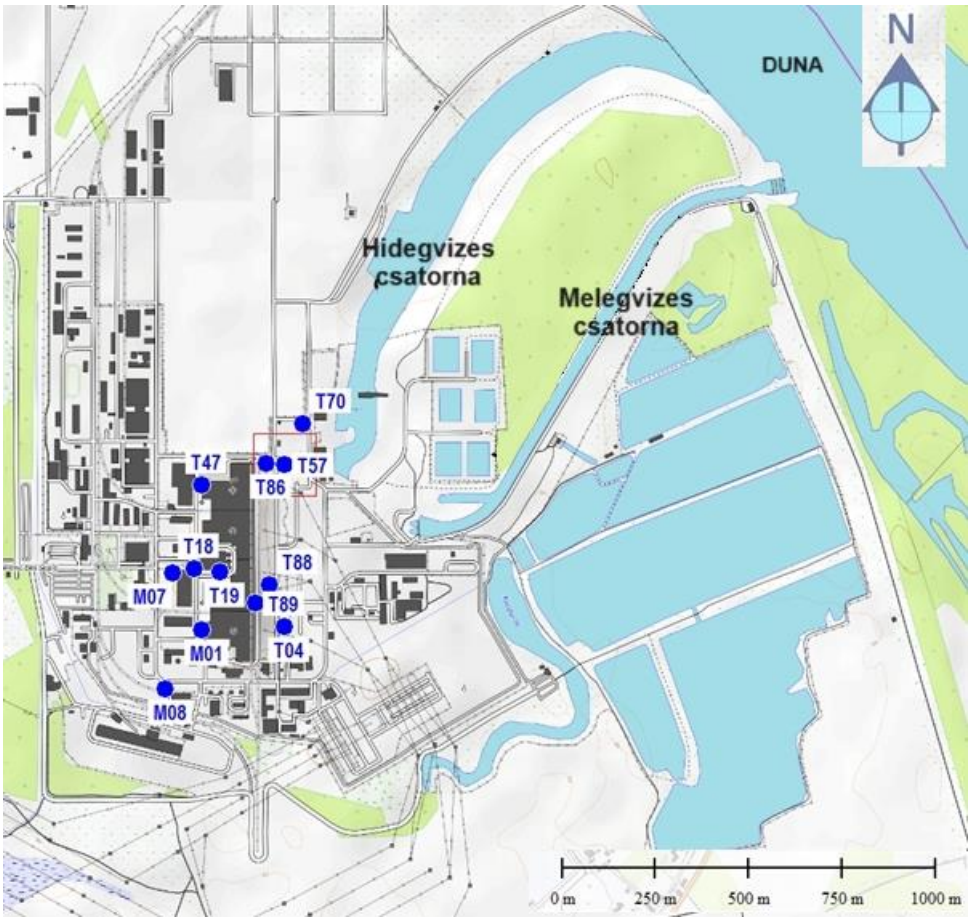
Az ISOTOPTECH Zrt. radioaktív-hulladék tárolók környezetében végzett több mint 20 éves mérési tapasztalatai rámutattak arra, hogy a környezetellenőrzések során vizsgált szervetlen kötésben lévő ^{14}C vizsgálata önmagában nem elegendő a teljes kibocsátás monitoringjához - ahogyan azt többségében végzik -, hanem vizsgálni kell a szerves alkotókhoz kötött radiokarbont is. Ennek értelmében doktori munkám során kidolgozásra került a fent bemutatott mintaelőkészítési technika, mely lehetővé teszi vízmintákból a teljes oldott szén ^{14}C ($TD^{14}C$) meghatározását, melyet

mára már be is építettek a hazai környezeti monitoring programokba, mint vizsgálandó paramétert. A módszert a teljesítményjellemzők meghatározását követően valós mintákon is alkalmaztam, melyre a Paksi Atomerőmű néhány talajvízfigyelő kútját, valamint egyfajta kontrollként felszíni vizeket választottam ki a vizsgálatra.

A teljes oldott széntartalomra vonatkozó (TD^{14}C) radiokarbon meghatározás egyik hátránya azonban, hogy a szervetlen szénformák jelentős hígító effektust okoznak nagy mennyiségük miatt, melyek nagyrészt az alapkőzetből és a talajból oldódnak ki. A talajvizek teljes oldott széntartalmának több mint 90%-a természetes eredetű szervetlen szén, ami csökkenti a módszer érzékenységét a mesterséges kibocsátások detektálására. A mesterséges szennyezésekre vonatkozó kimutatási érzékenység növelése érdekében, ezért kifejlesztettem az NPDO^{14}C módszert, mely alkalmas az oldott szerves ^{14}C kibocsátások közvetlen mérésére. Ennek során, a nagyon kicsi mérhető anyagmennyiségek (0,01-0,1 mgC/l víz minta) miatt, különös körültekintéssel kellett eljárni a felhasználható kémiai reagensek és eszközök tisztasága és tisztítása során, mely alapvetően meghatározta az elérhető alsó méréshatárt, kimutathatóságot.
A módszert a Püspökszilágyi Radioaktív Hulladék Feldolgozó és Tároló telephelyen kívüli talajvízfigyelő kútjain, valamint a közeli felszíni vizeken vizsgáltam.

4.7.1. Szerves ^{14}C vizsgálat a Paksi Atomerőmű területén

A TD^{14}C módszert a PWR típusú Paksi Atomerőmű 12 db környezeti talajvízfigyelő kútján valamint 2 felszíni víz mintán alkalmaztam. Az erőmű környékét és a mintavételi helyeket a 24. ábra mutatja be. A felszíni vízfolyások közül a Duna erőmű feletti szakaszából vettem mintát az ISOTOPTECH Zrt. munkatársaival mintát elemzésre, kontroll vizsgálatként, valamint a melegvizes kifolyó csatorna kivezető szakaszából, abból a célból, hogy vizsgáljam az esetleges erőműi hatást.
Először széntartalmat vizsgáltam (DIC, TC és NPOC) (15. táblázat), majd DI^{14}C és TD^{14}C mintaelőkészítéseket végeztem el. A kutatás során a rutinszerűen végzett DI^{14}C mérések mellett TD^{14}C meghatározás is történt. A rendelkezésre álló mérési adatokból a DO^{14}C becslését is elvégeztem, ezzel becsülve az eddig nem vizsgált oldott szerves ^{14}C mennyiségét a mintákban.



24. ábra Paksi Atomerőmű kiválasztott talajvíz mintavételi pontjai (kék pontokkal jelölve) szerves ^{14}C mérésekre

A mérések alapján megállapítható, hogy vízminták teljes széntartalma viszonylag szűk tartományon belül van. A minták átlagos TDC-tartalma 79±14 mg/l volt. A TDC legnagyobb része, azaz 75-95%-a szervetlen karbonátokhoz kötődött, míg a szerves komponensek az összes széntartalomnak csak az 5-25%-át tették ki, a 15. táblázat szemlélteti a mért értékeket. Az oldott szerves széntartalom a felszíni vizek esetében 2-3 mg/l, a felszín alatti vizeknél változatos, 3,1 és 26,9 mg/l koncentrációkat mértem. A 16. táblázat az AMS ^{14}C mérési eredményeket mutatja, ahol a $DO^{14}C$ frakció anyagmérlegből becsült értékeit is feltüntettem. Egyes monitoring kutak esetében az oldott szénben jelentős antropogén ^{14}C-tartalmat láthatunk (T47: >500 pM), ahogyan arról egy másik kutatási program keretében Janovics et al. (2010) is beszámolt.

15. táblázat Vízminták szénkoncentrációi a különböző szénfrakciókban (SD: ±1 mg/l)

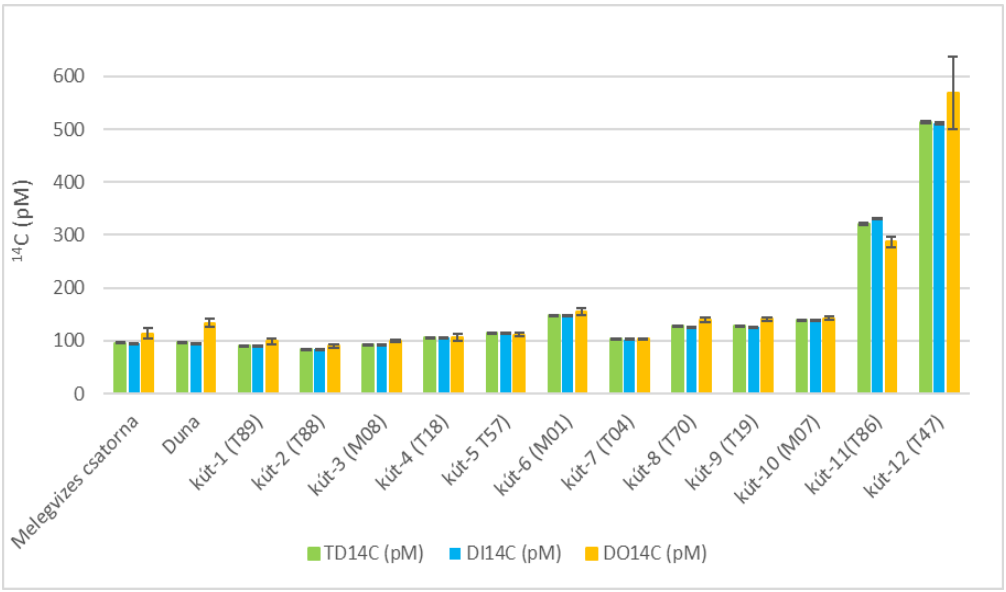
MINTA	DIC (mg/l)	TDC (mg/l)	DOC (mg/l)
MELEGVIZES CSATORNA	34,6	37,2	3,1
DUNA	41,0	44,1	2,6
KÚT-1 (T89)	53,6	58,1	4,5
KÚT-2 (T88)	69,0	76,5	7,5
KÚT-3 (M08)	65,7	79,0	13,4
KÚT-4 (T18)	63,7	70,6	6,8
KÚT-5 T57)	63,6	81,3	17,7
KÚT-6 (M01)	57,3	63,7	6,4
KÚT-7 (T04)	82,0	108,9	26,9
KÚT-8 (T70)	82,2	92,6	10,4
KÚT-9 (T19)	77,0	91,9	14,9
KÚT-10 (M07)	69,2	84,7	15,5
KÚT-11(T86)	67,5	87,4	19,9
KÚT-12 (T47)	62,0	65,1	3,1

Összesen 6 kút (M01, T70, T19, M07, T86, T47) esetén látható biztosan antropogén hatás, mind a $DI^{14}C$, $TD^{14}C$ valamint a becsült $DO^{14}C$ frakciókban. Ezek közül a T86 és T47 esetében figyelhető meg a természetes szinttől nagyobb mértékű ^{14}C növekmény a DIC, TDC valamint a DOC formákban is 287 pMC és 568 pMC értékek között. A 16. táblázatban összefoglalt eredményeket a 25. ábrán lévő diagram ábrázolja.

16. táblázat fajlagos ^{14}C aktivitások a különböző szénformákban pM-ben kifejezve

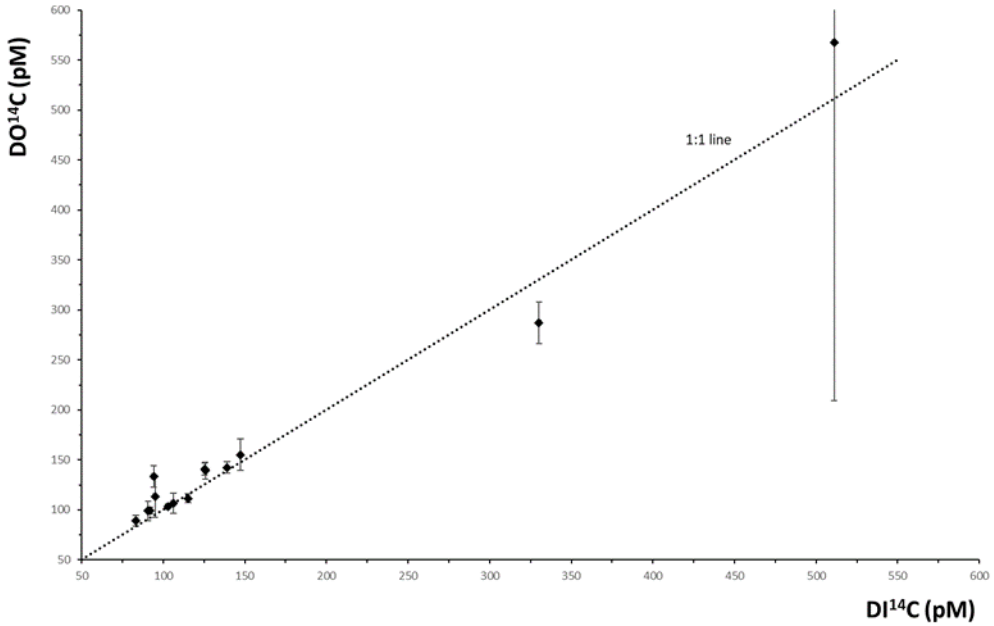
Minta	$TD^{14}C$ (pM)	$DI^{14}C$ (pM)	$DO^{14}C$ (pM)	$DO^{14}C/DI^{14}C$ pM arány
MELEGVIZES CSATORNA	96,2 ± 0,5	95,0± 0,5	113,5 ± 9,9	119%
DUNA	96,9 ± 0,5	94,2 ± 0,1	133,4 ± 7,8	142%
KÚT-1 (T89)	91,4 ± 0,3	90,8 ± 0,4	99,0 ± 5,9	109%
KÚT-2 (T88)	83,9 ± 0,3	83,3 ± 0,4	89,7 ± 4,2	107%
KÚT-3 (M08)	93,2 ± 0,2	92,0 ± 0,4	99,2 ± 2,4	108%
KÚT-4 (T18)	106,3 ± 0,5	106,2 ± 0,4	106,6 ± 6,6	100%
KÚT-5 (T57)	114,4 ± 0,6	115,2 ± 0,5	111,5 ± 3,1	97%
KÚT-6 (M01)	148,1 ± 0,5	147,3 ± 0,6	155,2 ± 7,3	105%
KÚT-7 (T04)	103,0 ± 0,2	102,8 ± 0,4	103,4 ± 1,6	101%
KÚT-8 (T70)	127,3 ± 0,4	125,8 ± 0,5	139,3 ± 5,4	111%
KÚT-9 (T19)	127,9 ± 0,5	125,4 ± 0,5	140,7 ± 4,0	112%
KÚT-10 (M07)	139,7 ± 0,4	139,1 ± 0,6	142,4 ± 3,3	102%
KÚT-11(T86)	320,4 ± 2,0	330,2 ± 1,2	287,3 ± 9,7	87%
KÚT-12 (T47)	513,7 ± 2,7	511,0 ± 1,9	568 ± 68	111%

Ha a DOC-frakció fajlagos számított ^{14}C koncentrációját a DIC fajlagos ^{14}C koncentrációjának függvényében ábrázoljuk, akkor látható, hogy a mérési eredmények jól illeszkednek az 1:1 egyeneshez (26. ábra), ugyanúgy, mint a TD^{14}C és DI^{14}C esetében (27. ábra), azaz a DOC és DIC szene hasonló ^{14}C koncentrációértékeket mutat. Ám fontos kiemelni, hogy a TC és DOC mennyiségek közel egy nagyságrendnyi eltérése miatt, az anyagmérlegből számolt DO^{14}C értékek igen nagy bizonytalansággal terheltek.

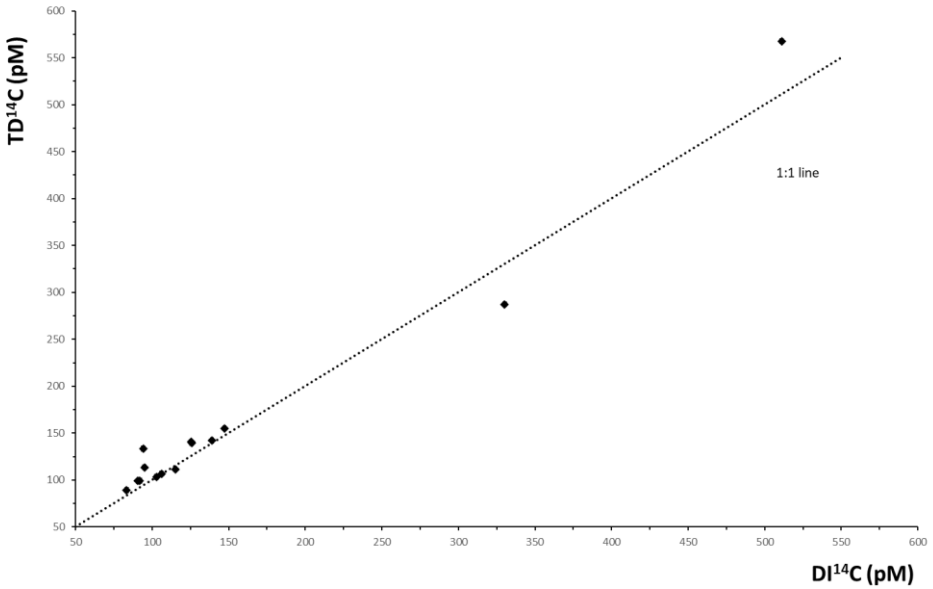


25. ábra A Paksi Atomerőmű területéről gyűjtött vízminták ^{14}C eredményei a különböző frakciókban (DI^{14}C, TD^{14}C, DO^{14}C)

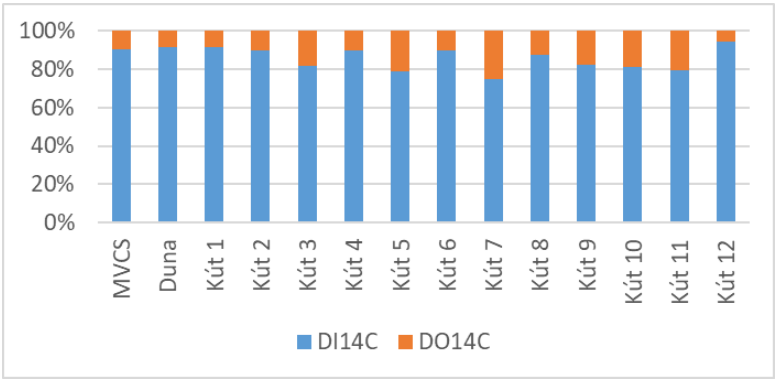
Amint az a 16. táblázatban jól látható, a DO^{14}C fajlagos aktivitás átlagosan kissé magasabb (13 minta esetében), mint az azonos vízminta DI^{14}C eredményei. A felszín alatti vízminták aktivitáskoncentrációját nagymértékben befolyásolja a kérdéses frakció abszolút szénkoncentrációja. Ez azt mutatja, hogy ha teljes képet szeretnénk kapni a ^{14}C eloszlásáról a felszín alatti vízrendszerben, a TD^{14}C és DO^{14}C elemzések igen hasznosak lehetnek az általánosan alkalmazott DI^{14}C mérések mellett.



26. ábra Az oldott szerves szén DO^{14}C fajlagos ^{14}C koncentrációja a Paksi Atomerőmű monitoring kútjaiban az oldott szervetlen szén értékeinek függvényében



27. ábra A teljes oldott szén TD^{14}C fajlagos ^{14}C koncentrációja a Paksi Atomerőmű monitoring kútjaiban az oldott szervetlen szén értékeinek függvényében



28. ábra $DI^{14}C$ és $DO^{14}C$ fajlagos aktivitáskoncentrációk százalékos eloszlása a teljes ^{14}C frakción belül

A vízminták abszolút ^{14}C aktivitáskoncentrációja kifejezhető, melyet a 17. táblázat szemléltet. Mivel a szén nagy része szervetlen formában van jelen, a TDC és a DIC abszolút aktivitáskoncentrációi így közel állnak egymáshoz. A Paksi Atomerőmű körüli 14 különböző vízmintán végzett vizsgálatok eredményeit tekintve (28. ábra) a $DO^{14}C$ hozzájárulása az összes ^{14}C aktivitáshoz 5 és 25% között változik. Tehát a ^{14}C tartalomnak akár a negyede is a DOC formához kötötten lehet jelen az erőmű körüli kutak vizében.

17. táblázat A Paksi Atomerőmű területéről gyűjtött vízminták ^{14}C eredményei abszolút aktivitáskoncentrációban (mBq/l)

Minta	$TD^{14}C$ (mBq/l)	$DI^{14}C$ (mBq/l)	$DO^{14}C$ (mBq/l)	$DO^{14}C$ arány a $TD^{14}C$ frakcióban
MELEGVIZES CSATORNA	8,1 ± 0,1	7,4 ± 0,1	0,8 ± 0,1	10%
DUNA	9,6 ± 0,1	8,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	8%
KÚT-1 (T89)	12,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	8%
KÚT-2 (T88)	14,5 ± 0,1	13,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	10%
KÚT-3 (M08)	16,6 ± 0,1	13,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	18%
KÚT-4 (T18)	17,0 ± 0,1	15,3 ± 0,1	1,7 ± 0,2	10%
KÚT-5 T57)	21,0 ± 0,1	16,6 ± 0,1	4,5 ± 0,2	21%
KÚT-6 (M01)	21,3 ± 0,1	19,1 ± 0,1	2,2 ± 0,2	10%
KÚT-7 (T04)	25,3 ± 0,1	19,1 ± 0,1	6,3 ± 0,1	25%
KÚT-8 (T70)	26,6 ± 0,1	23,4 ± 0,1	3,3 ± 0,2	12%
KÚT-9 (T19)	26,6 ± 0,1	21,8 ± 0,1	4,7 ± 0,2	18%
KÚT-10 (M07)	26,7 ± 0,1	21,8 ± 0,1	5,0 ± 0,2	19%
KÚT-11(T86)	63,3 ± 0,4	50,4 ± 0,2	12,9 ± 0,9	20%
KÚT-12 (T47)	75,6 ± 0,4	71,6 ± 0,3	4,0 ± 2,5	5%

Egyes minták esetében megfigyelhető, hogy a $DO^{14}C$ és a $DI^{14}C$ abszolút aktivitáskoncentrációk összegei nem pontosan adják a $TD^{14}C$ frakció abszolút

aktivitáskoncentrációját. Ennek oka legtöbb esetben az volt, hogy a széntartalom meghatározás egyes esetekben nem adta a várt anyagmérleget, miszerint a teljes oldott szénmennyiség az a szervetlen és a szerves összetevők összege. Ilyen esetekben az anyagmérleg műszeres mérésnek többszöri megismétlésével várhatóan tisztázni lehet a hiba okát.
A vizsgált vízminták TDC frakció abszolút aktivitáskoncentrációit tekintve elmondhatjuk, hogy a kapott ^{14}C eredmények nem mutatnak szignifikáns ^{14}C többletet, az ivóvizekre vonatkozó irányelvben megfogalmazott teljes ^{14}C szintet (100 Bq/dm^3) sem közelíti meg, még a legnagyobb értéket adó vízminta esetén sem (75,6 ± 0,4 mBq/l) (IAEA, 2016).

4.7.2. Szerves ^{14}C vizsgálatok a Püspökszilágyi RHFT területén

A radioaktív hulladéktároló környezetében fontosnak tartottam, hogy a folyamatos monitoring alatt lévő DI^{14}C frakció mellett megvizsgáljam a ^{14}C mennyiségét az oldott teljes és szerves frakcióban is, mivel a tároló nagy mennyiségben tartalmaz kondicionálatlan szerves radiokarbonnal szennyezett hulladékot is (szcintillációs koktélok, gyógyszerészeti nyomjelzéses kísérletekből visszamaradt hulladékot). A tesztet az NPDO^{14}C mintaelőkészítés kidolgozását követően azzal végeztem el.
A tároló és környezetének talaja döntően rossz vízvezető képességű kötött agyagos talaj, ezért a talajvízmozgás és utánpótlás lassú folyamat. Ennek következtében a mintavételeket megelőző, szabvány szerinti tisztítószivattyúzás (mely nagymennyiségű vízkivételt jelent a monitoring kutakból) jelentősen beavatkozhat a természetes hidrológiai folyamatokba és akár meg is gyorsíthatja a szennyezők terjedését. A tároló cellák környezetében található talajvíz kutak nagy ^{14}C és trícium koncentrációja miatt tisztítószivattyúzásra nincs minden esetben lehetőség (a szivattyúzás során kitermelt víz nem bocsátható ki szabadon sem a környezetbe, sem a közcsatornába). A szivattyúzható kutakat tisztító szivattyúzást követően mintáztuk, míg a nem szivattyúzható kutak esetében a mintavétel a kút szűrőzött rétegéből történt bailer mintavevő segítségével. A keresztszennyezés elkerülése érdekében, minden kúthoz saját bailert alkalmaztunk.
A mintavételek a telephelyen kívüli kutakon, egy egyedi mintavételi program keretében lettek elvégezve 2022. októberében, mely során összesen 16 db kutat és 4 mintavételi ponton 4 felszíni vizet (3 felszíni vízfolyás és egy halastó) választottam ki, és végeztem széntartalom analizátoros méréseket, valamint szerves, szervetlen és teljes szén ^{14}C AMS méréseket. A mintavételezett vízminták (500 és 1000 ml/ minta) tartósítás nélkül barna üvegedényben lettek tárolva 4 °C-on a mintafeldolgozásig, sötét helyen.

4.7.2.1. A talajvízfigyelő kutak oldott széntartalom eredményinek értékelése

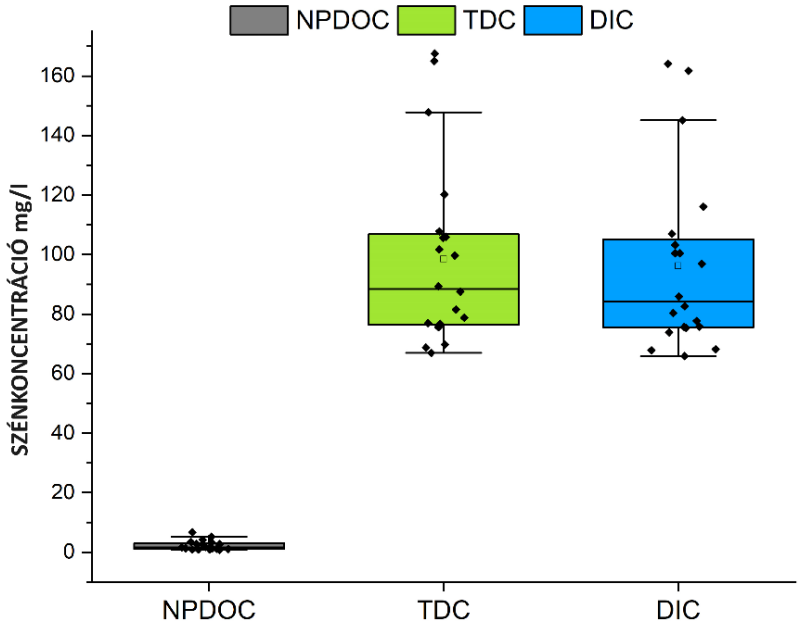
Meghatározva a 20 darab vízminta (SW: felszíni vizek, W: felszín alatti vizek) oldott szervetlen, nem kiűzhető oldott szerves és teljes szénkoncentrációit, az volt a tapasztalat, hogy a szén döntően szervetlen kötésben van jelen a vizsgált mintákban. Az oldott szervetlen széntartalomra kapott átlag 96,19±0,42 mg/l míg a teljes frakció esetében 98,45±0,65 mg/l. A különböző frakciókra kapott széntartalom koncentrációkat a 18. táblázatban foglaltam össze.

A legtöbb kút esetében tehát a szerves frakció a teljes széntartalom mindössze 1-4 %-át teszi ki (1-3 mg/l), melyet a 29. ábra is mutat. A teljes széntartalmat tekintve a W-5 és W-14 kódú minták adták a legmagasabb étéket (160-170 mg/l), míg a legkisebb (kevesebb, mint fele) totál oldott széntartalmat a W-16 és W-13 jelű minták mutatnak (60-70 mg/l).

18. táblázat A vizsgált vízminták szénanalizátorral mért szénkoncentrációi a különböző frakciókban

MINTA KÓD	DIC mg/l	TDC mg/l	NPDOC mg/l
SW-1	82,6 ± 0,37	89,31 ± 0,44	6,71 ± 0,07
SW-2	103,18 ± 0,08	105,90 ± 0,08	2,72 ± 0,16
SW-3	96,89 ± 0,19	99,68 ± 0,36	2,79 ± 0,17
SW-4	116,08 ± 0,92	120,20 ± 0,92	4,13 ± 0,01
W-1	77,69 ± 0,09	78,75 ± 0,08	1,06 ± 0,17
W-2	100,41 ± 0,51	101,70 ± 0,67	1,29 ± 0,16
W-3	75,65 ± 0,02	76,92 ± 0,10	1,27 ± 0,09
W-4	73,82 ± 0,04	75,56 ± 0,02	1,74 ± 0,06
W-5	164,06 ± 0,43	167,50 ± 0,63	3,45 ± 0,20
W-6	85,89 ± 0,05	87,52 ± 0,04	1,63 ± 0,09
W-7	75,33 ± 0,02	76,14 ± 0,04	0,81 ± 0,06
W-8	106,93 ± 1,01	107,80 ± 1,03	0,87 ± 0,02
W-9	68,16 ± 0,50	69,72 ± 0,57	1,57 ± 0,06
W-10	80,36 ± 0,46	81,50 ± 0,54	1,15 ± 0,08
W-11	145,11 ± 0,61	147,80 ± 0,63	2,69 ± 0,02
W-12	75,76 ± 0,13	76,67 ± 0,17	0,91 ± 0,04
W-13	67,83 ± 0,18	68,72 ± 0,19	0,89 ± 0,01
W-14	161,71 ± 5,64	165,00 ± 5,66	3,29 ± 0,02
W-15	100,42 ± 0,66	105,60 ± 0,71	5,18 ± 0,05
W-16	65,87 ± 0,02	66,97 ± 0,02	1,10 ± 0,04

Az oldott szerves széntartalom eredmények jó közelítéssel adják az ebben a régióban a felszín alatti vizeknél jellemző 2 mg/l alatti értéket, valamint felszíni vizek (folyók, tavak) esetében a 2-10 mg/l közötti szénkoncentrációt (Thurman, 1985). Négy talajvízfigyelő kút esetében (W-5, W-11, W-14, W-15) magasabb szerves szénkoncentrációt láthatunk egészen 5-6 mg/l-ig. A W-5, W-11 és W-14 esetében figyelhetjük meg a legmagasabb DIC valamit TDC széntartalmat is.
A felszíni vizek közül az SW-1 adta a legnagyobb értéket (6,7 mg/l), ennek a magyarázata lehet, hogy ez egy halastó vize, mely szerves tápanyagban gazdagabb, mint a többi vizsgált felszíni vízfolyás. Fentiek értelmében kiindulási mintatérfogatként a legtöbb esetben 700 ml szűrt minta kellő mennyiségű volt, a magasabb NPOC tartalmú vizeknél 400 ml bemérése is elegendőnek bizonyult.



29. ábra A vizsgált vízminták oldott szervetlen (DIC), teljes oldott (TDC) és nem-kiűzhető szerves szén (NPOC) tartalmak boxplot diagramja

4.7.2.2. A telephelyen kívüli kutak talajvíz ^{14}C adatainak értékelése

A 19. táblázat, valamint a 29. ábra szemlélteti a vízminták ^{14}C AMS mérési eredményeit a különböző (szerves, szervetlen és teljes szén) frakciókban pMC-ben kifejezve, valamint a 20. táblázatban mBq /l abszolút aktivitás egységben kifejezve. A környezeti monitoringok során rutinszerűen vizsgált DI^{14}C értékeit vizsgálva láthatjuk, hogy alapvetően a minták 36- 91 pMC közötti eredményeket mutatnak, azonban három kút esetében (W-3, W-6, W-16) látható a természetes szint (~100 pMC) fölötti radiokarbon tartalom, valamint a W-6 kút 206,80 ± 0,40 pMC értéket mutat, amely tárolói eredetre utal.

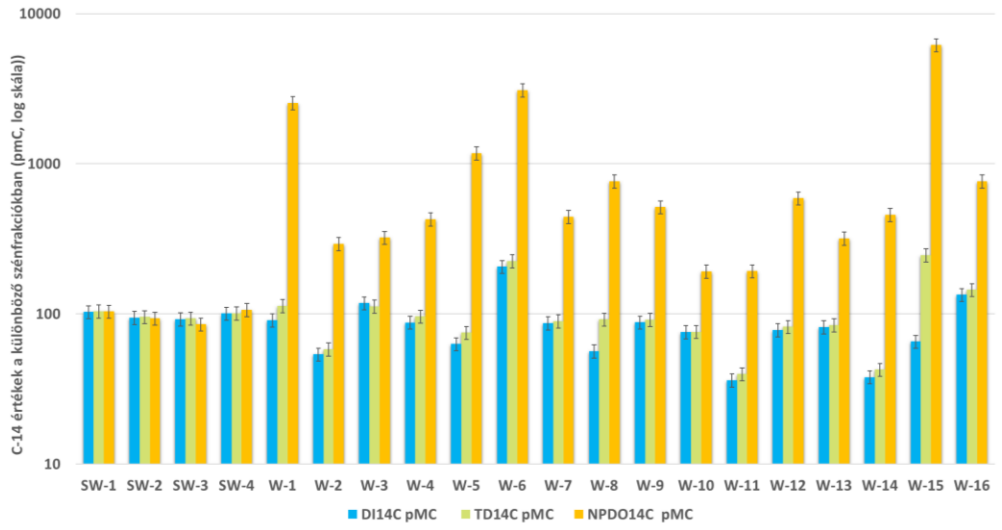
A talajfelszínre hulló csapadék eredendő fajlagos szén ^{14}C koncentrációja a légkör aktuális ^{14}C koncentrációját tükrözi, ezt a mért felszíni vizek ^{14}C eredményei jól tükrözik, tehát nem mutatható ki telephelyi hatás a vizsgált felszíni vizekben a telephely előtt és telephely utáni szakaszon sem.
A vizsgált kutak $TD^{14}C$ értékeit tekintve már több minta esetében (5 kút) láthatunk telephelyi/antropogén kibocsátásra utaló ^{14}C növekményt (W-1, W-3, W-6, W-15 és W-16), de alapvetően 39-246 pMC közötti eredményeket kaptam.

19. *táblázat. Talajvízfigyelő kutak és felszíni vizek mintáinak ^{14}C eredményei pMC-ben kifejezve*

MINTAKÓD	$DI^{14}C$ pMC	$TD^{14}C$ pMC	$NPDO^{14}C$ pMC
SW-1	103,23 ± 0,15	104,30 ± 0,10	104,03 ± 0,29
SW-2	94,48 ± 0,14	95,70 ± 0,10	93,39 ± 0,31
SW-3	92,36 ± 0,14	93,60± 0,70	85,43 ± 0,27
SW-4	100,85 ± 0,20	101,20 ± 0,21	106,60 ± 0,32
W-1	91,10 ± 0,20	113,35 ± 0,16	2541,65 ± 2,9
W-2	53,90 ± 0,10	58,20 ± 0,10	293,45 ± 0,60
W-3	118,22 ± 0,30	112,40 ± 0,32	322,53 ± 0,61
W-4	87,89 ± 0,30	96,38 ± 0,28	427,53 ± 0,73
W-5	63,20 ± 0,10	75,17 ± 0,51	1177,16± 1,5
W-6	206,80 ± 0,40	225 ± 32	3089,3 ± 3,4
W-7	86,90 ± 0,10	89,50 ± 0,13	445,17 ± 0,79
W-8	56,49 ± 0,11	92,19 ± 0,13	764,30 ± 1,23
W-9	87,90 ± 0,10	91,71 ± 0,13	515,60 ± 0,84
W-10	76,10 ± 0,70	76,12 ± 0,12	192,25 ± 0,49
W-11	36,31 ± 0,09	39,87 ± 0,14	193,25 ± 0,44
W-12	78,33 ± 0,13	82,31 ± 0,19	590,35 ± 0,93
W-13	81,93 ± 0,12	84,52 ± 0,19	318,86 ± 0,62
W-14	38,01 ± 0,09	42,58 ± 0,14	457,59 ± 0,89
W-15	65,64 ± 0,16	246,44 ± 0,32	6180,2 ± 6,5
W-16	134,20 ± 0,30	144,91 ± 0,35	764,3 ± 1,1

Minden vizsgált mintánál elmondható (a W-3 minta kivételével, mely újramérést igényel), hogy a teljes szén radiokarbon tartalma logikus módon magasabb, mint a szervetlen frakcióé, hiszen a teljes frakció egyben tartalmazza mind a szerves és szervetlen széntartalmat is.
A szervetlen és a teljes szén ^{14}C értékeinek összevetésével jól demonstrálható, hogy a $DI^{14}C$ mérése önmagában nem elegendő, illetve sokkal kevésbé érzékeny a

környezetellenőrzés céljára, tekintve, hogy jelentős különbség áll fenn például a W-15 kódú minta esetén, mely a szervetlen frakcióban csak 65,6 ± 0,2 pMC értéket mutat, míg a teljes szénfrakcióban 246,44 ± 0,32 pMC értéket adott. A felszíni vizek esetében a két komponens közötti eltérés jellemzően ≤ 1%, azonban a felszín alatti vizek esetében a különbségek változatosak, a teljes ^{14}C tartalomnál általánosan 3-35 pMC közötti többletet láthatunk és csak a W-10 (76,10 ± 0,70 pMC) mutatja, hogy a teljes ^{14}C fajlagos aktivitáskoncentráció feltehetően teljesen a szervetlen komponensekből származik.



29. ábra A minták fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációk a különböző szénformákban, log sklálán (oldott szervetlen, szerves és teljes szén) SW: felszíni víz, W: felszín alatti víz (±10% rel. hiba)

A teljes széntartalomra és azon belül a szervetelen szénre észlelt pMC fajlagos aktivitáskoncentráció eltérést az a szerves frakció adja, amelynek anyagmennyisége mindössze 1-4 %-át teszi ki a vizek teljes széntartalmának. A jelenségből arra következtethetnénk, hogy a tárolóból esetlegesen a környezetbe jutó szerves vegyületek fajlagosan nagyságrendekkel magasabb fajlagos ^{14}C aktívitásúak a szervetlen kötésben kijutó vegyületekhez képest. Azonban a talaj – talajvíz eredendő széntartalma jelentős hígító hatást fejt ki a különböző kötésben kijutó ^{14}C tartalmú vegyületekre és a hígítás mértéke természetesen kémiai forma függő (Geyh, M. 2000). Az összetétel mérésekből látható, hogy a szervetlen frakció adja a vízben oldott szén döntő hányadát, így ennek hígító hatása is jelentősebb. A talajvíz eredendően alacsonyabb oldott szerves anyag tartalma közel két nagyságrenddel kisebb hígító hatással bír. Többek között ennek következtében is jelentkezhet jelentősen nagyobb fajlagos aktivitáskoncentráció a szerves frakcióban. Ez egyben az oka annak, hogy a

szerves ^{14}C monitorozása két nagyságrenddel, azaz közel 100-szor érzékenyebben képes megmutatni, ha esetleges ellenőrizetlen szivárgási lenne egy tárolórendszerben. A kapott eredményeket tekintve fontosnak tartottam, hogy közvetlenül is meghatározzam a vízminták szerves szénkomponensének fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációját. A mérési eredmények azt mutatják, hogy a felszíni vizek kivételével szinte minden vizsgált kút esetében számolhatunk oldott szerves ^{14}C növekménnyel, azaz antropogén-tárolói hatással. A szerves és szervetlen abszolút aktivitáskoncentrációk eredményei közel adják a $TD^{14}C$-jét a W-6 és a W-15 kút kivételével, ahol az eltérés túllépi a 3 szigmás hibasávot. Ennek oka lehet bármely összetevő komponens (^{14}C mérés vagy széntartalom) meghatározásában történt esetleges kisérleti hiba, bizonytalanság. Az ilyen jellegű eltérések további kivizsgálást igényelnek.

20. táblázat Vízminták abszolút aktivitás koncentrációi a különböző szénfrakciókban (±10% rel. error)

MINTAKÓD	$DI^{14}C$ (mBq/l)	$TD^{14}C$ (mBq/l)	$NPDO^{14}C$ (mBq/l)
SW-1	19,3	21,0	1,58
SW-2	22,0	23,0	0,57
SW-3	20,2	21,1	0,54
SW-4	26,5	27,5	0,99
W-1	16,0	20,2	6,10
W-2	12,2	13,4	0,85
W-3	20,2	19,5	0,92
W-4	14,7	16,5	1,68
W-5	23,4	28,5	9,17
W-6	40,1	44,6	11,4 *
W-7	14,8	15,4	0,81
W-8	13,7	22,5	1,50
W-9	13,5	14,5	1,82
W-10	13,8	14,0	0,50
W-11	11,9	13,3	1,18
W-12	13,4	14,3	1,22
W-13	12,6	13,1	0,64
W-14	13,9	15,9	3,40
W-15	14,9	58,8	72,4*
W-16	20,0	21,9	1,90

** hibahatáron (>3σ) túli eltérés*

A kutakban fellelhető legkisebb ^{14}C fajlagos aktivitáskoncentráció NPDOC frakcióban ~190 pMC (W-10), míg a legnagyobb ~6200 pMC (W-15), vagyis elmondható, hogy a vizsgált kutakban egyértelműen tárolói eredetű ^{14}C-et

detektáltam. Azonban fontos megjegyezni, hogy abszolút aktivitás koncentrációban megadva (20. táblázat) ezek a Bq/l értékek már egyáltalán nem mondhatóak magasnak a DI^{14}C és TD^{14}C értékeihez viszonyítva, szintén a kis abszolút DOC szénkoncentrációk miatt. Az ivóvizekre vonatkozó irányelv a teljes ^{14}C szintet 100000 mBq/l értékben határozza meg (IAEA, 2016). A vizsgált minták közül a W-15-ös jelű minta mutat jelentősebb,~73 mBq/l értékű NPDOC aktivitás koncentrációt, mely meghaladta a teljes frakcióban kimutatott abszolút aktivitás koncentrációt (~59 mBq/l), de a ±10%-os becsült relatív hibák mellett ez sem tekinthető szignifikáns eltérésnek. A legmagasabb ^{14}C aktivitáskoncentráció az IAEA irányelvben megfogalmazott értéknek így is csak töredékét, kevesebb mint ezred részét jelenti. Ugyanakkor az is igaz, hogy ehhez az értékhez tartozó 6200 pMC fajlagos ^{14}C aktivitási, már a természetes szint 60 szorosa, azaz a módszer rendkívül érzékeny a ^{14}C koncentrációjának környezeti változására.
Vizsgálva a ^{14}C eredmények és a szénkoncentrációk közötti összefüggést, azok nem korrelálnak, azaz a magasabb oldott szerves széntartalom nem feltétlenül származik teljes mértékben antropogén forrásból és a kis (1 mg/l) szerves szénkoncentráció is hordozhat magasabb (~2500 pMC) ^{14}C fajlagos értéket.

4.7.3. Borok ^{14}C vizsgálatának eredményei

4.7.3.1. Borok ^{14}C összemérés eredményei

Érdekes alkalmazási terület, hogy a borminták, mint szerves vizes oldatok ^{14}C eredményei információt szolgáltatnak a termékek koráról és eredetiségéről, hiszen biogén szenének ^{14}C tartalma nyomjelzőként szolgál. Az IAEA (International Atomic Energy Agency) kezdeményezett egy akár törvényszéki vizsgálatokban is alkalmazható kutatási programot, melynek keretein belül 3 laboratórium között szétosztott bor és kávéminták méréséről készült összemérési vizsgálat. Ezen kutatásban a célunk az volt, hogy a laboratóriumok közötti ^{14}C mérési reprodukálhatóságot mérjük fel élelmiszerek esetében, a különböző preparálási eljárások és AMS berendezések alkalmazása mellett (21. táblázat).
Ebben bemutattuk különböző szőlőfajtákból, származási helyekről és évjáratokból származó borok (6 db), valamint a világ különböző pontjairól (például Brazíliából, Spanyolországból és Olaszországból) származó őrölt kávébabminták (2 db) ^{14}C elemzése során kapott eredmények összehasonlíthatóságát. A borok jellemzőit a 22. táblázat tartalmazza. A dolgozatom témájához a bor, mint széntartalmú vizesoldat kapcsolódik szorosan, így a kávék eredményei nem kerülnek itt bemutatásra.
A bormintákra kapott ^{14}C eredményeket a 23. táblázat és a 30-31. ábra szemlélteti. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az összes minta esetében (az 1. és a 2. minta kivételével) a három laboratórium által mért értékek hibán belül megegyeznek.

21. táblázat Az összemérésben résztvevő laborok által alkalmazott ^{14}C méréstechnikák és mintaelőkészítések rövid leírása

	HEKAL LABORATÓRIUM, DEBRECEN	ETH ZÜRICH, SVÁJC	CEDAD, LECCE, OLASZORSZÁG
^{14}C MÉRÉSTECHNIKA	Environ MICADAS AMS, (ETHZ)	ProtoMICADAS AMS, (IonPlus)	3 MV Tandetron™ típusú gyorsító (High Voltage)
PREPARÁLÁSI TECHNIKA	50 µl minta beszárítás 70°C-on égetőcsőben, 550°C MnO_2 égetés 12 óra	2 mg minta kvarccső, CuO-os égetés 950°C-on, AGE3 rendszeres grafitizálás	50 µl minta beszárítás 60°C-on kvarccsőben, 4 óra égetés 900°C-on

A 2. minta esetében a HEKAL és a CEDAD eredményei között nagyobb különbség figyelhető meg, de ez a különbség sem szignifikáns. Az 1. minta esetében a statisztikai egyezés rosszabb, bár még mindig két szigma eltérésen belül van.

22. táblázat A vizsgált borminták származási helye és évjárata

MINTA	BOR	SZÁRMAZÁSI HELY	ÉVJÁRAT (CÍMKE SZERINT)
#1	Cave Merlot	Serra Gaucha, Brazilia	2008
#2	Cave Merlot	Serra Gaucha, Brazilia	2015
#3	Reserva	Cintruénigo, Navarra, Spanyolország	2014
#4	Montessu	Sardinia (Sulcis), Olaszország	2011
#5	Moscato	Lisbon, Portugália	2019
#6	Cabernet	Nalles, Dél-Tirol Olaszország	2017

Megfigyelhető, hogy az összes bor (kivéve a 2008-as 1. mintát) olyan ^{14}C koncentrációkat adott, amelyek jól megfelelnek egy csökkenő trendnek, amely összhangban van a várt, légköri mérésekből ismert tendenciának. Az is egyértelmű, hogy a bombacsúcs görbe ellaposodik és már megközelíti a nukleáris fegyverkísérletek előtti szintet. Az 1. minta esetében a kapott eredményeket tekintve látható, hogy a különböző laborokban mért adatok nagyobb szórást mutatnak, és az átlagértékük lényegesen alacsonyabb, mint a várt, 2008. év légköri ^{14}C szintje. Erre a jelenségre még nem találtunk magyarázatot, az ok feltárása többkörös újramérést igényel.

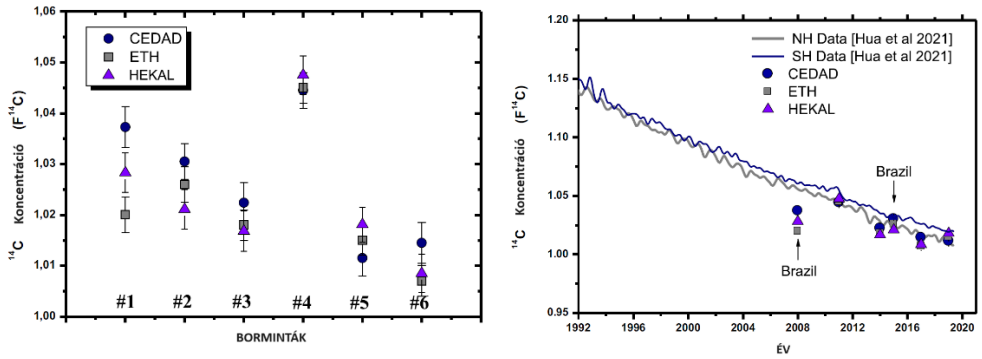
A mért ^{14}C-szint lehetséges okai közé tartozik, hogy a bejelentettnél fiatalabb a valós évjárat, illetve, hogy az eredményekhez nagy mértékben hozzájárulnak a fosszilis szénforrások a szőlőtermesztési területen, vagy olyan adalékanyagokat alkalmaztak a

bor készítése során, mely hígító hatással bír a ^{14}C-koncentrációra. Ezen különbségek feltárására az összemérés szervezői további elemzéseket terveznek, a bor egyéb összetevőinek, például az etanol elemzésével, amely átfogóbb képet adhat.
Az eredmények azt mutatják, hogy az AMS módszer rendszerint 0,3%-os bizonytalansági szintet ér el egyetlen minta esetében, míg több minta ismételt elemzése esetén a pontosság 0,1-0,2%-ra csökkenhet.

23. *táblázat A hat borminta mért radiokarbon-koncentrációja ($F^{14}C$). A feltüntetett bizonytalanságok egy szórásnyi konfidenciaszintre vonatkoznak.*

MINTA	HEKAL LABORATÓRIUM, DEBRECEN	ETH ZÜRICH, SVÁJC	CEDAD, LECCE, OLASZORSZÁG	ÁTLAG ($F^{14}C$)
#1	1,0283±0,0039	1,0200±0,0035	1,0373±0,0040	1,0285±0,0087
#2	1,0211±0,0039	1,0260±0,0035	1,0305±0,0035	1,0259±0,0047
#3	1,0168±0,0040	1,0180±0,0030	1,0224±0,0040	1,0191±0,0029
#4	1,0475±0,0038	1,0450±0,0030	1,0445± 0,0035	1,0457±0,0016
#5	1,0181±0,0034	1,0150±0,0029	1,0115±0,0035	1,0149±0,0033
#6	1,0085±0,0038	1,0070±0,0030	1,0145±0,0040	1,0100±0,0040

A különböző laboratóriumok közötti eredmények reprodukálhatósága is meg lett határozva a borminták esetében. Az elemzett minták mért radiokarbon-koncentrációiról elmondható, hogy az elemzések bizonytalanságán belül összhangban voltak a termőévekben a légköri ^{14}C-szintekkel.



30-31. ábra A három laboratóriumban mért borminták ^{14}C eredményeinek összehasonlítása és ezek ábrázolása az északi és déli félgömb légköri adatgörbéjén (Ábra forrása: Quarta et al. 2022)

Azt is megfigyeltük, hogy a bombacsúcs ellaposodása az elemzett minták és időtartományok (2008-2019) esetében 1,5/2 év nagyságrendű kronológiai felbontást eredményez, egy standard eltérésnyi megbízhatósági szint mellett. Az egyik elemzett bormintára kapott, látszólag ellentmondásos eredmények azt is bizonyítják, hogy a

^{14}C-elemzés eléggé érzékeny arra, hogy detektáljuk a minta esetleges hamisítását/manipulációját.

4.7.3.2. Tokaji aszú borok ^{14}C eredményei

Ezen tanulmány keretein belül teszteltünk az előző fejezetben leírt beszárításos és égetési mintaelőkészítési protokolltól eltérő módon előkészített bormintákat ^{14}C kormeghatározáshoz, mely során nem csupán az etanolos frakciót, a bepárlási maradékot, de a borminta frakció-szétválasztás nélküli, teljes közvetlen bemérését és égetési módszerét is vizsgáltuk. Módszerünk megbízhatóságát a borok idősorainak a Föld északi féltekén egyéb adatsorok összehasonlításával is igazolni tudtuk.
A 20 db vizsgált aszúbor 1999-2018 közötti évjáratú volt, melyeknek 3 különböző frakciójából, az alkoholból, desztillációs maradékból és teljes bormintából történt ^{14}C AMS mérés. A mintákat MnO_2-os égetéssel CO_2-dá alakítottam, melyből a gáztisztítási folyamatot követően AMS méréshez szükséges grafitot készítettem.
Az égetés mintaelőkészítési adatait (felhasznált minta mennyisége és a C-hozam) a három különböző előkészítési technikára vonatkozóan az 24. táblázat tartalmazza.
A mintafeltárási eredményekből jól látható, hogy még a teljes borminták esetében is kevesebb mint 5 mg nyers minta elegendő a megbízható AMS ^{14}C méréshez.

24. táblázat A bor különböző frakcióinak preparálási adatai

S.SZ.	ÉV-JÁRAT	ÉGETÉSRE BEMÉRT MINTATÖMEG *(mg)*			C HOZAM *(m/m%)*		
		ALKOHOL FRAKCIÓ	BEPÁRLÁSI MARADÉK	TELJES BORFRAKCIÓ	ALKOHOL FRAKCIÓ	BEPÁRLÁSI MARADÉK	TELJES BORFRAKCIÓ
1.	**2018**	3,71	3,41	6,45	24,9	32,1	10,1
2.	**2017**	3,56	3,50	6,68	25,7	24,7	8,5
3.	**2016**	3,46	3,86	6,21	29,5	18,2	9,9
4.	**2015**	3,53	3,58	4,90	24,5	28,9	9,6
5.	**2014**	3,73	4,01	6,93	22,6	31,0	8,1
6.	**2013**	3,73	4,14	4,77	23,8	29,6	10,2
7.	**2012**	3,52	4,07	6,56	21,9	30,0	8,9
8.	**2011**	4,35	5,46	5,81	23,4	23,5	10,1
9.	**2010**	3,83	4,65	6,34	25,0	32,1	11,4
10.	**2009**	3,44	4,26	5,55	22,8	30,7	10,6
11.	**2008**	3,51	3,96	5,42	24,0	33,7	10,0
12.	**2007**	3,69	4,33	4,79	27,6	30,7	9,5
13.	**2006**	3,52	4,38	6,66	22,1	32,6	11,1
14.	**2005**	3,82	3,49	5,89	21,1	26,5	11,0
15.	**2004**	3,99	4,57	4,70	25,9	37,7	10,7
16.	**2003**	4,78	4,21	5,80	20,2	31,3	9,9
17.	**2002**	4,25	4,35	5,85	25,2	29,4	11,3
18.	**2001**	4,02	4,57	5,08	23,4	31,2	10,8
19.	**2000**	3,64	4,80	5,61	26,7	33,7	10,9
20.	**1999**	3,53	3,94	5,19	23,4	36,3	11,5

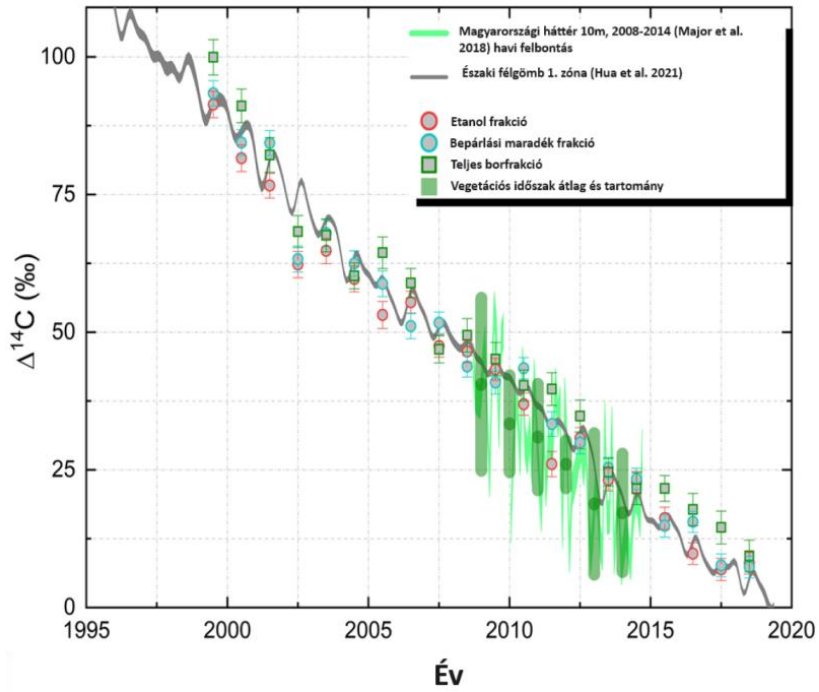
Általánosságban elmondható, hogy a három különböző frakcióból származó aszúborminták eredményei jó összhangban vannak a várt értékkel, összehasonlítva az (Hua et al., 2022) I-es északi félteke (NH zóna 1.) eredményeivel (lásd 32. ábra). Az általunk mért adatok a relatíve nagyobb hibasávjaikkal együtt összehasonlítva Hua et al. (2022) NH zóna 1 boreális nyári (május- augusztusi) NH zóna 1. adataival és azok változékonyságával az egyezés hibán belülinek mondható.
Az északi félgömb I-es zónájához képest alacsonyabb értékek figyelhetőek meg 2002-ben mind az etanol-, mind a desztillációs maradék frakcióban, valamint 2011-ben az etanolfrakcióban (32. ábra). A különböző régiókban lokális különbségek figyelhetők meg a helyi természetes és antropogén kibocsátások miatt, amelyek eltolódást okozhatnak az alkalmazott referenciagörbéhez képest. Hasonló vizsgálatokhoz a helyi légköri CO_2 vagy faévgyűrű adatokat célszerű alkalmazni a helyi és regionális Suess-hatás (Suess, 1955) miatt, ugyanakkor az említett eltolódásokat a nukleáris létesítmények kibocsátása is okozhatja.

25. táblázat A teljes borfrakció valamint a különböző frakciók ^{14}C AMS mérési eredményei

S.SZ	ÉV-JÁRAT	^{14}C EREDMÉNYEK					
		ALKOHOL FRAKCIÓ		BEPÁRLÁSI MARADÉK		TELJES BORFRAKCIÓ	
		pMC	$\Delta^{14}C$	pMC	$\Delta^{14}C$	pMC	$\Delta^{14}C$
1.	**2018**	101,65±0,20	8,1±2,0	101,57±0,20	7,4±2,0	101,78±0,29	9,4±2,9
2.	**2017**	101,52±0,20	6,9±2,0	101,59±0,21	7,7±2,1	102,29±0,30	14,6±3,0
3.	**2016**	101,80±0,20	9,8±2,0	102,38±0,19	15,6±1,9	102,60±0,29	17,8±2,9
4.	**2015**	102,43±0,20	16,2±2,0	102,29±0.20	14,9±2,0	102,98±0,23	21,6±2,3
5.	**2014**	103,08±0,19	22,8±1,90	103,14±0,19	23,4±1,9	102,96±0,29	21,6±2,9
6.	**2013**	103,11±0,20	23,2±2,0	103,33±0,19	25,4±1,9	103,25±0,25	24,6±2,5
7.	**2012**	103,86±0,19	30,8±1,90	103,78±0,20	29,9±2,0	104,26±0,29	34,8±2,9
8.	**2011**	103,37±0,23	26,1±2,3	104,10±0,22	33,3±2,2	104,75±0,30	39,7±3,0
9.	**2010**	104,46±0,20	36,9±2,0	105,11±0,19	43,5±1,9	104,80±0,28	40,3±2,8
10.	**2009**	105,08±0,20	43,3±2,0	104,84±0,21	40,9±2,1	105,27±0,30	45,1±3,0
11.	**2008**	105,39±0,20	46,5±2,0	105,12±0,19	43,8±1,9	105,69±0,31	49,4±3,1
12.	**2007**	105,48±0,20	47,5±2,0	105,90±0,20	51,7±2,0	105,42±0,25	46,9±2,5
13.	**2006**	106,27±0,20	55,5±2,0	105,83±0,23	51,1±2,3	106,62±0,27	58,9±2,7
14.	**2005**	106,02±0,25	53,1±2,5	106,60±0,23	58,8±2,3	107,16±0,29	64,5±2,9
15.	**2004**	106,67±0,23	59,7±2,3	106,95±0,23	62,5±2,3	106,73±0,23	60,3±2,3
16.	**2003**	107,17±0,23	64,8±2,3	107,49±0,24	68,0±2,4	107,45±0,30	67,6±3,0
17.	**2002**	106,91±0,24	62,3±2,4	107,01±0,23	63,3±2,3	107,51±0,29	68,3±2,9
18.	**2001**	108,34±0,23	76,6±2,3	109,11±0,23	84,4±2,3	108,90±0,32	82,2±3,2
19.	**2000**	108,82±0,24	81,6±2,4	109,11±0,23	84,4±2,3	109,78±0,31	91,1±3,1
20.	**1999**	109,79±0,24	91,4±2,4	109,99±0,23	93,4±2,3	110,65±0,32	99,9±3,2

Egy korábbi tanulmány szerint a Kárpát-medencében, a magyarországi hegyhátsáli háttér mérőállomáson is megfigyelhető eltéréseket tapasztaltak a Jungfraujoch adataihoz képest (a svájci alpesi megfigyelőállomáson mért légköri $^{14}CO_2$-adatok), amely nemcsak a téli fűtési időszakban, hanem nyáron is megfigyelhető (Major et al., 2018).

A hazai, hegyhátsáli légköri háttérállomáson, valamint a nem háttér helyszíneken a fosszilis eredetű CO_2 többlet nagyobb lehet, ami okozhat a várt értékekhez képest alacsonyabb ^{14}C arányokat. Továbbá az esetlegesen idősebb borként eladott fiatal borok alacsonyabb ^{14}C-értékeket mutathatnak, mivel a légköri bombacsúcs folyamatosan csökkenő tendenciája miatt a fiatalabb borok alacsonyabb radiokarbon-szinttel rendelkeznek.



32. ábra A három különböző borfrakció (alkohol, bepárlási maradék és teljes bor) ^{14}C AMS mérési eredményeinek ábrázolása (1σ bizonytalanság) és összehasonlítása az északi félgömb 1. zónájának (Hua et al. 2022) és a magyarországi háttér havi átlag- és vegetációs időszakának átlagadataival 2008 és 2014. év közötti időtartományban (Major et al. 2018)

Ha a 2011-es évjáratú minta mindhárom frakciójának mérési adatait összevetjük a magyarországi hegyhátsáli háttérállomás vegetációs időszaki ^{14}C adataival, mindhárom megfelel az eredményeknek. Ugyan a 2002-es évre vonatkozóan nem állnak rendelkezésre magyar háttéradatok, viszont ezen évjáratú bepárlási maradék és teljes borfrakció ^{14}C eredményeit, valamint a 2011-es évjáratú minták bepárlási

maradékának mérési eredményei között jó egyezés látható a várt (nemzetközi) értékekkel (Hua et al. 2022).
Az egyazon borból mért három különböző frakció közötti különbség általában kisebb volt, mint a 3σ mérési hiba (3σ= 9‰ $\Delta^{14}C$), és a teljes borfrakció általában kissé magasabb eredményeket ad, mint az alkohol- és a desztillációs maradékból mért értékek. A teljes borra kapott eredmények 2,8 ± 4,1‰ és 4,8 ± 4,0‰ ($\Delta^{14}C$-vel) szisztematikusan magasabb értékeket adtak a desztillációs maradék és az etanol frakciókhoz képest, míg az etanol és a desztillációs maradék frakció közötti különbség csak - 2,0 ± 3,5‰ ($\Delta^{14}C$) volt. A különbségek magyarázata a három frakció széntartalma között fennálló különbségek lehetnek. A teljes borfrakció tartalmazza mind az etanol-, mind a desztillációs maradékfrakciót, viszont számos más frakciót és anyagokat is tartalmazhat, amelyeket a desztilláció során elveszítünk.
A 2015-ös ^{14}C-eredmény alapján a kapillárisos bemérési módszerrel a teljes bormintára vonatkozó eredmény némileg magasabb, mint a többi frakcióé, de alacsonyabb is, mint az ugyanebből az évből származó légköri referencia mintáé.
Az etanol, a desztillációs maradékok és a teljes borminták kapilláris módszerrel bemért $^{14}C/^{12}C$ arányainak többsége jó összhangban volt a várt értékkel, az északi félteke I. zónájának légköri radiokarbon adataival.
A kalibrált dátumok lefedett időszaka jó egyezést mutat a várt betakarítási (címkén feltüntetett) évekkel, de az 1999 és 2018 közötti időszakban az éves pontosságot nem tudtuk elérni, mivel a kalibrációs görbe csökkenő tendenciája évente csak alacsonyabb eltéréseket ad, mint az AMS ^{14}C mérési pontossága. A kalibrált radiokarbon koradatok elérhető pontossága ebben az időszakban +/- 2-3 év körül van. Pontosabb eredmények elérése érdekében helyi kalibrációs görbéket kellene alkalmazni, amelyek a helyi légköri $^{14}CO_2$ vagy a fák évgyűrűi radiokarbon adatain alapulnak.
Összességében a három vizsgált frakció között nem találtunk jelentős különbségeket, mindhárom frakció alkalmas a modern borminták radiokarbon alapú szüretelési évjáratának megállapítására. Az eredmények azt mutatják, hogy nincs szignifikáns különbség a három előkészítési módszerrel kapott eredmények között, azonban a teljes borfrakció vizsgálata költség- és időhatékonyabb lehet, minimális mintaszükséglet mellett (<10 µL).
A debreceni ^{14}C AMS laboratóriumban sikeresen alkalmaztunk egy gyorsítós tömegspektrometrián alapuló módszert különböző bormintafrakciók ^{14}C kormeghatározására, valamint az eredmények azt mutatják, hogy a bor leválasztott frakciói (bepárlási maradék, etanol) valamint a leválasztás nélküli teljes borminta is alkalmazható törvényszéki vizsgálatoknál, illetve a szőlő szüreti évének vagy időszakának ellenőrzésére.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkám célja volt, hogy olyan egyszerű és költséghatékony mintaelőkészítési módszereket fejlesszek ki, amelyek alkalmasak vízmintákban és oldatokban az oldott szerves szén frakció ^{14}C vizsgálataira és hasznosítható legyen a környezetellenőrzések, vízbázisvédelem területén, vagy egyéb más ipari felhasználás esetén is.

Alapvetően az oldott szerves radiokarbon AMS mérésekre történő mintaelőkészítésnek egyik nagy kihívása, hogy minél kevesebb külső szénszennyezést vigyünk be az eljárás során az eszközökkel, valamint a vegyszerekkel, illetve ezen hozzájárulások gondos detektálását elvégezzük, ezáltal a mintaelőkészítés háttere csökkenthető ahhoz, hogy a módszer alkalmas legyen akár a ^{14}C vízkorok meghatározására is.

Először a vízminták teljes oldott szén ^{14}C ($TD^{14}C$) vizsgálatának céljára sikerült módszert fejleszteni, amely a rutinszerűen alkalmazott oldott szervetlen ^{14}C ($DI^{14}C$) vizsgálatok mellett hasznos, lényeges információt szolgáltathat a nukleáris létesítmények vagy a radioaktív hulladéktárolók működése során kibocsátott teljes ^{14}C mennyiségéről.

A $TD^{14}C$ mintaelőkészítési technika alapját a kémiai oxigénigény meghatározás adja, megfelelőségét nemzetközi referenciaanyagokon teszteltem. A módszer elérhető legjobb háttere IAEA-C9 (idős faminta) esetén 1,8±1,2 pMC. A vízminták szerves ^{14}C mérésének minőségellenőzéséhez bevezettem a kálium-hidrogén ftalát használatát, hiszen jól vízoldható, ezáltal modelloldat is készíthető belőle, továbbá fosszilis eredetű (<0,35pMC) így kitűnően alkalmazható az IAEA-C9 referencia helyett. Ezen a belső referenciaanyagon tesztelt legjobb elért háttér 0,68±0,03 pMC.

A teljes oldott radiokarbon ($TD^{14}C$) meghatározásokat a Paksi Atomerőmű területén vételezett monitoring kutak vizén végeztem a hagyományos $DI^{14}C$ mérések mellett, hiszen a nyomottvizes reaktorok technológiájából eredően feltételezhető volt a szerves radiokarbon kibocsátás normál üzemi működés esetén is. A vizsgálat során 14 db vízminta, köztük felszín alatti vizek és kontroll mintaként felszíni vizek radiokarbon meghatározását végeztem a szervetlen és a teljes szén formák esetén. Összevetve a két frakció eredményeit, nem látható szignifikáns eltérés. A vízminták oldott szerves, szervetlen és tejes szénkoncentráció is mérésre kerültek, és a $TD^{14}C$, valamint $DI^{14}C$ fajlagos aktivitáskoncentráció eredmények ismeretében elvégeztem a $DO^{14}C$ fajlagos aktivitáskoncentrációjának becslését is. A formula alkalmazásával tájékozódhatunk a szerves formákhoz kötött ^{14}C mennyiségéről. Az anyagmérlegből kalkulált $DO^{14}C$-t összemérve a $DI^{14}C$ értékeivel, láthatunk minimálisan magasabb eredményt, mely jelezhet a valóságban magasabb szerves ^{14}C értéket.

Összességében elmondható, hogy a kidolgozott módszer könnyen, gyorsan használható, közel ugyanannyi költség- és időbefektetéssel, mint a rutinszerűen alkalmazott szervetlen ^{14}C meghatározás. A teljes ^{14}C mérése és összevetése a $DI^{14}C$

értékekkel mindenképpen hasznos információt hordoz, melyek alapján további mérési kampányok és vizsgálatok végezhetők célzottan a szerves komponensek meghatározására.
A szerves komponensek direkt ^{14}C mérése egy rendkívül érzékeny és komplikált előkészítést igénylő művelet, hiszen a mintából kivont szerves szén mennyisége nagyon csekély, egyes esetekben kevesebb mint 0,5 mg/l, ezáltal már 50 µg többlet szénmennyiség is jelentősen befolyásolhatja a mérési eredményeket. Ennek következtében a megfelelő eszközök és vegyszerek, valamint ezek tisztításának eljárási rendjének megválasztása kulcsfontosságú volt munkám során.
Az eszközök és vegyszerek vizsgálata mellett lényeges volt a vizek mintavételénél a helyes mintavételi gyakorlat megválasztása, valamint a tartósítási módok vizsgálata. Ugyan szabványok és publikációk fellelhetőek a témában, de fontosnak tartottam több saját párhuzamos méréssel is igazolni és kiválasztani a helyes mintavételi eljárási gyakorlatot, amely illeszkedik a laboratórium gyakorlatába.
A tesztsorozat alatt megvizsgáltam a hűtve tárolt és nem hűtött, valamint a tartósított és tartósítatlan minták ^{14}C eredményeit. Az eredmények azt mutatták, hogy a hűtve (4°C-on) barna üvegedényben tárolt, tartósítatlan minták adják a legstabilabb eredményeket, azonban mindenképpen ajánlott a mintavételt követő 2-3 héten belül feldolgozni a mintákat és mindenképpen törekedni kell a jó minőségű, erős kupakok használatára, ugyanis a gyenge, sérült kupakok miatt a minta mért fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációja szignifikánsan megemelkedhet az eredeti várt értékhez képest (akár 30-40 pMC-s növekmény).
Az szerves ^{14}C vizsgálat alapmódszere a 6-8 pMC-s hátterével vizek kormeghatározására nem volt alkalmas, viszont a környezeti monitoringok esetében elfogadhatónak minősült. A módszer tökéletesítésén dolgozva először vizsgáltam a szűrőfeltételeket és a szénanalizátoros mérések azt mutatták, hogy bizonyos szűrőtípusok a belőlük kioldódó magas szerves széntartalom miatt nem alkalmazhatóak olyan méréshez, melynél szerves ^{14}C komponens meghatározása a cél. Nagy mennyiségű, 400-1000 ml víz feldolgozása esetén javaslom 0,7 µm-es üvegszűrő használatát, mely a szűrés előtt közvetlenül kifűtve használható. A szerves komponens roncsolásához alkalmazott oxidálószer erélyessége miatt üvegfecskendők használatát vezettem be, ezzel megakadályozva a fecskendőből esetlegesen kioldódó fosszilis szénvegyületek hozzákeveredését a mintához.
A vegyszerek optimális minőségének és mennyiségének kiválasztásához több tesztsorozatot is elvégeztem. A roncsoláshoz használt dikromátos kénsavoldatból származó széntöbbletet (0,006±0,004 mg C/ 6 ml) és fajlagos aktivitáskoncentrációját meghatároztam. Megállapítottam, hogy az alkalmazott vegyszer modern szénnel (~103 pMC) szennyezi a mintákat a kifűtéses előkezelés ellenére.
Munkám során a vegyszer által okozott szénkontamináció minőségi és mennyiségi meghatározása okozta a legnagyobb kihívást. A TD^{14}C módszernél alkalmazott

oxidálószerrel jó hátterek voltak biztosíthatók, azonban ugyanaz a vegyszer az oldott szerves ^{14}C előkészítéseknél már nagy mennyiségű szénhozzájárulást okozott. Mint a kísérletek során kiderült, a dikromátos kénsavoldat oxidálhatta a foszforsavban lévő (fosszilis) szénkomponenseket, így jelentős széntöbbletet okozva, mely a referenciaanyagok várt értékét torzította. Vakpróbák és IAEA referenciaanyagok segítségével kimutattam az alkalmazott foszforsav és a roncsolóoldatból együttesen is felszabaduló szénkontamináció mértékét (70µg) és fajlagos aktivitáskoncentrációját (50 pMC), majd leredukáltam a szükséges minimális savtérfogatot, mely elegendő a mintában lévő szervetlen komponensek eltávolításához.

A szénforrások mennyiségének meghatározásával korrekcióba vettem a nemzetközi referenciaanyagora kapott mérési eredményeket. Ennek eredményeképpen a fosszilis, azaz ^{14}C mentes minták esetén a mért 2,43 ± 0,04 pMC (IAEA-C9, idős fa) és 2,54 ± 0,11 pMC (kálium-hidrogén ftalát, fosszilis referencia anyag) fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentráció értékei közel 2 pMC-vel csökkentek, ezáltal közel megegyező értékeket mutatnak a várt konszenzusos értékekkel. A modern, azaz >100 pMC referencia minták esetében is közel ekvivalensek az eredmények az irodalmi értékekkel. Tehát a kidolgozott módszer tesztelése során a mérési eredmények azt mutatják, hogy megbízhatóan, széles ^{14}C aktivitás tartományban jól működik ez a technika.

A szerves ^{14}C roncsolási eljáráshoz teszteltem felhasználóbarátabb, könnyebb felhasználást biztosító oxidálószert is, ezzel javítva a módszert. Erre a célra nátrium-perszulfátot készítettem ezüst-nitrát katalizátor oldattal, amellyel 6-7 pMC-s háttér érhető el. Az oldat minőségének és mennyiségének további optimalizálásával, valamint az esetlegességek okának feltárásával potenciálisan hatékony, könnyen alkalmazható vegyszer lehet a szerves szén roncsolására.

A tesztsorozatot követően a kifejlesztett dikromátos kénsavoldatos mintaelőkészítési technikát valós mintákon is alkalmaztam a Püspökszilágyi Radioaktívhulladék Feldolgozó- és Tároló telephely talajvízfigyelő kútjaiból, valamint a közelben elhelyezkedő felszíni vizekből vett mintákon.

A radioaktív hulladéklerakó területéről származó felszín alatti vízminták ^{14}C AMS mérési eredményei azt mutatják, hogy 16 kút és 4 felszíni víz átfogó vizsgálata során, a 20 mintából a DI^{14}C csupán egy kútnál jelez esetlegesen telephely eredetű többlet radiokarbont (206,8 ± 0,4 pMC), míg a TD^{14}C esetében már két kút esetében láthatunk ilyen effektust, de a szerves ^{14}C eredményeket tekintve, azt látjuk hogy szinte minden kútnál jelez extra ^{14}C-et, melyek értékei 192-6180 pMC közöttiek voltak. Tehát az ellenőrzött szervetlen és teljes ^{14}C még nem jelez növekményt, addig a szerves formát tekintve már mindenhol látunk többletet a fajlagos ^{14}C aktivitáskoncentrációt, amely feltételezhetően telephelyi eredetű.

A vizsgálatok azt mutatják, hogy a szerves ^{14}C rendkívül gyorsan és érzékenyen képes jelezni a kibocsátásokat, ezáltal rendkívül hasznos célt szolgáltathat, mint korai

indikátor mind a környezetellenőrzéseknél és vízbázisvédelemben egyaránt, hiszen korábban jelezhet, mint a szervetlen komponens vagy akár a teljes szénfrakció. Így hatékonyabb eszköze lehet a hulladékcsomag integritási és szennyezésmodell vizsgálatoknak, valamint a mérnöki és geológiai gátak ellenőrzésének.

Vizsgálataimmal is alátámasztottam azt az irodalomban is egyre jobban bizonyított tényt, hogy a szerves formák vizsgálatai relevánsak a nukleáris környezetellenőrzésben. A vizek oldott összes szén (TDC) radiokarbon meghatározásra irányuló mérések mára már bekerültek a hazai monitoring programokba, ezzel egyre nagyobb teret kapnak nem csak kutatási programokban, hanem megjelenik megrendelői, hatósági igényként is.

A szakirodalomban több típusú szerves ^{14}C mintaelőkészítési lehetőség felelhető a kidolgozott nedves oxidációs eljáráson felül. A magas oldott szervesanyagtartalmú folyadékok, vizek esetében lehetőségünk van egy sokkal egyszerűbb technika alkalmazására, melynek az analitikai háttere alacsonyabb, a szükséges mintamennyiség minimális (<10 µl). Ennek során a minta bemérése történik közvetlenül egy reakciócsőbe, majd mangán-oxiddal CO_2-dá alakítva kinyerjük a minta DOC tartalmát ^{14}C mérésre.

A módszer borok vizsgálatára kiválóan alkalmazható és alkalmas pl. borhamisítások kiderítésére. A borok ilyen jellegű feldolgozására több módszer is adott, az alacsony cukortartalmú borok esetében nagyobb mintamennyiségre (50 µl) és beszárítási folyamat beiktatására is szükség van ahhoz, hogy megfelelő mennyiségű szenet tudjunk a mintából kivonni az AMS mérésekhez.

A kifejlesztett módszerek megfelelőségét nemzetközi összemérések bizonyítják, valamint egy tanulmány keretében vizsgáltunk 20 különböző évjáratból származó bort (1999-2018) és összevetettük a bor különböző frakcióiból mért eredményekkel. A vizsgálat során a teljes borfrakció, valamint a minta desztillációját követően mérésre kerültek a különböző borfrakciók (bepárlási maradék, alkohol frakció) is. A mintaelőkészítési módszer megbízhatóságát a borok idősorainak elemzésével igazoltuk, és ismételten sikerült bizonyítani, hogy a ^{14}C izotóp alkalmazási lehetőségeinek sora még mindig nem teljes, és páratlan eszköz szinte az összes tudományterületen és a környezetvédelemben egyaránt.

6. SUMMARY

The aim of my research was to develop simple and cost-effective sample preparation methods suitable for the analysis of dissolved organic carbon ^{14}C in water samples and solutions, for environmental monitoring, water base protection or other industrial applications.

Basically, one of the main challenges of sample preparation for dissolved organic radiocarbon AMS measurements is to minimize the introduction of external carbon contamination into the instrumentation and chemicals during the preparation process and to detect these contributions, thus the background of sample preparation can be reduced, so the method is also suitable for determination of water ages up to ^{14}C.

First of all, a method has been developed for the analysis of total dissolved carbon ^{14}C ($TD^{14}C$) in water samples, which, in addition to routine dissolved inorganic ^{14}C ($DI^{14}C$) analyses, can provide useful and relevant information about the total amount of ^{14}C emitted during the working of nuclear facilities or radioactive waste repositories.

The $TD^{14}C$ sample preparation technique is based on the determination of chemical oxygen demand and its suitability has been tested on international reference materials. The best available background of the method for IAEA-C9 (old wood samples) is 1.8±1.2 pMC. For quality control of organic ^{14}C measurements of water samples the use of potassium hydrogen phthalate was introduced, which is highly water soluble and can be used as a model solution and is of fossil origin (<0.35pMC), so it can be used instead of the IAEA-C9 reference. The best achieved background tested on this internal reference material is 0.68±0.03 pMC.

The total dissolved radiocarbon ($TD^{14}C$) determinations were performed in monitoring wells sampled at the Paks Nuclear Power Plant in addition to the conventional $DI^{14}C$ measurements, since the pressurized water reactor technology was assumed to emit organic radiocarbon during normal operation. During the investigation, radiocarbon determination of inorganic and total carbon forms was carried out in 14 water samples, including groundwater and surface water as a control sample.

In comparison the results of the two fractions, there is no significant difference can be seen. The dissolved organic, inorganic and total carbon concentrations of the water samples were also measured, and an estimate of the specific activity concentration of $DO^{14}C$ was also made based on the results of $TD^{14}C$ and $DI^{14}C$ specific activity concentrations. Using this formula, information on the amount of ^{14}C bound to organic forms can be obtained. By comparing the $DO^{14}C$ calculated from the mass balance with the $DI^{14}C$ values, a minimally higher result can be seen, which can indicate a higher organic ^{14}C value in reality.

Overall, the developed method is easy and quick to use, with almost the same cost and time expenditure as the routinely used inorganic ^{14}C determination. The measurement and comparison of total ^{14}C with the $DI^{14}C$ values provides useful information, based

on which further measurement campaigns and tests can be carried out specifically to determine the organic components.

The direct measurement of organic components ^{14}C is a very sensitive and complicated procedure, since the amount of organic carbon extracted from the sample is very small, in some cases less than 0.5 mg/l, and even 50 µg of excess carbon can significantly affect the results. Consequently, choosing the right tools and chemicals, as well as the procedure for their cleaning, was crucial during my work.

In addition to testing the equipment and chemicals, it was important to choose the correct sampling practices for water sampling and to examine the preservation methods. Although standards and publications can be found on the subject, it was important to verify and select the correct sampling procedure practice that fits into the laboratory practice by several parallel measurements.

During the test series, the ^{14}C results for refrigerated and non-refrigerated, preserved and non-preserved samples were investigated. The results showed that the unpreserved samples stored refrigerated (4°C) in brown glass bottles gave the most stable results, but it is recommended to process the samples within 2-3 weeks after sampling and to use good quality, strong caps, as weak, damaged caps can cause a significant increase in the specific ^{14}C activity concentration of the sample (up to 30-40 pMC increase) compared to the original expected value.

The basic method of organic ^{14}C analysis with a background of 6-8 pMC was not suitable for age determination of waters, but was considered acceptable for environmental monitoring. Firstly the conditions of the filters were investigated and carbon analyser measurements showed that certain filter types were not suitable for measurements where the determination of organic ^{14}C was the objective due to the high organic carbon content released.

In case of large volumes of water (400-1000 ml), It is recommended to use a 0.7 µm glass filter, which can be pre-baked immediately before filtration. Due to the strength of the oxidant used to destroy the organic component, the use of glass syringes was introduced to prevent the fossil carbon compounds that can be released from the syringe from being mixed with the sample. To select the optimal quality and quantity of chemicals, a series of tests were carried out. The carbon contamination (0.006±0.004 mg C/ 6 ml) and specific activity concentration of the dichromated sulphuric acid solution used for the digestion tests were determined. It was found that the chemical contaminates the samples with modern carbon (~103 pMC) despite the pre-treatment.

The most challenging part of my work was the qualitative and quantitative determination of the carbon contamination by the chemical. The oxidizing agent used in the TD^{14}C method provided a good background, but the same chemical in the dissolved organic ^{14}C preparations already caused high levels of carbon contamination. As the experiments showed, the dichromate sulphuric acid solution

could oxidise the (fossil) carbon components in the phosphoric acid, causing a significant extra carbon which distorted the expected value of the reference materials. The blank tests and IAEA reference materials were used to detect the amount (70μg) and specific activity concentration (50 pMC) of carbon contamination released from both the phosphoric acid used and the oxidizing solution, then the required minimum volume of acid was reduced, which is sufficient to remove the inorganic components in the sample.

The quantity of carbon sources was corrected by using the measurement results from the international reference material. As a result, the measured specific ^{14}C activity concentration values of 2.43 ± 0.04 pMC (IAEA-C9, aged wood) and 2.54 ± 0.11 pMC (potassium hydrogen phthalate, fossil reference material) for fossil, ^{14}C-free samples, were reduced by nearly 2 pMC, thus showing values nearly equal to the expected consensus values. The results for modern reference samples (>100 pMC) are also nearly equivalent to the literature values. Thus, the results obtained from testing the developed method show that this technique works reliably and well over a wide range of ^{14}C activity.

I also tested a more user-friendly, easier-to-use oxidant for the organic ^{14}C oxidation process was also examined, thus improving the method. For this purpose, sodium persulphate with a silver nitrate catalyst solution was prepared to achieve a background of 6-7 pMCs. By further optimalization of the quality and quantity of the solution and by identifying the cause of the random results, it could potentially be an effective, easy-to-use chemical for organic carbon digestion.

After the test series, the developed dichromate sulphuric acid sample preparation technique was applied to real samples taken from groundwater monitoring wells at the Radioactive Waste Treatment and Disposal Facility, Püspökszilágy and from nearby surface water.

The ^{14}C AMS measurements of groundwater samples from the radioactive waste disposal site show during a comprehensive examination of 16 wells and 4 surface waters, $DI^{14}C$ indicates the presence of possible excess site-derived radiocarbon in only one of the 20 samples (206. 8 ± 0.4 pMC), while $TD^{14}C$ shows such an effect in two wells, but in the case of the organic ^{14}C results, it can be seen that almost all wells show extra ^{14}C, with values ranging from 192 to 6180 pMC. So, while the inorganic and total ^{14}C do not indicate an release, for the organic form we already see an excess of specific ^{14}C activity concentrations everywhere, which is presumably of site origin. My studies show that organic ^{14}C can be a very fast and sensitive indicator of emissions, making it very useful as an early indicator for both environmental monitoring and aquifer protection, as it can be an earlier indicator than the inorganic component or even the total carbon fraction. thus It can be a more effective tool for waste package integrity and contamination model studies, as well as for engineering and geological barrier monitoring.

My studies have also confirmed the growing evidence in the literature that organic form studies are relevant to nuclear environmental monitoring. Measurements for the determination of total dissolved carbon (TDC) in water have now been incorporated into monitoring programmes, and are becoming more and more widespread not only in research programmes, but also as a requirement of customers and authorities.
In the literature, several types of organic ^{14}C sample preparation options are available in addition to the developed wet oxidation procedure. For liquids and waters with a high dissolved organic matter content, a much simpler technique with a lower analytical background and a minimal sample volume (<10 µl) is possible. In this case, the sample is directly weighed into a reaction tube and converted to CO_2 by manganese oxide to obtain the DOC content of the sample for ^{14}C measurement.
The method is excellent for examination wines and is suitable for detecting wine counterfeiting. Several methods are available for this type of wine processing, but for low sugar wines a larger sample volume (50 µl) and a drying process are required to extract sufficient carbon from the sample for AMS measurements.
The methods developed have been validated by international comparisons and a study has been carried out to test 20 wines from different vintages (1999-2018) and compare the results with those from different fractions of wine. During the examination, the entire wine fraction and the different wine fractions (distillation residue, alcohol fraction) were measured after the distillation of the sample. The reliability of the sample preparation method was demonstrated by analysing the time series of the wines and it was again demonstrated that the range of applications of the ^{14}C isotope is still incomplete and that it is an unrivalled tool in almost all scientific fields and in environmental protection.

7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm témavezetőmnek, Dr Molnár Mihálynak a támogatást és a segítséget, hogy hozzájárult a kutatómunkám elvégzéséhez, valamint publikációim és dolgozatom elkészítéséhez.

Köszönöm Veres Mihálynak, aki vállalati szakértőként segítette a szakmai fejlődésemet, hasznos tanácsokkal látott el és biztosította számomra a kutatásomhoz szükséges feltételeket, valamint mindig alaposan lektorálta publikációimat.

Köszönettel tartozom Dr. Janovics Róbertnek, aki nélkül kutatói pályám nem kezdődhetett volna el, általa ismertem meg a ^{14}C AMS mintaelőkészítéseket, valamint fejlesztéseket, rengeteg tapasztalattal és tanáccsal látott el és formálta a szemléletemet a folyamatos fejlesztés szükségességének irányába.

Köszönöm Prof. Dr. Timothy Jull-nak a szakmai és a publikációim lektorálásban nyújtott segítséget.

Köszönet illeti a ^{14}C AMS csoport kutatóit, Dr. Varga Tamást, Dr. Major Istvánt, Dr. Tóth- Hubay Katalint, Dr. Buró Botondot, akik mindig támogattak és számtalan hasznos tanáccsal, sok segítséggel láttak el kutatásom során.

Köszönet Dr. Rinyu Lászlónak, Dr. Túri Mariannának, Sándorné Mogyorósi Magdolnának, Gönczi Renátának, Bíró Szidóniának, Tóth Istvánnak, akik szintén nagy mértékben segítették munkámat és megosztották tapasztalataikat a méréstechnikák, mintaelőkészítések és mintavételek kapcsán.

Szívből köszönöm férjemnek, szüleimnek, testvéremnek, családomnak és barátaimnak, hogy kitartóan segítettek, biztattak és türelemmel kísérték utamat munkám során.

Kutatásom és dolgozatom 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-2.3.4-15-2020-00007 azonosítószámú ‘INTERACT’ pályázatban

8. IRODALOMJEGYZÉK

1) Agbaba J., Jazić J. M., Tubić A., Watson M., Maletić S., Isakovski M. K. and Dalmacija B., Oxidation of natural organic matter with processes involving O_3, H_2O_2 and UV light: formation of oxidation and disinfection by-products RSC Adv., 2016, 6, 86212 DOI: 10.1039/C6RA18072H
2) Ahn H.J., Song B.C., Sohn S.C., Lee M.H., Song K., Jee K.Y., Application of a wet oxidation method for the quantification of 3H and ^{14}C in low-level radwastes, Applied Radiation and Isotopes, Volume 81, 2013, Pages 62-66, ISSN 0969-8043, https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.03.059.
3) Anouar, I., Jouraiphy, R., Essallaki, H., Mazouz, H., Yousfi, S., Boulif, R., Essaid, B., and Bouamrani, M. (2021). Effect of phosphate quality on foam generation during the phosphoric acid production process. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 57(2), pp.49-58. https://doi.org/10.37190/ppmp/132463
4) Aravena R, Wassenaar LI. 1993. Dissolved organic caron and methane in a regional confined aquifer, southern Ontario, Canada: carbon isotope evidence for associated subsurface sources. Applied Geochemistry 8: 483–93. https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90077-T
5) 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
6) Barisevičiūtė R, Maceika E, Ežerinskis Ž, Šapolaitė J, Butkus L, et al. (2020) Distribution of radiocarbon in sediments of the cooling pond of RBMK type Ignalina Nuclear Power Plant in Lithuania. PLOS ONE 15(8): e0237605. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0237605
7) Benner, R., Benitez-Nelson, B., Kaiser, K., and Amon, R. M. W. (2004), Export of young terrigenous dissolved organic carbon from rivers to the Arctic Ocean, Geophys. Res. Lett., 31, L05305, doi:10.1029/2003GL019251.
8) Bisutti Isabella, Hilke Ines, Raessler Michael, Determination of total organic carbon – an overview of current methods, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 23, Issues 10–11, 2004, Pages 716-726, ISSN 0165-9936, https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.09.003.
9) Bódizs, D., 2009. Atommagsugárzások méréstechnikái. Typotex Elektronikus Kiadó Kft.
10) Broek Taylor A.B., Walker Brett D., Guilderson Thomas P., McCarthy Matthew D., Coupled ultrafiltration and solid phase extraction approach for the targeted study of semi-labile high molecular weight and refractory low molecular weight dissolved organic matter, Marine Chemistry, Volume 194, 2017,Pages 146-157,ISSN 0304-4203, https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.06.007.
11) Bronzi Benedetta, Brilli Claudio, Beone Gian Maria, Fontanella Maria Chiara, Ballabio Davide, Todeschini Roberto, Consonni Viviana, Grisoni Francesca, Parri Francesco, Buscema Massimo, Geographical identification of Chianti red wine based on ICP-MS element composition, Food Chemistry, Volume 315, 2020, 126248, ISSN 0308-8146, https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126248.

12) Burr GS, Thomas JM, Reines D, et al. Sample Preparation of Dissolved Organic Carbon in Groundwater for AMS ^{14}C Analysis. Radiocarbon. 2001;43(2A):183-190. doi:10.1017/S0033822200037991
13) Buzinny M, Likhtarev I, Los' I, Talerko N, Tsigankov N. ^{14}C Analysis of Annual Tree Rings from the Vicinity of the Chernobyl NPP. Radiocarbon. 1997;40(1):373-379. doi:10.1017/S0033822200018257
14) Choppin, G.R., Liljenzin, J.-O., 2002. Radiochemistry and Nuclear Chemistry, third ed. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA.
15) Cook Gordon T., Scott E. Marian, Harkness Douglas D., Chapter 4 Radiocarbon as a Tracer in the Global Carbon Cycle, Editor(s): Klaus Froehlich, Radioactivity in the Environment, Elsevier, Volume 16, 2009, Pages 89-137, ISSN 1569-4860, ISBN 9780080438733, https://doi.org/10.1016/S1569-4860(09)01604-0.
16) Cook GT, Dunbar E, Tripney BG, Fabel D. Using Carbon Isotopes to Fight the Rise in Fraudulent Whisky. *Radiocarbon*. 2020;62(1):51-62. doi:10.1017/RDC.2019.153
17) Cook P. G. and Herczeg A. L., "Environmental Tracers in Subsurface Hydrology," Kluwer Academic Publishers, Boston, 2000. doi:10.1007/978-1-4615-4557-6
18) 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
19) Coplen, T. (1994) Reporting of Stable Hydrogen, Carbon, and Oxygen Isotopic Abundances. Pure and Applied Chemistry, 66, 273-276. http://dx.doi.org/10.1351/pac199466020273
20) Coppola Alysha I., Walker Brett D., Druffel Ellen R.M., Solid phase extraction method for the study of black carbon cycling in dissolved organic carbon using radiocarbon, Marine Chemistry, Volume 177, Part 5, 2015, Pages 697-705, ISSN 0304-4203, https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.10.010.
21) Delli Santi MG, Insero G, Bartalini S, et al. Precise radiocarbon determination in radioactive waste by a laser-based spectroscopic technique. Proc Natl Acad Sci U S A. 2022;119(28):e2122122119. doi:10.1073/pnas.2122122119
22) Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., Gerhard, K., 2008. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. Limnol. Oceanogr. Methods 6, 230–235. DOI: 10.4319/lom.2008.6.230
23) Dr. Szűcs István, - A nukleáris ipar hulladékkezelési kihívásai, 2013. Pannon Egyetem Környezetmérnöki Intézet, Veszprém (forrás: https://www.vedelem.hu/letoltes/anyagok/464-radioaktiv-hulladekok-kezelese-tarolasa-es-kornyezetbiztonsagi-aspektusai.pdf letöltés: 2024.01.30.)
24) Druffel ERM, Beaupré SR, Grotheer H, et al. MARINE ORGANIC CARBON AND RADIOCARBON—PRESENT AND FUTURE

CHALLENGES. Radiocarbon. 2022;64(4):705-721. doi:10.1017/RDC.2021.105
25) Druffel ERM, Griffin S, Walker BD, Coppola AI, Glynn DS. Total Uncertainty of Radiocarbon Measurements of Marine Dissolved Organic Carbon and Methodological Recommendations. Radiocarbon. 2013;55(3):1135-1141. doi:10.1017/S0033822200048049
26) Ehalt, D.H., 1973. Methane in the Atmosphere. In: Woodwell, G.M., Pecan, E.V. (Eds.), Carbon and the Biosphere, Proceedings of the 24th Brookhaven Symposium in Biology, Upton, N.Y., May 16–18 1972 AEC Symposium Series, CONF-720510. U.S. Atomic Energy Commission, Washington, D.C.
27) Fang L, Schindler J, Jenk TM, Uglietti C, Szidat S, Schwikowski M. Extraction of Dissolved Organic Carbon from Glacier Ice for Radiocarbon Analysis. Radiocarbon. 2019;61(3):681-694. doi:10.1017/RDC.2019.36
28) Fang, L., Lee, S., Lee, SA. et al. Removal of Refractory Dissolved Organic Carbon in the Amundsen Sea, Antarctica. Sci Rep 10, 1213 (2020). https://doi.org/10.1038/s41598-020-57870-6
29) 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
30) Fewlass, H., Tuna, T., Fagault, Y. et al. Pretreatment and gaseous radiocarbon dating of 40–100 mg archaeological bone. Sci Rep 9, 5342 (2019). https://doi.org/10.1038/s41598-019-41557-8
31) Findlay, S., McDowell, W.H., Fischer, D., Pace, M.L., Caraco, N., Kaushal, S.S., Weathers, K.C., 2010. Total carbon analysis may overestimate organic carbon content of fresh waters in the presence of high dissolved inorganic carbon. Limnol. Oceanogr. Methods 8 (MAY), 196–201. https://doi.org/10.4319/lom.2010.8.196.
32) Francis A.J, Dobbs S, Doering R.F, Biogenesis of tritiated and carbon-14 methane from low-level radioactive waste, Nuclear and Chemical Waste Management, Volume 1, Issue 2, 1980, Pages 153-159, ISSN 0191-815X, https://doi.org/10.1016/0191-815X(80)90010-8.
33) Francis, A J, Iden, C R, Nine, B, and Chang, C. Characterization of organics in leachates from low-level radioactive waste disposal sites. United States: N. p., 1979. Web. doi:10.2172/5510875.
34) Geyer S, Wolf M, Wassenaar LI, Fritz P, Buckau G, Kim JI. 1993. Isotope investigations on fractions of dissolved organic carbon for ^{14}C dating. Isotope techniques in the study of past and current environmental changes in the hydrosphere and atmosphere. Vienna: IAEA. p 359–80.
35) Geyh, M. (2000). An Overview of ^{14}C Analysis in the Study of Groundwater. Radiocarbon, 42(1), 99-114. doi:10.1017/S0033822200053078
36) Graham K.P. Muir, Kieran M. Tierney, Gordon T. Cook, Gillian MacKinnon, John A. Howe, Johanna J. Heymans, David J. Hughes, Sheng Xu, Ecosystem uptake and transfer of Sellafield-derived radiocarbon (^{14}C). Part 1. The Irish Sea, Marine Pollution Bulletin, Volume 114, Issue 2, 2017, Pages 792-804, ISSN 0025-326X, https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.072.

37) Graven, H.D., (2015). Impact of fossil fuel emissions on atmospheric radiocarbon and various applications of radiocarbon over this century. Proceedings of the National Academy of Sciences, 112(31), pp.9542-9545. https://doi.org/10.1073/pnas.1504467112
38) Griffith, DR, McNichol, AP, Xu, L, McLaughlin, FA, Macdonald, RW, Brown, KA, Eglinton, TI. 2012. Carbon dynamics in the western Arctic Ocean: insights from full-depth carbon isotope profiles of DIC, DOC, and POC. Biogeosciences 9(3):1217–1224.
39) Gröning, M., 2007. Reference Sheet for Quality Control Materials. Vienna: IAEA Isotope Hydrology Laboratory.
40) Gudelis A., Gvozdaitė R., Kubarevičienė V., Druteikienė R., Lukoševičius Š., Šutas A., On radiocarbon and plutonium leakage to groundwater in the vicinity of a shallow-land radioactive waste repository, Journal of Environmental Radioactivity, Volume 101, Issue 6, 2010, Pages 443-445, ISSN 0265-931X, https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.06.002.
41) Guillemot Typhaine, Salazar Gary, Rauber Martin, Kunz Dominik, Szidat Sönke, Wieland Erich, Carbon-14 release and speciation during corrosion of irradiated steel under radioactive waste disposal conditions, Science of The Total Environment, Volume 817, 2022, 152596, ISSN 0048-9697, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152596.
42) Hajdas, Irka, Ascough, Philippa, Garnett, Mark H., Fallon, Stewart J., Pearson, Charlotte L. Quarta, Gianluca, Spalding, Kirsty L., Yamaguchi, Haruka Yoneda, Minoru 2021/09/09 Radiocarbon dating Nature Reviews Methods Primers SN - 2662-8449 https://doi.org/10.1038/s43586-021-00058-7
43) Hamza, Wiem et al. "Retention of Organic Matter Contained in Industrial Phosphoric Acid Solution by Raw Tunisian Clays: Kinetic Equilibrium Study." Journal of Chemistry 2013 (2013): 1-9. DOI: 10.1155/2013/218786
44) Heine Florian, Einsiedl Florian, Groundwater dating with dissolved organic radiocarbon: A promising approach in carbonate aquifers, Applied Geochemistry, Volume 125, 2021, 104827, ISSN 0883-2927, https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104827.
45) Hendry, M. J., and L. I. Wassenaar (2005), Origin and migration of dissolved organic carbon fractions in a clay-rich aquitard: ^{14}C and $\delta^{13}C$ evidence, Water Resour. Res., 41, W02021, doi:10.1029/2004WR003157.
46) Herrero-Latorre Carlos, Barciela-García Julia, García-Martín Sagrario, Peña-Crecente Rosa M., Detection and quantification of adulterations in aged wine using RGB digital images combined with multivariate chemometric techniques, Food Chemistry: X, Volume 3, 2019, 100046, ISSN 2590-1575, https://doi.org/10.1016/j.fochx.2019.100046.
47) Hou, X. 2018 Tritium and ^{14}C in the environment and nuclear facilities: Sources and analytical methods. J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.16, 11–39. doi: 10.7733/jnfcwt.2018.16.1.11
48) Hózer Zoltán- Kiégett üzemanyag jellemzői és feldolgozása. Magyar Tudomány, Magyar Tudományos Akadémia folyóirata. 2016/5. p 534-540

49) Hua Q, Turnbull JC, Santos GM, et al. ATMOSPHERIC RADIOCARBON FOR THE PERIOD 1950–2019. Radiocarbon. 2022;64(4):723-745. doi:10.1017/RDC.2021.95
50) Hua Quan, Webb Gregory E., Zhao Jian-xin, Nothdurft Luke D., Lybolt Matthew, Price Gilbert J., Opdyke Bradley N., Large variations in the Holocene marine radiocarbon reservoir effect reflect ocean circulation and climatic changes, Earth and Planetary Science Letters, Volume 422, 2015, Pages 33-44, ISSN 0012-821X, https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.049.
51) IAEA- Criteria for Radionuclide Activity Concentrations for Food and Drinking Water IAEA-TECDOC-1788, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY VIENNA, 2016
52) International Atomic Energy Agency. Management of waste containing tritium and carbon-14. IAEA, Techni-cal Reports Series No. 421, Vienna (2004).
53) Janovics R, Futó I, Molnár M. Sealed Tube Combustion Method with MnO2 for AMS ^{14}C Measurement. Radiocarbon. 2018;60(5):1347-1355. doi:10.1017/RDC.2018.110
54) Janovics, R. Molnár. M., Futó, I., Rinyu, L., Svingor, É., Veres, M., Somogyi, I., Barnabás, I., 2010. Development of an automatic sampling unit for measuring radiocarbon content of groundwater. Radiocarbon. 52(3). DOI:10.1017/S003382220004621X
55) Key, R.M., Kozyr, A., Sabine, C.L., Lee, K., Wanninkhof, R., Bullister, J.L., Feely, R.A., Millero, F.J., Mordy, C., Peng, T.-H., 2004. A global ocean carbon climatology: results from global data analysis project (GLODAP). Global Biogeochem. Cycles 18 (4). https://doi.org/10.1029/2004GB002247-GB4031.
56) Kovaliukh NN, Skripkin VV, Van Der Plicht J. ^{14}C Cycle in the Hot Zone Around Chernobyl. Radiocarbon. 1997;40(1):391-397. doi:10.1017/S0033822200018270
57) Kulkova Marianna, Chadov Fedor, Davidochkina Alena, Radiocarbon in Vegetation of coastal Zone of Finnish Bay (Russia), Procedia Environmental Sciences, Volume 8, 2011, Pages 375-381, ISSN 1878-0296, https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.10.059.
58) Kumar, Amit; Sharma, Mahendra Pal. Review of methodology for estimation of labile organic carbon in reservoirs and lakes for GHG emission. *J. Mater. Environ. Sci*, 2014, 5.3: 653-660.
59) Lang, S., McIntyre, C., Bernasconi, S., Früh-Green, G., Voss, B., Eglinton, T., & Wacker, L. (2016). Rapid ^{14}C Analysis of Dissolved Organic Carbon in Non-Saline Waters. Radiocarbon, 58(3), 505-515. doi:10.1017/RDC.2016.17
60) Leonard, A., Castle, S., Burr, G., Lange, T., & Thomas, J. (2013). A Wet Oxidation Method for AMS Radiocarbon Analysis of Dissolved Organic Carbon in Water. Radiocarbon, 55(2), 545-552. doi:10.1017/S0033822200057672
61) Levin I, Hesshaimer V. Radiocarbon – A Unique Tracer of Global Carbon Cycle Dynamics. Radiocarbon. 2000;42(1):69-80. doi:10.1017/S0033822200053066

62) Libby WF. 1956. Radioactive fallout and radioactive strontium. Science 123(3199):657–660. doi: 10. 1126/science.123.3199.657.
63) Libby, W.F. (1969). Radiocarbon dating. Chemistry in Britain, 5(12), 548-552
64) Lloyd C.E.M., Johnes P.J., Pemberton J.A., Yates C.A., Jones D., Evershed R.P., Sampling, storage and laboratory approaches for dissolved organic matter characterisation in freshwaters: Moving from nutrient fraction to molecular-scale characterisation, Science of The Total Environment, Volume 827, 2022, 154105, ISSN0048-9697,https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154105.
65) Magnusson Å., ^{14}C produced by nuclear power reactors, -Generation and characterization of gaseous, liquid and solid waste. PhD thesis, Lund University (2007).
66) 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_2 Excess at a Central European Rural Tower Station between 2008 and 2014. Radiocarbon 60, 1285–1299. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.79
67) Man-Sung Yim, François Caron, Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation, Progress in Nuclear Energy, Volume 48, Issue 1, 2006, Pages 2-36, ISSN 0149-1970, https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2005.04.002.
68) McIntyre, C., Wacker, L., Haghipour, N., Blattmann, T., Fahrni, S., Usman, M., . . . Synal, H. (2017). Online ^{13}C and ^{14}C Gas Measurements by EA-IRMS–AMS at ETH Zürich. Radiocarbon, 59(3), 893-903. doi:10.1017/RDC.2016.68
69) Mibus J, Diomidis N, Wieland E, Swanton SW. Release and speciation of ^{14}C during the corrosion of activated steel in deep geological repositories for the disposal of radioactive waste. Radiocarbon. 2018;60(6):1657-1670. doi:10.1017/RDC.2018.138
70) Molnár M, Mészáros M, Janovics R, et al. GAS ION SOURCE PERFORMANCE OF THE ENVIRONMICADAS AT HEKAL LABORATORY, DEBRECEN, HUNGARY. Radiocarbon. 2021;63(2):499-511. doi:10.1017/RDC.2020.109
71) Molnár Mihály- Hertelendi Ede- Veres Mihály- Radiokarbon: alkalmazások és perspektívák a környezetvédelemben és az iparban. Magyar Tudomány, Magyar Tudományos Akadémia folyóirata. 2012. február p 152-161
72) Molnár, A., Molnár, M., Veres, M., Czébely, A., Rinyu, L., Rozmanitz, P., & Janovics, R. (2022). DETERMINATION OF THE TOTAL ^{14}C CONCENTRATION OF WATER SAMPLES USING THE COD METHOD AND AMS. Radiocarbon, 1-10. doi:10.1017/RDC.2022.42
73) Molnár, M. (2006). A szén és az idő: Radiokarbon kormeghatározás. Fizikai szemle, 6, 181-184.
74) Molnár, M., Janovics, R., Major, I., Orsovszki, J., Gönczi, R., Veres, M., Leonard A.G., Castle, S.M., Lange, T., Wacker, L., Hajdas, I., Jull, A.J.T., 2013. Status report of the new AMS ^{14}C sample preparation lab of the

Hertelendi laboratory of environmental studies (Debrecen, Hungary). Radiocarbon. 55(2–3).
75) Mook, W., & Van der Plicht, J. (1999). Reporting ^{14}C Activities and Concentrations. Radiocarbon, 41(3), 227-239. doi:10.1017/S0033822200057106
76) Mopper, Kenneth, and Jianguo Qian. "Water analysis: Organic carbon determinations." Encyclopedia of analytical chemistry: Applications, Theory and Instrumentation (2006). DOI: 10.1002/9780470027318.a0884
77) Murseli, S., Middlestead, P., St-Jean, G., Zhao, X., Jean, C., Crann, C., . . . Clark, I. (2019). The Preparation of Water (DIC, DOC) and Gas (CO_2, CH_4) Samples for Radiocarbon Analysis at AEL-AMS, Ottawa, Canada. Radiocarbon, 61(5), 1563-1571. doi:10.1017/RDC.2019.14
78) Nazarov E.I., Ekidin A.A., Kruzhalov A.V., Vasyanovich M.E., Lysikov A.I., Kalinkin P.N., Russkikh I.M., Organic and inorganic carbon-14 in discharges of JSC Institute of Nuclear Materials, Nuclear Engineering and Technology, Volume 55, Issue 6, 2023, Pages 2107-2111, ISSN 1738-5733, https://doi.org/10.1016/j.net.2023.03.019.
79) Neeft EAC. ^{14}C Exposure from Disposal of Radioactive Waste Compared to ^{14}C Exposure from Cosmogenic Origin. Radiocarbon. 2018;60(6):1911-1923. doi:10.1017/RDC.2018.141
80) Nős Bálint, Ormai Péter, Fritz András, Bérci Károly, Feil Ferenc- A Bátaapáti NRHT hulladék átvételi rendszere, és ennek alkalmazása egy jellemző hulladéktípusra. Nukleon a Magyar Nukleáris Társaság folyóirata. III. évf. (2010) 66 p
81) Palmer, S.M., Hope, D., Billett, M.F. et al. Sources of organic and inorganic carbon in a headwater stream: Evidence from carbon isotope studies. Biogeochemistry 52, 321–338 (2001). https://doi.org/10.1023/A:1006447706565
82) Palstra, S. W. L., U. Karstens, H.-J. Streurman, and H. A. J. Meijer (2008), Wine ethanol ^{14}C as a tracer for fossil fuel CO_2 emissions in Europe: Measurements and model comparison, J. Geophys. Res., 113, D21305, doi:10.1029/2008JD010282.
83) Povinec P.P., Liong Wee Kwong L., Kaizer J., Molnár M., Nies H., Palcsu L., Papp L., Pham M.K., Jean-Baptiste P., Impact of the Fukushima accident on tritium, radiocarbon and radiocesium levels in seawater of the western North Pacific Ocean: A comparison with pre-Fukushima situation, Journal of Environmental Radioactivity, Volume 166, Part 1, 2017, Pages 56-66, ISSN 0265-931X, https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.02.027.
84) Povinec P.P., Papadopoulos V.P., Krokos G., Abualnaja Y., Pavlidou A., Kontuľ I., Kaizer J., Cherkinsky A., Molnár A., Molnár M., Palcsu L., Al Ghamdi A.S., Anber H.A., Al Othman A.S., Hoteit I., Tritium and radiocarbon in the water column of the Red Sea, Journal of Environmental Radioactivity, Volume 256, 2023, 107051, ISSN 0265-931X, https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107051.
85) Povinec Pavel P., Kontuľ Ivan, Lee Sang-Han, Sýkora Ivan, Kaizer Jakub, Richtáriková Marta, Radiocarbon and ^{137}Cs dating of wines, Journal of

Environmental Radioactivity, Volume 217, 2020, 106205, ISSN 0265-931X, https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106205.
86) Povinec, P.P., Breier, R., Coppola, L., Groening, M., Jeandel, C., Jull, A.J.T., Kieser, W.E., Top, Z., 2011. Tracing of water masses using a multi-isotope approach in the in the southern Indian Ocean. Earth Planet Sci. Lett. 302, 14–26. DOI:10.1016/j.epsl.2010.11.026"
87) Povinec, P.P., Hirose, K., Aoyama, M., Tateda, Y., 2021. Fukushima Accident: 10 Years after. Elsevier, New York, p. 560.
88) Quarta G, Hajdas I, Molnár M, et al. THE IAEA FORENSICS PROGRAM: RESULTS OF THE AMS ^{14}C INTERCOMPARISON EXERCISE ON CONTEMPORARY WINES AND COFFEES. Radiocarbon. 2022;64(6):1513-1524. doi:10.1017/RDC.2022.19
89) 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. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 294, pp. 270–275.
90) 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 ^{14}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
91) Sakurai H, Namai S, Inui E, et al. Measuring ^{14}C Concentration in Wine to Monitor Global Distribution of ^{14}C. Radiocarbon. 2013;55(3):1827-1833. doi:10.1017/S0033822200048736
92) Schiff, SL, Aravena, R., Trumbore, SE, Hinton, MJ, Elgood, R., & Dillon, PJ. (1997). Export of DOC from forested catchments on the Precambrian Shield of Central Ontario: Clues from ^{13}C and ^{14}C. Biogeochemistry, 36(1), 43-65. http://dx.doi.org/10.1023/a:1005744131385
93) Steier P, Fasching C, Mair K, et al. A New UV Oxidation Setup for Small Radiocarbon Samples in Solution. Radiocarbon. 2013;55(2):373-382. doi:10.1017/S0033822200057490
94) Stenström, K.E., Skog, G., Georgiadou, E., Genberg, J., Johansson, A., 2011. A Guide to Radiocarbon Units and Calculations Lund University. Internal Report LUNFD6 Department of Physics, Division of Nuclear Physics (NFFR-3111)/1e17/(2011).
95) St-Jean G. Automated quantitative and isotopic (^{13}C) analysis of dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon in continuous-flow using a total organic carbon analyser. Rapid Commun Mass Spectrom. 2003;17(5):419-28. doi: 10.1002/rcm.926. PMID: 12590390.
96) Stuiver M, Polach HA. Discussion Reporting of ^{14}C Data. Radiocarbon. 1977;19(3):355-363. doi:10.1017/S0033822200003672
97) Suess, H.E., 1955. Radiocarbon concentration in modern wood. Science (80-.). 122, 415–417. https://doi.org/10.1126/science.122.3166.415-a

98) Sugimura Yukio, Suzuki Yoshimi, A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample, Marine Chemistry, Volume 24, Issue 2, 1988, Pages 105-131, ISSN 0304-4203, https://doi.org/10.1016/0304-4203(88)90043-6.
99) Suzuki Harufumi, Araki Sadao, Yamamoto Hideki, Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O_3, UV, and TiO_2 for the degradation of phenol in water, Journal of Water Process Engineering, Volume 7, 2015, Pages 54-60, ISSN 2214-7144, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.011.
100) Synal Hans-Arno, Stocker Martin, Suter Martin, MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 259, Issue 1, 2007, Pages 7-13, ISSN 0168-583X, https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.138.
101) Szántó Zsuzsa - Palcsu László - Futó István - Molnár Mihály - Svingor Éva: A vízbázisvédelem jelentősége, megvalósításának lépései- Vízbázis sérülékenység vizsgálati módszerek. Földrajzi Konferencia, Szeged 2001.
102) Szűcs Péter, Sallai Ferenc, Zákányi Balázs, Madarász Tamás: Vízkészletvédelem. A vízminőség-védelem aktuális kérdései Bíbor Kiadó, Miskolc 2009.
103) Tamers, M.A. Validity of radiocarbon dates on ground water. Geophysical Surveys 2, 217–239 (1975). https://doi.org/10.1007/BF01447909
104) Tanaka, Takayuki & Otosaka, Shigeyoshi & Amano, Hikaru & TOGAWA, Orihiko. (2009). Development of an Extraction Method for the Determination of Dissolved Organic Radiocarbon in Seawater by Accelerator Mass Spectrometry. Journal of Nuclear Science and Technology - J NUCL SCI TECHNOL. 46. 289-294. 10.3327/jnst.46.289.
105) Thomas James M., Hershey Ronald L., Fereday Wyatt, Burr George, Using Carbon-14 of dissolved organic carbon to determine groundwater ages and travel times in aquifers with low organic carbon, Applied Geochemistry, Volume 124, 2021, 104842, ISSN 0883-2927, https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104842. (https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292720303346)
106) Tierney, Kieran Michael (2017) Marine ecosystem uptake of nuclear reprocessing derived radiocarbon (^{14}C). PhD thesis, University of Glasgow. United Nations, New York, USA.
107) Tupas Luis M, Popp Brian N, Karl David M, Dissolved organic carbon in oligotrophic waters: experiments on sample preservation, storage and analysis, Marine Chemistry, Volume 45, Issue 3, 1994, Pages 207-216, ISSN 0304-4203, https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90004-3
108) UNSCEAR, 2000. Limiting. EPA-520/1-88-020, Office of Radiation Programs, Environmental Protection Agency, Washington, DC.
109) UNSCEAR, 2008. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly.

110) Varga Tamás, Molnár Mihály, Molnár Anita, Jull A.J. Timothy, Palcsu László, László Elemér, Radiocarbon dating of microliter sized Hungarian Tokaj wine samples, Journal of Food Composition and Analysis, Volume 118, 2023, 105203, ISSN 0889-1575, https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105203.
111) Veres M, Hertelendi E, Uchrin G, et al. 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. 1995;37(2):497-504. doi:10.1017/S0033822200030976
112) Wacker L, Fahrni SM, Hajdas I, Molnár M, Synal H-A, Szidat S, Zhang YL. 2013. A versatile gas interface for routine radiocarbon analysis with a gas ion source. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 294:315–9.
113) Walker BD, Griffin S, Druffel ERM. Effect of Acidified Versus Frozen Storage on Marine Dissolved Organic Carbon Concentration and Isotopic Composition. Radiocarbon. 2017;59(3):843-857. doi:10.1017/RDC.2016.48
114) Wassenaar Leonard, Aravena Ramon, Fritz Peter, Barker Jim, Isotopic composition (^{13}C, ^{14}C, ^{2}H) and geochemistry of aquatic humic substances from groundwater, Organic Geochemistry, Volume 15, Issue 4, 1990, Pages 383-396, ISSN 0146-6380, https://doi.org/10.1016/0146 6380(90)90165-V.
115) Xu, L., Roberts, M., Elder, K., Hansman, R., Gagnon, A., & Kurz, M. (2022). RADIOCARBON IN DISSOLVED ORGANIC CARBON BY UV OXIDATION: AN UPDATE OF PROCEDURES AND BLANK CHARACTERIZATION AT NOSAMS. Radiocarbon, 64(1), 195-199. doi:10.1017/RDC.2022.4
116) Xue, Y., Ge, T. & Wang, X. An effective method of UV-oxidation of dissolved organic carbon in natural waters for radiocarbon analysis by accelerator mass spectrometry. J. Ocean Univ. China 14, 989–993 (2015). https://doi.org/10.1007/s11802-015-2935-z
117) Yoro Séri C, Panagiotopoulos Christos, Sempéré Richard, Dissolved organic carbon contamination induced by filters and storage bottles, Water Research, Volume 33, Issue 8, 1999, Pages 1956-1959, ISSN 0043-1354, https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00407-2.
118) Zhou Y, Guo H, Lu H,Mao R, Zhen H, Wang J. (2015). Analytical methods and application of stable isotopes in dissolved organic carbon and inorganic carbon in groundwater. Rapid Communications in Mass Spectrometry 29:1827–1835. DOI: 10.1002/rcm.7280
119) Zoppi U, Skopec Z, Skopec J, Jones G, Fink D, Hua Q, Jacobsen G, Tuniz C, Williams A, Forensic applications of ^{14}C bomb-pulse dating, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volumes 223–224, 2004, Pages 770-775, ISSN 0168-583X, https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.143.

Függelék

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4):

Molnár, A., Molnár, M., Veres, M., Czébely, A., Rinyu, L., Rozmanitz, J., Janovics, R.: Determination of the total ^{14}C concentration of water samples using the COD method and AMS. Radiocarbon. 64 (5), 1065-1074, 2022.
DOI: https://doi.org/10.1017/RDC.2022.42

Molnár, A., Veres, M., Varga, T., Turza, P., Jull, Anthony John T., Janovics, R.; Molnár, M.: Novel dissolved organic ^{14}C analyses method applied in a case study at a LILW waste repository. Radiocarbon. Manuscript ID: RDC-2024-0018.R2 (Közlésre elfogadott közlemény)

Quarta, G., Hajdas, I., Molnár, M., Varga, T., Calcagnile, L., D'Elia, M., **Molnár, A.**, Dias, J., Jull, A.: The IAEA forensics program: results of the ams ^{14}C intercomparison exercise on contemporary wines and coffees. Radiocarbon. 64 (6), 1513-1524, 2022. DOI: https://doi.org/10.1017/RDC.2022.19

Tamás Varga, Mihály Molnár, **Anita Molnár**, A.J. Timothy Jull, László Palcsu, Elemér László, Radiocarbon dating of microliter sized Hungarian Tokaj wine samples, Journal of Food Composition and Analysis, Volume 118, 2023, 105203, ISSN 0889-1575, https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105203.

További közlemények

Magyar nyelvű ismeretterjesztő folyóirat (1):

Molnár, A.: Szerves ^{14}C, mint a nukleáris ipar technológiai rendszereinek, környezeti hatásvizsgálatának kulcsizotópja. Scientia et Securitas 2024/1. ISSN 2732-2688 (Közlésre elfogadott Közlemény)

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3):

Varga, T., Hajdas, I., Calcagnile, L., Quarta, G., Major, I., Jull, A., **Molnár, A.**, Molnár, M.: Intercomparison exercise on fuel samples for determination of biocontent ratio by ^{14}C accelerator mass spectrometry. *Radiocarbon.* 65 (2), 539-548, 2023. DOI: https://doi.org/10.1017/RDC.2023.7

Povinec, P., Papadopoulos, V., Krokos, G., Abualnaja, Y., Pavlidou, A., Kontul, I., Kaizer, J., Cherkinsky, A., **Molnár, A.**, Molnár, M., Palcsu, L., Alghamdi, A., Anber, H., Al, O., Hoteit, I.: Tritium and radiocarbon in the water column of the Red Sea. *J. Environ. Radioact.* 256 107051-, 2023.
https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.107051.

Molnár, Mihály ; Mészáros, Marianna ; Janovics, Róbert ; Major, István ; Hubay, Katalin ; Buró, Botond ; Varga, Tamás ; Kertész, Titanilla ; Gergely, Virág ; Vas, Ádám, Gergely Orsovszki, **Anita Molnár**, Mihály Veres, Martin Seiler, Lukas Wacker, A J Timothy Jull: Gas ion source performance of the EnvironMICADAS at HEKAL Laboratory, Debrecen, Hungary. Radiocarbon. 63 : 2 pp. 499-511. , 13 p. (2021) DOI: https://doi.org/10.1017/RDC.2020.109

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

Anita Molnár, Róbert Janovics, László Palcsu, Virág Gergely, István Futó, Mihály Veres, Péter Molnár, János Országh, Mihály Molnár, Review of water DIC-14 analyses at HEKAL via a case study: sampling-storage-preparation, 15th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry (AMS-15), 2021. november 15-19. **Poszter**

A. Molnár, M. Molnár, Mihály Veres, A. Czébely, L. Rinyu, P. J. Rozmanitz, R. Janovics, Simple method for analyses of total radiocarbon in water samples using wet chemical oxidation at HEKAL AMS Laboratory, 24th Radiocarbon Conference 2022.09.11-16. Zürich, Poszter

Molnár, A., Janovics, R., Veres, M., and Molnár, M.: Water preparation methods of dissolved organic fraction determination for C-14 AMS measurements, EGUGeneral Assembly 2023, Vienna, Austria, 24–28 Apr 2023, 2023. Poszter

Molnár Anita; Veres Mihály, Molnár Mihály, Szerves ^{14}C vizsgálatok a nukleáris létesítmények és radioaktív hulladéklerakók környezetellenőrzéseinek szolgálatában, XIX. Kárpát-Medencei Környezettudományi Konferencia 19th Carpathian Basin Conference for Environmental Science, 2024. április 03-05., Debrecen, Poszter

Idegen nyelvű absztrakt kiadvány (1):

Molnár, A., Janovics, R., Veres, M., and Molnár, M.: Water preparation methods of dissolved organic fraction determination for C-14 AMS measurements, EGU General Assembly 2023, Vienna, Austria, 24–28 Apr 2023, EGU23-15199, https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-15199, 2023.

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

Molnár Anita, Janovics Róbert, Veres Mihály , Molnár Mihály, Vízben oldott szerves ^{14}C mintaelőkészítés módszerfejlesztése AMS mérésekhez, 9. Környezetkémiai Szimpózium, 2021. 09. 17-18. Siófok, Előadás

Molnár Anita, Janovics Róbert, Veres Mihály, Molnár Mihály, Vízben oldott szerves ^{14}C kinyerése nedves oxidációs módszerrel AMS méréshez, Őszi Radiokémiai Napok 2021, Balatonszárszó, 2021. október 18-20. Előadás

Molnár Anita, Janovics Róbert, Veres Mihály, Molnár Mihály, Módszerfejlesztés a vízben oldott szerves ^{14}C mintaelőkészítésének AMS méréséhez, XLVI. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam, Zalakaros, 2021. szeptember 14-16. Előadás

Molnár Anita, Molnár Mihály, Veres Mihály, Czébely Andrea, Rinyu László, Rozmanitz Péter Jakab, Janovics Róbert, Egyszerű mintaelőkészítési módszer bemutatása vízminták teljes oldott széntartalmának radiokarbon meghatározására, 10. Környezetkémiai Szimpózium, 2022. szeptember 29-30, Zalakaros, Előadás

Molnár Anita, Molnár Mihály,Veres Mihály, Varga Tamás, Turza Péter és Janovics Róbert, Vízben oldott szerves ^{14}C módszerfejlesztése és alkalmazása egy radioaktív hulladéktároló talajvízfigyelő kútjaiban, 11. Környezetkémiai Szimpózium, 2023.09.28., Szeged, Előadás