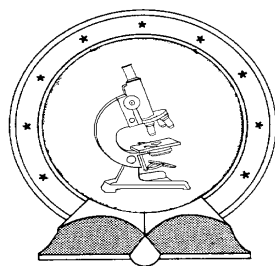


DE TTK



1949

**IZOTÓPANALITIKAI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE ÉS
ALKALMAZÁSA A LÉGKÖRI FOSSZILIS SZÉNSZENNYEZÉS
VIZSGÁLATÁRA**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Major István

Témavezető:
Dr. Molnár Mihály

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi Doktori Tanács
Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Debrecen, 2017.

Készült

a Debreceni Egyetem Fizikai Tudományok Doktori Iskolája
Fizikai módszerek interdiszciplináris kutatásokban programja keretében
a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetben.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori Tanács, Fizikai Tudományok Doktori Iskolája, 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, 20.....

Major István
jelölt

Tanúsítom, hogy Major István doktorjelölt 2010-2013 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, 20.....

Dr. Molnár Mihály
témavezető

IZOTÓPANALITIKAI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE ÉS ALKALMAZÁSA A LÉGKÖRI FOSSZILIS SZÉNSZENNYEZÉS VIZSGÁLATÁRA

Értekezés a doktori (PhD) fokozat megszerzése érdekében,
fizika tudományágban

Írta: Major István, okleveles környezetkutató (fizika szakirány)

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

Témavezető: Dr. Molnár Mihály

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Sailer Kornél
tagok:	Dr. Horváth Ákos
	Dr. Papp Zoltán

A doktori szigorlat időpontja: 2014. szeptember 10.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr.
tagok:	Dr.
	Dr.
	Dr.
	Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20... ..

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	2
2.1. A LÉGKÖRI SZÉN-DIOXID ÉS SZÉNTARTALMÚ AEROSZOL VIZSGÁLATÁNAK JELENTŐSÉGE.....	2
2.2. A LÉGKÖRI SZÉN-DIOXID BEMUTATÁSA	4
2.2.1. <i>A légköri szén-dioxid forrásai és a szén globális körforgása.....</i>	<i>4</i>
2.2.2. <i>A légköri szén-dioxid koncentráció meghatározására alkalmas módszerek</i>	<i>8</i>
2.2.3. <i>A légköri szén-dioxid megfigyelésére irányuló nemzetközi és hazai hálózatok..</i>	<i>10</i>
2.3. A LÉGKÖRI AEROSZOL BEMUTATÁSA	12
2.3.1. <i>A széntartalmú aeroszol és forrásai</i>	<i>13</i>
2.3.2. <i>Széntartalmú aeroszol vizsgálati és meghatározási módszerek.....</i>	<i>15</i>
2.4. A STABIL ÉS RADIOAKTÍV SZÉN IZOTÓPOK BEMUTATÁSA	18
2.4.1. <i>A radiokarbon és jelentősége a légkörkutatóban.....</i>	<i>18</i>
2.4.2. <i>A radiokarbon mérési módszerei és az eredmények megadása.....</i>	<i>22</i>
3. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	25
3.1. A DEBRECENI VÁROSI MINTAVÉTELI HELYSZÍN ÉS A HEGYHÁTSÁLI REFERENCIAÁLLOMÁS BEMUTATÁSA	25
3.2. A LÉGKÖRI FOSSZILIS TÖBBLET CO ₂ KONCENTRÁCIÓJÁNAK MEGHATÁROZÁSÁBAN ALKALMAZOTT MÓDSZEREK	27
3.2.1. <i>A légköri CO₂ mintavevő működése és a ¹⁴C mérés gázproporcionális számlálóval.....</i>	<i>31</i>
3.2.2. <i>A referenciaterülethez viszonyított fosszilis többlet CO₂ mennyiségi meghatározása</i>	<i>34</i>
3.3. A LÉGKÖRI AEROSZOL MODERN ÉS FOSSZILIS SZÉNTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSÁBAN ALKALMAZOTT MÓDSZEREK.....	37
3.3.1. <i>A légköri PM_{2,5} aeroszoliminták széntartalmának meghatározása EA-IRMS módszerrel.....</i>	<i>38</i>
3.3.2. <i>Aeroszoliminták előkészítési módszerének fejlesztése ¹⁴C méréshez.....</i>	<i>41</i>
3.3.3. <i>Grafit céltárgy előállítása a mintákból AMS ¹⁴C-os méréshez.....</i>	<i>43</i>
3.3.4. <i>Az összes szén modern és fosszilis frakciójának meghatározása aeroszolokban ¹⁴C módszerrel.....</i>	<i>45</i>

4. EREDMÉNYEK	48
4.1. A NAGYPONTOSSÁGÚ CO ₂ ANALIZÁTOR KALIBRÁLÁSA ÉS A KONCENTRÁCIÓ EREDMÉNYEK BIZONYTALANSÁGA.....	48
4.2. A LÉGKÖRI CO ₂ MINTÁZÁSI MÓDSZER REPRODUKÁLHATÓSÁGI TESZTJE.....	50
4.3. A LÉGKÖRI CO ₂ KONCENTRÁCIÓJÁNAK SZEZONÁLIS ALAKULÁSA A VÁROSI ÉS A REFERENCIA ÁLLOMÁSOKON	51
4.4. A LÉGKÖRI CO ₂ FAJLAGOS ¹⁴ C KONCENTRÁCIÓJÁNAK SZEZONÁLIS VÁLTOZÁSA A REFERENCIA ÉS VÁROSI ÁLLOMÁSOKON	56
4.5. A MAGYARORSZÁGI LÉGKÖRI FOSSZILIS TÖBBLET CO ₂ KONCENTRÁCIÓJÁNAK SZEZONÁLIS ALAKULÁSA A SZABAD TROPOSZFÉRIKUS HÁTTÉRHEZ KÉPEST	62
4.6. A DEBRECENI FOSSZILIS TÖBBLET CO ₂ KONCENTRÁCIÓ SZEZONÁLIS ALAKULÁSA A HEGYHÁTSÁLI REGIONÁLIS REFERENCIAÁLLOMÁSHOZ KÉPEST	67
4.7. AZ AEROSZOL ¹⁴ C AMS MÉRÉSHEZ KIDOLGOZOTT FELTÁRÁSI MÓDSZER TESZTJE.....	72
4.8. AZ EA-IRMS MÓDSZER VALIDÁLÁSÁRA HASZNÁLT ZÁRTCSÖVES, MANGÁN-OXIDOS SZÉNTARTALOM MÉRÉS KIHUZATALÁNAK TESZTJE	73
4.9. LÉGKÖRI PM _{2,5} FRAKCIÓJÚ AEROSZOLMINTÁK ÖSSZES SZÉN ÉS STABILIZOTÓP-ARÁNY EREDMÉNYEINEK ÖSSZEHOSONLÍTÁSA	77
4.10. AZ AEROSZOL SZÉNTARTALMÁNAK ALAKULÁSA A DEBRECENI VÁROSI LEVEGŐBEN 2010 ÉS 2014 KÖZÖTT	80
4.11. A DEBRECENI SZÉNTARTALMÚ AEROSZOL MODERN ÉS FOSSZILIS SZÉN TARTALMA ..	84
4.12. MODERN ÉS FOSSZILIS SZÉNTARTALMÚ AEROSZOL TÖMEGKONCENTRÁCIÓJÁNAK ALAKULÁSA DEBRECENBEN	89
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	91
6. SUMMARY	94
7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	97
8. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK	99
9. IRODALOMJEGYZÉK.....	103

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

- a.g.l. (above ground level) – felszín feletti magasság
a.s.l. (above sea level) – tengerszint feletti magasság
AMS (Accelerator Mass Spectrometry, Spectrometer) – gyorsítós tömegspektrometria, tömegspektrométer
ATOMKI – Atommagkutató Intézet
DEB-3m – a debreceni 3 m-es (a.g.l.) CO₂ mintavételi szint
EA (Elemental Analyser) – elemanalizátor
ÉK – éghajlati kényszer
EC (Elemental Carbon) – elemi szén
ETHZ (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich) – Zürichi Műszaki Egyetem
HEKAL – Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium
HHS-10m – a hegyhátsáli 10 m-es (a.g.l.) CO₂ mintavételi szint
HHS-115m – a hegyhátsáli 115 m-es (a.g.l.) CO₂ mintavételi szint
IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) – Éghajlatváltozási Kormányközi Testület
IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) – izotóparány mérő tömegspektrométer
JFJ-3450m – a jungfrau-joch-i 3450 m-es (a.s.l.) CO₂ mintavételi szint
MICADAS (Mini Radiocarbon Dating System) – a debreceni AMS készülék típusa
NIST (National Institute of Standard and Technology) – Nemzeti Műszaki és Szabványügyi Intézet (USA)
NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) – Nemzeti Óceán- és Légkörkutató Hivatal (USA)
OC (Organic Carbon) – szerves szén
OMSZ – Országos Meteorológiai Szolgálat (Magyarország)
PM_{2,5} és PM₁₀ – a 2,5 µm, illetve 10 µm alatti részecskék összessége
P(O)A (Primary (O)rganic Aerosol) – elsődleges (szerves) aeroszol
S(O)A (Secondary (O)rganic Aerosol) – másodlagos (szerves) aeroszol
STE (Stratosphere-Troposphere Exchange) – sztratoszféra-troposzféra anyag kicserélődési folyamatok
TC (Total Carbon) – összes szén
ÜHG (GHG: Greenhouse Gases) – üvegházhatású gázok
VOC (Volatile Organic Carbon) – illékony szerves vegyületek
VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) – szén stabilizotóp-arány referenciaanyag

1. BEVEZETÉS

A klímakutatások eredményei alapján a légkörben előforduló széntartalmú anyagok jelentős hatással vannak az éghajlat változására. A légköri szén-dioxid (CO₂) koncentrációjának növekedése egyre nagyobb tudományos, társadalmi és gazdasági figyelmet kap a globális éghajlatváltozásban betöltött szerepe miatt. A nagyvárosok környezetében időszakosan kialakuló, súlyos „szmoghelyzetek” kapcsán a légköri aeroszol koncentrációjára és kémiai összetételére irányuló vizsgálatok is egyre fontosabbak. A széntartalmú aeroszol részecskék olyan meghatározó szereplői a légkörnek, amelyek szintén befolyásolják az éghajlat alakulását, a levegő minőségét, valamint káros hatást fejtenek ki az emberek egészségére. Mivel az elmúlt évtizedekben az antropogén tevékenységek révén jelentősen megváltozott a szén-dioxid és a széntartalmú aeroszol légköri mennyisége, ezért az esetleges negatív hatások kezelése érdekében egyre több kutatás irányul a lehetséges források, köztük az emberi hozzájárulások mértékének minél pontosabb megismerésére.

A légköri CO₂ és finom frakciójú széntartalmú aeroszol eredetének vizsgálata nagyban segíti a lokális és regionális források felderítését, valamint a transzportfolyamatok megértését. A fosszilis és nem fosszilis (modern) eredetű hozzájárulások nagyságrendbeli kérdésének megválaszolásában a radiokarbon (¹⁴C), mint a szén kozmogén nyomjelzője, már évtizedek óta nagy segítséget nyújt. A ma már széles körben alkalmazott modellezési vizsgálatokkal kombinált, nyomjelzésen alapuló mérési módszerek nagy szerepet játszanak a légköri folyamatokról meglévő tudásunk pontosításában és kibővítésében. Együttes alkalmazásuk jelenleg is nélkülözhetetlen a kutatók, környezetvédelmi figyelőszervek és hatóságok számára a globális klímaváltozás és a lokális levegőminőség-romlás pontos okainak felderítésében, illetve lehetséges kezelésében.

Doktori munkámat a Magyar Tudományos Akadémia, Atommagkutató Intézet (MTA ATOMKI), Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratóriumában (HEKAL) készítettem Debrecenben, ahol a légköri CO₂ gáz és széntartalmú aeroszol eredetével kapcsolatos kutatásokat végeztem. A kutatói munkám céljai között szerepelt a légköri CO₂ valamint a PM_{2,5} frakciójú széntartalmú aeroszol ¹⁴C-os mintaelőkészítési és mérési módszereinek fejlesztése. Majd pedig a kapott eredmények alapján megbecsültem a légköri CO₂ és aeroszol fosszilis és modern eredetű frakcióinak hozzájárulásait, illetve vizsgáltam ezek rövid távú változását és hosszú távú trendjét.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A légköri szén-dioxid és széntartalmú aeroszol vizsgálatának jelentősége

A légköri kutatások újabb eredményei azt mutatják, hogy bolygónk éghajlata globális léptékben is átalakulóban van. Az éghajlat különböző léptékű megváltozásának minél pontosabb modellezéséhez elengedhetetlen fontosságú, hogy folyamatosan monitorozzuk az olyan összetevők légköri mennyiségét, amelyek befolyásolhatják a Föld energiaháztartását (IPCC AR5a, 2013). A légkör fő tömegét alkotó nitrogén és oxigén molekuláris tulajdonságaik révén alapvetően átjárható a beérkező és a kibocsátott elektromágneses sugárzás számára. Vannak azonban a légkörben olyan kis mennyiségben előforduló gázok, melyek a beérkező rövidhullámú sugárzást átengedik, viszont a földfelszín által kibocsátott infrasarkanak egy részét elnyelik. Az így elnyelt energiát ezek a gázok később ismét kisugározzák, de már iránytól függetlenül, így a visszajuttatott energia fontos szerepet játszik a felszínközeli hőmérséklet alakításában (Tyndall, 1861). Az ilyen hatású gázokat összefoglaló néven üvegházhatású gázoknak (ÜHG) nevezzük, melyek egyik legfontosabb légköri képviselője a CO₂ gáz (Arrhenius, 1896).

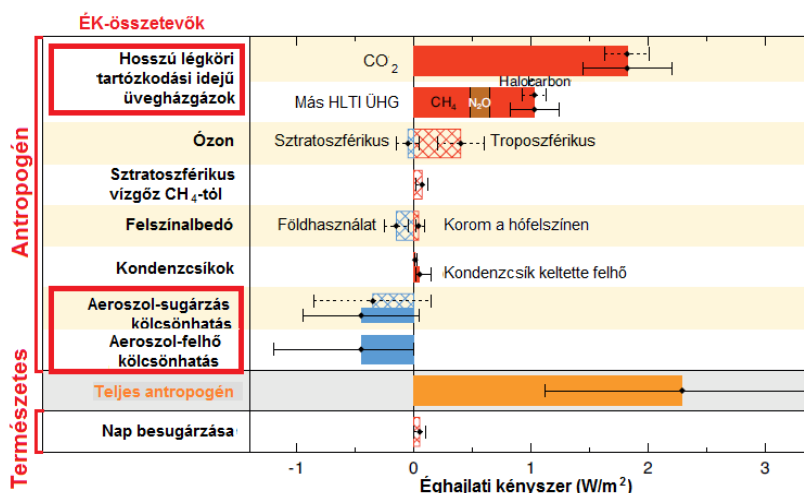
A levegőben a gáznemű összetevők mellett apró, finoman elosztatott folyékony és szilárd részecskék is találhatóak, amiket összefoglaló néven légköri aeroszoknak nevezünk. Az ionos összetevők (pl.: SO₄²⁻, NO₃⁻ és a NH₄⁺), a por, vagy a tengeri só mellett az aeroszol legfőbb alkotója a szerves anyagot (OM) és elemi szenet (EC, korom) is magában foglaló széntartalmú aeroszol (Mészáros, 1999). Ennek az összetett anyagnak az egyik legfontosabb hatása szintén az éghajlat befolyásolásában rejlik. Ugyanis míg a szervetlen alkotók és szerves anyag komponensek főként a hőmérséklet csökkentésében játszanak szerepet, addig a tökéletlen égési folyamatok eredményeként keletkező elemi szén, vagy más néven korom, az ÜHG-k mellett a felmelegedés egyik legfőbb okozója. A szerves anyagot korábban kizárólag a fényt szóró komponensek közé sorolták, de újabb kutatások igazolták a fényabszorpciós tulajdonságát is, létrehozva ezzel a „barna-szén (BrC)” elnevezésű anyagsoportot (Gelencsér, 2004).

Az éghajlatváltozás kapcsán, az 1988-ban alakult Éghajlatváltozási Kormányközi Testület (IPCC) kitűzött célja, hogy értékelje a természetes folyamatok és az emberi tevékenységek hatásait vizsgáló kutatási eredményeket. A Föld éghajlatát befolyásoló hatások összehasonlítása az éghajlati kényszerűk (ÉK)¹ alapján történik, ami nagyon változatos lehet (1. ábra). A 2013-ban megjelent

¹ Megmutatja, hogy egy hatás hogyan befolyásolja a felszínközeli légréteg energiaháztartását. Mértékegysége: W/m².

jelentésük szerint az iparosodott korszak teljes emberi eredetű éghajlati kényszere $+2,3 \pm 1,1 \text{ W/m}^2$ -rel egyenlő, ami az ÜHG-ok és aeroszol részecskék fokozódó hatása miatt 43 %-kal nagyobb a 2007-es összefoglaló jelentésben megadott értéknél. A jelentés szerint a hosszú légköri tartózkodási idejű üvegházhatású gázok (HLTI ÜHG) mennyiségének növekedése az éghajlati kényszer $+0,2 \pm 0,02 \text{ W/m}^2$ -es (8 %-os) növekedését okozta a 2005-2011 időszakban, aminek 80 %-áért a CO_2 -ot teszik felelősé.

A légköri aeroszol részben kompenzálja is az ÜHG-ok melegítő hatását. A légköri aeroszol közvetlen hatása $-0,35 \text{ W/m}^2$ -es értékű, míg a jég felszínére lerakódott korom $+0,04 \text{ W/m}^2$ értékkel járul hozzá az átlagos ÉK-hez. Az aeroszoltól származó teljes ÉK $-0,9 \pm 0,8 \text{ W/m}^2$, ami a 2007-es jelentéshez képest viszont kisebb érték, bár ennél az alkotónál legnagyobb a becslések bizonytalansága.



1. ábra: Az IPCC 2013-as összefoglaló jelentésében közölt, természetes és antropogén folyamatokból származó üvegházgázok és aeroszol részecskék okozta összesített éghajlati kényszer az 1750 és 2011 közötti időszakra (IPCC AR5a, 2013)

A légköri CO_2 gáz és aeroszol mennyiségének megváltozása befolyásolja a Föld energiaháztartását, így a légkör és az óceán energiaszállítását, aminek hatásaként a korábbiaknál magasabb éves szárazföldi középföldi hőmérséklet ($+0,85 \text{ °C}$ 1880 és 2012 között), a légnyomási övek átrendeződése, illetve a tengerszint megemelkedése jelentkezhet (IPCC AR5a, 2013).

Mivel a légköri CO_2 gáz és aeroszol igen jelentős, mégis eltérő szerepet játszik a klímaváltozás alakításában, ezért rendkívül fontos megtudnunk, hogy a természetes folyamatokon túl, az emberi kibocsátó tevékenység hogyan befolyásolja e fontos széntartalmú anyagok légköri mennyiségét.

2.2. A légköri szén-dioxid bemutatása

A légkörben a szén túlnyomó részt CO_2 , kisebb mennyiségben CH_4 , CO és más nyomgázok formájában van jelen. A Föld fejlődésének mintegy 4 milliárd évvel ezelőtti szakaszában a légköri CO_2 koncentrációja ezerszer akkora is lehetett (~ 40 %), mint a napjainkra jellemző érték (Owen et al., 1979). Később a kialakult bioszféra és a környezet kölcsönhatása határozta meg a légkört alkotó gázok mennyiségének időbeli alakulását, ezzel együtt a CO_2 légköri koncentrációját. A kambriumi (~540-485 millió éve) 7000 ppm²-es érték a devonig (~420-360 millió éve) fokozatosan 4000 ppm körülire, majd a karbon és perm (~360-250 millió éve) időszak alatt hirtelen 500 ppm-hez közeli értékre csökkent. A mezozoikumban (~250-65 millió éve) ismét 2000 ppm fölé nőtt, ahonnan fokozatosan a negyedidőszakra (2,5 millió éve kezdődött) jellemző 400 ppm-es érték alá csökkent (Berner et al., 2001). Az emberiség történetének elmúlt 800 000 évében a CO_2 koncentrációja 180 és 300 ppm között változott, amit a Grönland szigetén és a Déli-sarkvidéken vett jég fúrasmagok rétegeinek gázösszetétel vizsgálataiból állapítottak meg. A közelebbi múltra tekintve az elmúlt 7000 évben a CO_2 légköri koncentrációja lassú ütemben változott 260 és 280 ppm között (Lüthi et al., 2008). A modern kor legutóbbi 300 éve alatt a CO_2 légköri koncentrációja azonban 400 ppm körülire növekedett, amihez hasonló érték hét (egyed források szerint akár húsz) millió éve lehetett a Földön utoljára (Gelencsér, 2015; Fry, 2008).

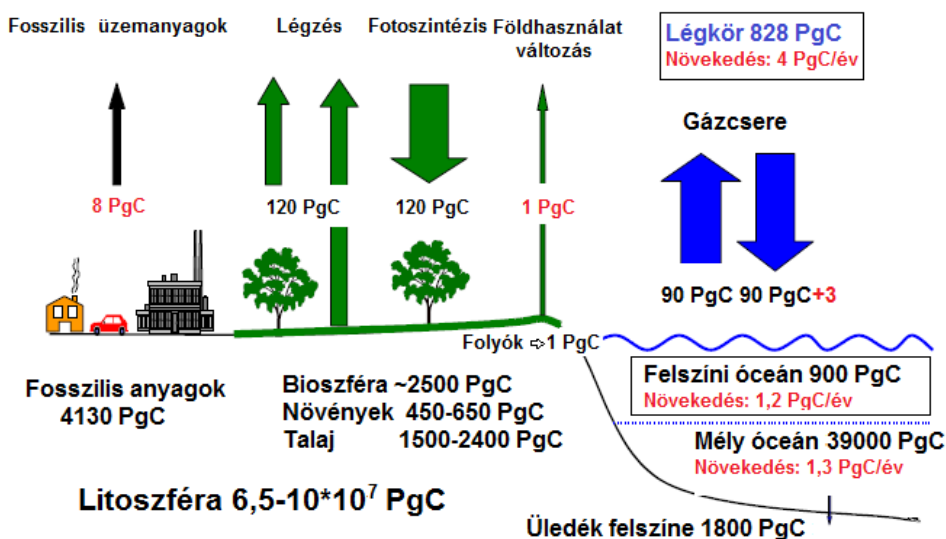
2.2.1. A légköri szén-dioxid forrásai és a szén globális körforgása

Az élet szempontjából a szén az egyik legfontosabb kémiai elem a Földön. Globális körforgása folyamatos az olyan geokémiai tározók, mint a légkör, az óceánok vagy a bioszféra között, aminek során hosszabb-rövidebb időt tölt el az adott közegre jellemző formában. A globális szén ciklus készletei közötti kicserélődési folyamat idejét figyelembe véve két típust különböztetünk meg. Míg a gyors típusba olyan néhány éves időtartamú folyamatok tartoznak, mint a légkör és a bioszféra, vagy a légkör és az óceánok felszíne közötti gázcsere, addig a kőzetek, vagy a mélytengeri üledékek millió éves folyamatai a lassú típusba sorolhatók. A két folyamat-típus közötti természetes szénfluxus relatíve kicsi, azonban a több millió éves fosszilis energiahordozók felszínre hozatala és felhasználása nagymennyiségű többlet szenet jutat át a lassú típusból a gyorsba, felborítva ezzel a globális szén ciklus egyensúlyát (Sundquist, 1986).

² Part per million: milliommód rész. A dolgozatban a molfrakció (koncentráció) esetében alkalmazott mértékegység.

A légköri CO₂ pillanatnyi koncentrációját és annak változását egy adott területen számos folyamat alakítja. A 2000 és 2011 közötti időszakban a CO₂ óceáni háttérterületen mért koncentráció-növekedése átlagosan 2 ppm/év körüli volt. A korszerű mérés technikai módszerek megjelenése óta ez a tapasztalt legmagasabb növekedési sebesség. A légkörben minden egyes ppm-nyi CO₂ koncentráció-növekedés hozzávetőleg 2,1 Pg³ többlet szénnek felel meg. Így a 2011-ben megfigyelt 390,5±0,1 ppm-nyi CO₂ koncentráció 828 Pg légköri szénent jelentett. A CO₂ légköri koncentrációja az általam vizsgált 2008 és 2014 közötti években már elérte a 400 ppm-et, mely növekedés lehetséges természetes, vagy antropogén okairól napjainkban is éles viták folynak (IPCC AR5b, 2013).

Természetes eredetű légköri CO₂ forrásnak tekinthető például az élőlények légzési folyamata, a biológiai maradványok bomlása, vagy a felszín alatti kőzetekben található kötött szén, ami vulkánkitörések alkalmával nagy mennyiségben kerül a légkörbe. Az óceánok tartalmazzák Földünk legnagyobb, a szén ciklusban is részt vevő szénkészletét, mely hozzávetőleg 4·10⁴ Pg szénnek felel meg (2. ábra). A légkörre vonatkozóan a tengerek felszíne a kicserélődési folyamatok révén forrásnak és nyelőnek is tekinthető egyben. A légkör és az óceánok felszíne közötti CO₂ kicserélődés mértéke évente eléri a 90 Pg-nyi szénent. (Janzen, 2004).



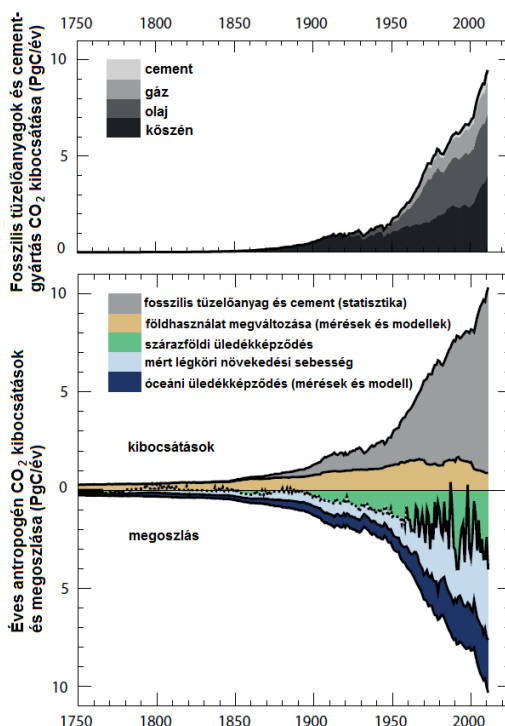
2. ábra: A globális szén és légköri CO₂-ciklus elvi sémája
(www.iup.uni-heidelberg.de)

³ Pg = petagramm = 10¹⁵ gramm

A bioszféra élő anyagában 450-650 Pg szén, míg a talaj felső egyméteres rétegében, elhalt szerves anyag és avar formájában becslések szerint 1500-2400 Pg szén tárolódik (Batjes et al., 1996). A szárazföldi vegetáció CO₂ felvétele képviseli a legnagyobb anyagáramot a szén körforgásban, melynek a számítások alapján vett globális összege 120±8 Pg szén/év körül lehet (Beer et al., 2010). Az északi félgömb mérsékelt égövi vegetációjának szén asszimilációja a légköri CO₂ koncentrációjában jól kivethető szezonális változást idéz elő. Míg tavasztól ősziig a fotoszintézis folyamata jelentősen csökkenti a légköri CO₂ mennyiségét a nappalok során, addig éjjel, illetve a vegetációs perióduson kívül inkább a forrás jelleg az uralkodó, ami jelentős légköri CO₂ koncentráció emelkedéssel járhat. A növények maradványai később bekerülnek a talajba, ahol a heterotróf mikrobiális lebontás, illetve az autotróf gyökérlégzés következtében a CO₂ felhalmozódik. E folyamatok nyomán a pórusokat kitöltő talajgáz CO₂ tartalma akár 6 % körüli is lehet. A talajlégzés (talaj respiráció) folyamata révén ez a CO₂ jelentős forrást képviselhet a légköri CO₂ koncentráció szezonális változásában. A talaj respiráció a talaj hőmérsékletétől és nedvességtartalmától függő folyamat, ezért a nyári nappalok során intenzívebb, míg éjjel gyengül a hatása, valamint a téli fagyok idején a gázkibocsátás akár meg is szűnhet (Nagy et al., 2007).

Az *emberi (antropogén) eredetű* forrásokat tekintve a CO₂ olyan folyamatok következtében jut a légkörbe, mint például a földhasználat megváltozása (főként az esőerdők kivágása), ami globális mértékben csökkentette a szárazföldi széntározók nagyságát. A földhasználat megváltozásából adódó CO₂ emissziót 180±80 Pg-nyi szénre becsülik az elmúlt 250 év alatt (Houghton et al., 2012). A másik nagy emberi CO₂ forrást az olyan fosszilis energiahordozók, mint a kőszén, a kőolaj, vagy a földgáz elégetése jelenti, valamint a cementgyártás. A fosszilis energiahordozók elégetése által az ipari forradalom kezdete és 2011 között hozzávetőlegesen 375 (±10 %) Pg szén, vagyis közel 180 ppm-nyi CO₂ került globálisan a légkörbe. Ez magában foglalja a cementgyártás 5-8 Pg-nyi hozzájárulását is (Rotty, 1983; Boden et al., 2011; Andres et al., 2012). Falkowski és munkatársai (2000) szerint a föld mélyén lévő fosszilis energiahordozókban összességében 4130 Pg szén lehet elraktározva (Falkowski et al., 2000). Ennek, és a 830 Pg-nyi légköri szénnek (2011) az aránya 5 körül van, tehát közel hatszorosára növekedne a légköri CO₂ koncentrációja, ha az elnyelési folyamatok hiányában a teljes fosszilis készletet elégetnénk (Sainfeld és Pandis, 2006). Az antropogén kibocsátást követően a CO₂ szétoszlik a légkör, az óceánok, a szárazföldi vegetáció és talaj között (3. ábra). Az ipari forradalom kezdete óta kibocsátott 555±85 Pg-nyi emberi eredetű szénnek (földhasználat változás+fosszilis energiahordozók elégetése) csupán körülbelül a fele maradt a légkörben, a fennmaradó rész elnyelődött/kicserélődött az említett

környezeti szférákban (Boden et al., 2011). Modellszámítások alapján a világ óceánjai már 155 ± 30 Pg, míg a vegetáció és talaj tározók 160 ± 90 Pg-nyi emberi eredetű szénatartalmat halmoztak fel magukban az 1750-es évekkel kezdődően (Khatiwala et al., 2009).



3. ábra: Az éves fosszilis eredetű CO₂ kibocsátás az ipari forradalom óta, valamint ennek megoszlása a levegő, óceáni és szárazföldi tározók között (IPCC AR5b, 2013)

Felismerve a klímaváltozásban betöltött szerepét, a világ országai a CO₂ koncentráció légköri növekedését az antropogén kibocsátások csökkentésével kívánják mérsékelni. Az 1997-ben elfogadott Kiotói Jegyzőkönyv aláírásával az országok vállalták, hogy a 2008–2012-es időszakra átlagosan 5,2%-kal csökkentik az ÜHG-ok kibocsátását az 1990-es bázisévhez képest. Az egyes országok esetében vannak eltérések, így az Európai Unió eredeti tizenöt tagállama 8%-os csökkentést vállalt, míg az USA alá sem írta a jegyzőkönyvet (UNFCCC, 1997). Az Európai Unió CO₂ Kibocsátási Jelentésének 2013-as adatai mégis azt mutatják, hogy a fosszilis tüzelőanyagok égetéséből és az egyéb ipari tevékenységből (cementgyártás és kohászat) származó globális CO₂ emisszió 2%-kal magasabb a 2012-es értéknél. A növekedésben főként a fejlődő országok fokozódó fosszilis energia felhasználása játszik szerepet (TIGCE, 2014).

Magyarország a jegyzőkönyv deklarációjával 6%-os csökkentést vállalt az 1985-1987-es bázisévek átlagához viszonyítva, amit sikeresen teljesített. Az OMSZ által végzett számítások szerint a 2012-es kibocsátás 1985-höz viszonyítva 46 %-kal volt alacsonyabb, aminek elsődleges oka a rendszerváltás utáni gazdasági átalakulás volt. A legnagyobb csökkenés az iparban (-63 %), a mezőgazdaságban (-53 %) és az energiaszektorban (-44 %) következett be, a hulladékszektor kibocsátása viszont növekedett (+21 %). Az energiaszektor 2012-ben az üvegházhatású gázok 73 %-ának kibocsátásáért volt felelős, aminek 94 %-át a fosszilis tüzelőanyagok elégetéséből származó CO₂ adta (NIR, 2014).

2.2.2. A légköri szén-dioxid koncentráció meghatározására alkalmas módszerek

Miután a 19. század közepére nyilvánvalóvá vált a CO₂ légköri jelentősége, több helyen is megpróbálkoztak a koncentrációjának mérésével. Az 1930-as években megfigyelt légköri koncentráció kismértékű növekedése a mérések pontatlansága és alacsony reprezentativitása miatt nem volt meggyőző (Callendar, 1938). Charles David Keeling amerikai kutató 1956-ban dolgozta ki azt a nagy pontosságú infravörös spektroszkópiai módszert, amivel egyértelműen bebizonyították, hogy a légköri CO₂ koncentrációja folyamatosan emelkedik (Keeling et al., 1960; Haszpra, 2005a). A levegőben lévő CO₂ mennyiségének kvantitatív meghatározására a következőkben bemutatott eljárások alkalmasak.

A *nedves kémiai módszer* lényege, hogy a CO₂-ot tartalmazó levegőmintát tömény nátrium-, vagy bárium-hidroxid mérőoldaton vezetik át, miközben mérik az átáramlott levegő térfogatát. A főleg maradt nátrium-, vagy bárium-hidroxidot fenolftalein indikátor mellett, oxálsavval titrálják. Nagy bizonytalansága miatt manapság koncentráció meghatározásra nem használják, de a mintázási mód például a ¹⁴C vizsgálatok esetében még most is elterjedt.

A ma már koncentrációmérésekhez kevésbé használt, kvázi-folyamatos in situ mérésekre és palackos gázminták vizsgálatára alkalmas *gázkromatográfiás módszer* (GC) lényege, hogy a levegőminta komponenseit a gázkromatográf kolonnáján elválasztják egymástól, majd a metánná redukált CO₂ mennyiségét lángionizációs detektor (FID) segítségével mérik. A detektortípus nagy előnye, hogy nem igényli egyedi kalibráció felvételét minden egyes komponensre. (Burger, 1999). A GC technika alkalmazásának hátránya, hogy egyetlen minta analízise több percig is eltart, ezért lassabb, mint a másodperces felbontású infravörös alapú mérés technika.

A Keeling féle *infravörös spektroszkópia (IR)* fizikai alapját az anyag-sugárzás kölcsönhatás adja, ahol a CO₂ gáz sugárzás elnyelését követően az energia a molekulák mozgási energiáját növeli, ami által a gáz hőmérséklete

megemelkedik (Keeling et al., 1960). A beérkező fény abszorpciós kölcsönhatása során fellépő intenzitáscsökkenést a Lambert-Beer törvény írja le:

$$A = \varepsilon lc \quad (1)$$

$$I = I_0 10^{-A} = I_0 10^{-\varepsilon lc} \quad (2)$$

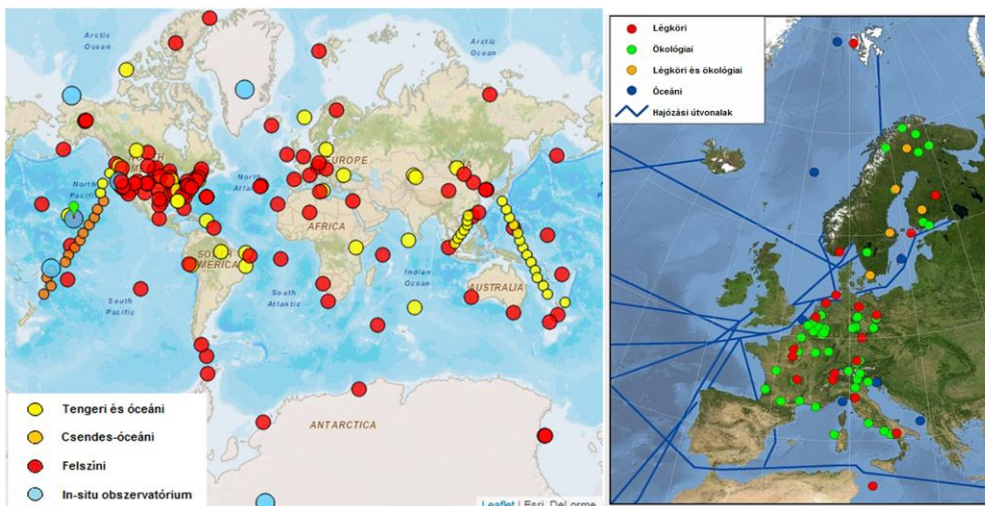
ahol I_0 a forrás által kibocsátott fény, az I pedig a mintán áthaladt, detektorban elnyelt fény intenzitásai. Az A az abszorbancia, az ε a moláris kioltási együttható, az l az úthossz, a c pedig a koncentráció. Saját méréseim szempontjából ez a legfontosabb mérési módszer, ugyanis a debreceni nagypontosságú CO_2 koncentráció mérések is ilyen technikával történtek. A saját analizátorunk felépítését az Anyagok és módszerek fejezetben részletesen is tárgyalom.

Az utóbbi években az *üregrezonátoros lecsengési spektroszkópia (CRDS)* gyorsan terjedő technika, ami lézeraabszorpciós alapelveket követve képes például a légköri CO_2 , CH_4 , H_2O egyidejű mérésére. A módszer az érzékenységi gondokat a lézerefény úthosszának kilométeresre növelésével küszöböli ki, ami lehetővé teszi a ppb vagy ppt⁴ koncentrációjú gázok elemzését is. A módszer során először adott hullámhosszúságú lézerefényt bocsátanak egy tükrökkel körbevett kamrába. Működése közben a fényforrás körbe tükröződő lézerefénnyel tölti meg a kamrát. Az egyik, kissé áteresztő tükrönél egy fotodióda monitorozza a megszökő kis fényimpulzust az idő függvényében. Mikor a fotodióda elér egy küszöbjelet, a folyamatos besugárzást hirtelen megszüntetik. A kamrában már bent lévő fény folytatja a tükrök közötti útját, de mivel a tükrözési határfok nem 100 %-os, így a fény intenzitása az idővel exponenciálisan csökken. Ez a csökkenés a lecsengési fázis, amit a detektorral valós időben mérnek és a lecsengéshez szükséges időt a tükrök reflexiója alapján számolják. Ha a kamrába valamilyen, a lézerefényt abszorbeáló anyagot is helyeznek, akkor egy további fényintenzitást csökkentő folyamat is megjelenik. Ez meggyorsítja a lecsengési folyamatot az üres kamra esetében mérthez képest. A kiértékelés során a két lecsengési időt hasonlítják össze. A módszer előnye a nagy érzékenység, és mivel a lecsengés sebessége nem függ a gerjesztő lézerefény intenzitásától, ezért nem igényel stabil fényforrást. Előnye még, hogy nem igényel gyakori kalibrációt. (Crosson, 2008).

⁴ ppb: part per billion és ppt: part per trillion

2.2.3. A léggöri szén-dioxid megfigyelésére irányuló nemzetközi és hazai hálózatok

Az amerikai Nemzeti Óceán- és Léggörkutató Hivatalon (NOAA) belül a Globális Üvegházhatású Gáz Referencia Hálózat (Global Greenhouse Gas Reference Network) vizsgálja folyamatosan a CO₂ és más ÜHG-ok léggöri koncentrációjának alakulását földi, repülőgépes, ballonos, illetve hajós kivitelezésű kutatási projektekben (4. ábra). Az 1967-es megalakulása óta a hálózathoz számos kutatóintézet csatlakozott, ezzel növelve a mérőállomások számát. E hálózat tagja a magyarországi Hegyhátsálon található állomás is, melynek léggörkémiai és izotópanalitikai adatai szintén elérhetők a szervezet honlapján (www.esrl.noaa.gov). A NOAA a gyűjtött eredményeket felhasználva olyan számítógépes programokat dolgozott ki, mint például a Kooperatív Léggöri Adat Integrációs Projekt (Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Globalview-CO₂), ami a léggöri adatok időbeli töredezettségét és hiányát hivatott kezelni, illetve a léggöri modellezéshez nyújt hatalmas segítséget.



4. ábra: A globális szintű NOAA, és az európai ICOS szervezetek léggöri alkotókat monitorozó földi, repülőgépes, ballonos, illetve hajós mintavételi helyszínei (www.esrl.noaa.gov)

A földi állomások mellett nagy szerep jut az olyan Föld körül keringő műholdak adatainak, mint a japán üzemeltetésű GOSAT, vagy az amerikai OCO-2. Ezek a műholdak nehezen megközelíthető helyekről, nagy időfelbontással képesek adatokat szolgáltatni, melyek a 2-, illetve 3-dimenziós CO₂ eloszlás térképek

megalkotásához szükségesek (Basu et al., 2013; Frankenberg et al., 2015). Az ilyen műholdak adatait használják fel az olyan, fosszilis CO₂ koncentráció eloszlást is ábrázolni képes számítógépes megjelenítő programok, mint például az amerikai Fossil Fuel Data Assimilation System (FFDAS; hpcg.purdue.edu, Asefi-Najafabady et al., 2014), vagy az európai fejlesztésű CARBONES (www.carbones.eu). A fosszilis kibocsátást megjelenítő szoftverek estében is szükség lenne olyan megbízható fosszilis CO₂ koncentráció adatokra, amelyek esetleg a validálásban hasznosíthatóak.

Az Európai Unión belül az Integrált Szén Megfigyelési Hálózat (Integrated Carbon Observation System – ICOS) egy olyan kutatási infrastruktúra hálózat, ami a szén biogeokémiai ciklusával és az ÜHG-ok koncentrációival kapcsolatban nyújt nagy pontosságú tudományos adatokat (4. ábra). A hálózat alapjait nyolc európai ország fektette le, és segítségével közel 100 db légköri mérőállomás nagy pontosságú ÜHG adatai válnak szabadon hozzáférhetővé. Az ICOS rendszer célja az európai üvegházgáz-mérleg pontosítása, a források és nyelők helyének/hozamának meghatározása, illetve a folyamatok jobb megértése az éghajlatmodellezés érdekében. A hálózat adatait a nemzetek légköri, ökológiai, kombinált légköri-ökológiai és tengeri állomásai szolgáltatják (www.icos-ri.eu).

Magyarországon az Országos Meteorológiai Szolgálat egy Siemens ULTRAMAT 3 típusú infravörös analizátorral a *K-pusztá* mérőállomáson (N 46°58' E 19°33', 125 m a.s.l., Kiskunság) kezdte meg a CO₂ koncentráció adatok gyűjtését 1981-ben. Az állomás helye azonban nem igazán felelt meg a kor CO₂ mérőhelyekkel szemben támasztott követelményeinek. Bár K-pusztá közvetlen antropogén szennyezéstől mentesnek tekinthető, de egy sűrűn lakott, erősen iparosított kontinens közepén, alacsony tengerszint feletti magasságban helyezkedik el. További probléma volt, hogy az állomást körülvevő vegetáció a légköri CO₂ koncentrációban erős napi és évszakos változást gerjesztett. A légköri CO₂ méréseket 1999 júniusában állították le K-pusztán. Ezzel párhuzamosan a NOAA GMD hálózat segítségével 1993-ban kezdődhetett meg egy új, magas-mérőtornyos mérőhely kialakítása az Antenna Hungária Rt. Hegyhátsálon található adótornyán (N 46°57', E 16°39', 248 m a.s.l., Vas megye) (Haszpra et al., 1995). Az 1994 és 1999 között K-pusztán és Hegyhátsálon, azonos magasságban (10 m) végzett párhuzamos mérések azt mutatták, hogy a két állomás koradélután mért CO₂ adatai között az eltérés elhanyagolható, a korreláció erős (Haszpra, 2007). A koradélután mért légköri CO₂ koncentráció trendjének vizsgálata szempontjából a hegyhátsáli és a k-pusztai mérések összevonhatók, így ma már egy több, mint 35 éves folyamatos adatsoron követhetjük nyomon a légköri CO₂ koncentráció változását Magyarországon.

2.3. A légköri aeroszol bemutatása

Kémiai összetételét tekintve a légköri aeroszol részecskéket főként szervetlen, ionos vegyületek (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , stb.), széntartalmú anyagok (szerves anyagok, elemi szén) és ásványi anyagok (például sivatagi por, tengeri só) alkotják. Az aeroszol részecskéket csoportosíthatjuk méretük, összetételük, alakjuk (szilárd fázis esetén), keletkezési mechanizmusuk, vagy forrásaik alapján. Ha az aeroszol részecskéket forrásaik szerint kategorizáljuk, akkor lehetnek természetes, valamint antropogén eredetűek. Megkülönböztethetjük őket aszerint, hogy elsődlegesen vagy másodlagos módon kerültek a légkörbe. Míg az elsődleges részecskék (Primary Aerosol - PA) közvetlenül a kibocsátótól származnak, addig a másodlagos részecskék (Secondary Aerosol - SA) a levegőbe bocsátott gázfázisú elő-vegyületek nukleációs és akkumulációs folyamatai során képződnek. A részecskék méretének kifejezésére általában az aerodinamikai átmérőt használjuk (d_a)⁵. A légköri részecskék aerodinamikai átmérője néhány nanométertől akár 100 mikrométerig is terjedhet, ami alapján különböző mérettartományokba sorolhatók. A dolgozatomban használt nevezéktan szerint a durva méretfrakcióba a 10 és 2,5 μm közötti ($\text{PM}_{10-2,5}$), a finom méretfrakcióba a 2,5 μm -nél kisebb ($\text{PM}_{2,5}$) aerodinamikai átmérőjű részecskék tartoznak (Mészáros, 1999). A gyűjtött aeroszolminta tömege és a mintázott légmennyiség ismeretében kiszámolható a tömegkoncentráció, aminek a dolgozatban használt mértékegysége a $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Hatásait tekintve a légköri aeroszol befolyásolja a földi éghajlatot, a környezet (levegő) minőségét, valamint káros hatást fejt ki az emberek egészségére (Künzli et al., 2000; Ramanathan et al., 2007). A Földre érkező napsugárzás légköri elnyelődése és szóródása a magasabb rétegekben érvényesülő fűtő hatás nyomán megváltoztatja a hőmérséklet függőleges eloszlását, ami befolyásolja levegő vertikális keveredését, illetve a víz körforgását is (Andreae et al., 2005). Mivel a részecskék kondenzációs magvakként is szerepelhetnek, így az aeroszol számos légköri vegyület geokémiai körforgására is hatással van a csapadékképződés révén. A légköri aeroszol részecskék mennyiségének és összetételének vizsgálata rendkívül fontos az élőlényekre, azon belül az emberi egészségre gyakorolt hatása miatt is.

Felismerve a különböző méretfrakciójú és összetételű aeroszolok hatását az egyes országok kormányai levegőtisztasági szabályozásokban határozták meg a PM_{10} (10 μm alatti), illetve a $\text{PM}_{2,5}$ méretű aeroszolokra vonatkozó egészségügyi, tájékoztatási és riasztási határértékeket. Az Európai Unióban belül a PM_{10} -re

⁵ Annak a vízzel azonos sűrűségű, gömb alakú részecskének az átmérőjét jelenti, amelynek levegőbeli aerodinamikai viselkedése megegyezik a tényleges részecske viselkedésével (Hinds, 1999).

vonatkozó 24 órás egészségügyi határérték $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mely érték nem léphető túl harmincöt napnál többször egy évben. Magyarországon a 2015-ös évtől a $\text{PM}_{2,5}$ -re vonatkozó egészségügyi határértéket $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -ben határozták meg (VM rendelet, 2011).

2.3.1. A széntartalmú aeroszol és forrásai

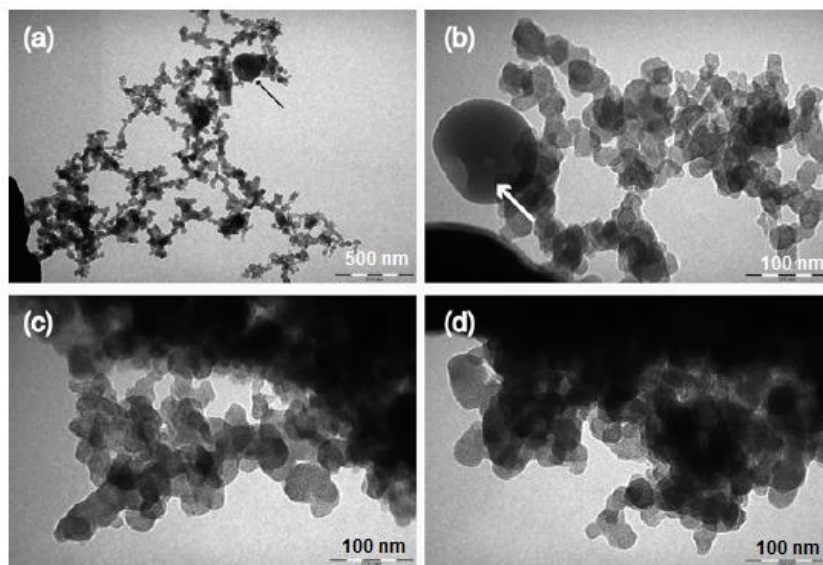
Az összefoglaló néven széntartalmú aeroszoknak nevezett többkomponensű anyag a teljes légköri aeroszol jelentős részeként fontos szerepet tölt be a légkör különböző folyamatainak alakításában. Bár a széntartalmú részecskék bizonyos jellemzői már évtizedek óta ismertek, intenzív és komplex vizsgálatuk csupán az 1990-es években kezdődött meg (Gelencsér, 2004). Az egyes vegyületeket egyenként vizsgáló „bottom-up” vizsgálati módszerek, vagyis alulról felfelé megközelítés esetében (amikor az egyes részecsketípusok tanulmányozásából próbálnak az összességre következtetni) az összetevők nagy száma és bonyolultsága miatt még mindig hiányos a tudásunk. A fordított módszertannal dolgozó „top-down”, vagyis fentről lefelé megközelítést alkalmazva (amikor a légköri mérésekből következtetnek a források, komponensek szerepére) viszont már számos tanulmány megjelent (Gelencsér, 2004; Seinfeld és Pandis, 2006; Szidat et al., 2009; Sun et al., 2012).

Általánosságban elmondható, hogy a légköri széntartalmú aeroszol kétfajta frakcióból tevődik össze. Ezek a több ezer komplex vegyületet magába foglaló, szerves anyagoktól származó szerves szén frakció (organic carbon, OC), illetve a nagy fényelnyelő és ellenálló képességű, grafit jellegű elemi szén frakció (elemental carbon, EC). A szerves és elemi szén összege adja meg az általam is vizsgált összes szén mennyiségét (total carbon, TC) (Kriváncsy et al., 2001; Chow és Watson, 2002). Az összes szén kémiai összetételre vonatkozóan nehéz egyértelmű meghatározást adni, ugyanis számos olyan anyag alkotja, melyek a bonyolult elválasztás miatt csak nehezen azonosíthatók, ráadásul ezek OC, vagy EC frakcióba történő besorolása is módszerfüggő (Schmid et al., 2001; Novakov et al., 2005). A „barna-szén” (brown carbon, BrC) például olyan szerves anyagot jelöl, aminek van fényelnyelése, tehát technikailag a két csoport között foglal helyet (Lack et al., 2014).

A légköri szubmikronos részecskék jelentős részét (20-90%) *szerves aeroszol* alkotja (Murphy et al., 2006). Forrásait tekintve a szerves aeroszol lehet elsődleges vagy másodlagos eredetű. A korábbi szemlélettel ellentétben az elsődleges szerves aeroszol fogalma ma már a szerves, vagy korom részecskére közvetlenül rakódott szerves anyagot, illetve a szerves magra rakódott szerves anyagot is magában

foglalja. Ezeket vegyes aeroszol részecskéknek nevezzük és az elsődleges, illetve másodlagos szerves aeroszolok közötti átmenetnek tekinthetők. A szerves aeroszol frakcióba sorolhatók például az olyan durva méretfrakciójú biológiai részecskék, mint a pollenek, növényi maradványok, spórák, mikroorganizmusok. Másodlagos szerves aeroszol az eredetileg gáznemű halmazállapotban kibocsátott, például illékony szerves vegyületek (volatile organic compound - VOC) fotokémiai reakciói során képződő, alacsony gőznyomású vegyületek nukleációja és kondenzációja következtében jön létre. A növényzet által kibocsátott VOC-ok közül a monoterpének, a szekviterpének és ezek származékai, valamint az izoprén szolgálnak jelentős mennyiségű másodlagos aeroszol forrásul (Guenther et al., 1995, Claeys et al., 2004; Poupkou et al., 2010).

A grafit jellegű szén termikus módszerekkel mérve *elemi szénnek* (elemental carbon, EC) hívják a nagyfokú hőálló képessége miatt, míg optikai vizsgálatok esetén „fekete-szénnek”, vagy koromnak (black carbon, BC) nevezik, mivel jelentős fényelnyeléssel rendelkezik a látható tartományban (5. ábra).



5. ábra: Aeroszolimta transzmissziós elektronmikroszkóppal készített képei. Az (a) és (b) képek száraz, a (c) és (d) képek nedves részecskéket ábrázol. A nyíl a koromhoz kapcsolódott szerves részecskét mutatja (Cucchiella et al., 2009)

Forrásait tekintve főként elsődleges módon a biomassza és a fosszilis tüzelőanyagok tökéletlen égése során keletkezik és kerül a levegőbe. Anyaga szerint lehet teljesen elemi szén, de bizonyos esetekben tömegének akár 50%-át is kitehetik a szerves anyagok. A végső és legstabilabb formája a grafit, ami a C-C atomokat

összekötő σ -kötéseken felül π -kötéseket is tartalmaz. A π -kötések rezonanciája teszi az elemi szenet elektromosan vezetővé és jó fényelnyelővé, amin a legtöbb meghatározási módja alapszik, és az üvegházhatású tulajdonságában is fontos szerepet tölt be (Gelencsér, 2004). Az EC részecskék átlagos méretét diesel korom vizsgálatával 20-50 nm-esnek állapították meg, de ettől jóval nagyobb, akár a 1-4 μm -es tartományt is elérheti. Ezt olyan tényezők befolyásolják, mint a tüzelőanyag típusa, az égési folyamat körülményei, vagy hőmérséklete (Cachier, 1998).

Az aeroszol részecskék modellezett emissziós adatait vizsgálva nagyon változatos képet kapunk a különböző alkotók forrásairól és a kibocsátások mértékéről. Korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy az 1990-es évek végén az elsődleges széntartalmú aeroszol források közül a biomassza égetés a teljes kibocsátás 1/3 részéért volt felelős, a természetes szavannák, vagy esőerdők összes szénkibocsátása csupán ezután következett (Andreae és Merlet, 2001). Mindhárom esetben a szerves anyag kibocsátás dominált az elemi szénnel szemben. Az óceánok összes természetes aeroszol kibocsátása egyes modellek szerint még mindig több százszorosa az antropogén forrásnak (Gantt et al., 2011). Ha a biológiai eredetű elsődleges szerves aeroszolókat nézzük, akkor a gombák spóra kibocsátását valamint a baktériumoktól származó globális emissziót Gg szén /év nagyságrendűre (Burrows et al., 2009), míg a légköri másodlagos szerves aeroszol, mint az izoprén, vagy terpének kibocsátását Tg szén/év nagyságrendűre becsülik (Arneeth et al., 2008). Az antropogén források kibocsátásait általában „bottom-up” közelítés alapján határozzák meg. Elmondható, hogy az 1980-as évek óta a korom kibocsátási sebessége kismértékben növekedett. A 80-90-es években tapasztalt nagy becslésbeli eltérések a 2000-es évek után 20 % körülire csökkentek, és maga a kibocsátás néhány Tg/év értékűnek adódott. Ebben az esetben is Kína jelenti a legfőbb kibocsátó országot az intenzív gazdasági tevékenysége következtében. (Granier et al., 2011).

2.3.2. Széntartalmú aeroszol vizsgálati és meghatározási módszerek

Az elmúlt évtizedekben számos módszert fejlesztettek ki a légköri széntartalmú aeroszol koncentrációjának valós idejű, illetve szűrőre gyűjtött, off-line jellegű mérésére. A szerves és elemi szén szétválasztása, valamint mennyiségi meghatározása különböző optikai (ide sorolható az akusztikai is), és termikus tulajdonságaik alapján történik, ám az eredmények a két frakció közötti finom átmenet miatt nagy bizonytalansággal terheltek. Ez a bizonytalanság az EC esetében nagyobb hangsúlyt kap, mivel csak kis részét adja az összes széntartalomnak. A

saját vizsgálataim szempontjából meghatározó termikus módszerek mellett, az alábbiakban bemutatom néhány további módszer elméleti alapját is.

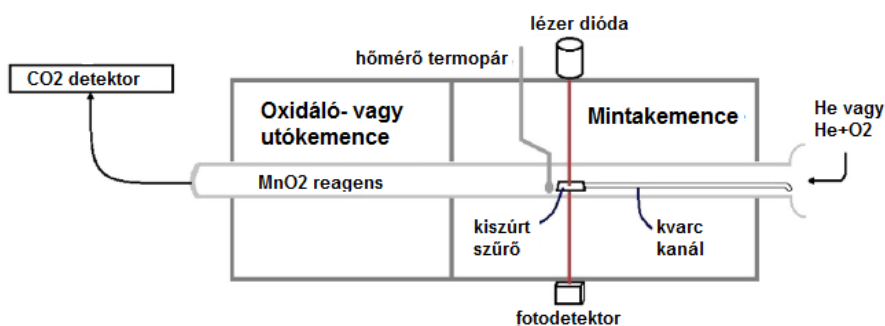
A grafit jellegű szén optikai módszereken alapuló meghatározása során az ún. fekete-szén, vagy korom mennyiségéről kapunk tájékoztatást. A *füstárnyék módszer*, az *aethalométer*, a *korom részecske abszorpciós fotométer (PSAP)*, az *integráló-lemez módszer*, vagy az *integráló-gömb módszer* alapja, hogy a szűrőn átszívott levegőből kiüledő BC részecskék megváltoztatják a mintán áthaladó, vagy visszavert fény intenzitását. Ezekkel a mérésekkel, megfelelő kalibráció mellett a BC mennyiségi meghatározása is elvégezhető (Gelencsér, 2004)

A *fotoakusztikus spektrometria* módszer a részecskék fényabszorpcióját in situ képes mérni, ezáltal a szűrőre gyűjtésből származó bizonytalanság elhanyagolható. A módszer lényege, hogy a mintakamrába juttatott aeroszol elnyeli az intenzitás-modulált forrásból származó elektromágneses sugárzást, majd a rezgésbe hozott részecskék hanghullámokat bocsátanak ki. A detektor szerepét mikrofon tölti be. Különlegessége hogy a műszer kalibrációját gázzal lehet elvégezni (Arnott et al., 2003, Ajtai et al., 2010).

A *Raman-spektroszkópia* egy rugalmatlan szóráson alapuló módszer, ami alkalmas a minta összetételének és szerkezetének a vizsgálatára (Sze et al., 2001). A módszer során monokróm lézerefényt fókuszálnak az aeroszolmintára és előállítják annak Raman-spektrumát. Ez adja a Raman-mintázatot, ami az aeroszolt alkotó vegyületek molekuláris ujjlenyomataként fogható fel. Roncsolásmentes, érzékeny és vegyület specifikus módszer, ami nem igényel bonyolult minta előkészítést.

A termikus elven alapuló módszerek során a szerves és az elemi szén mennyiségéről kapunk tájékoztatást. Korábban elterjedten alkalmazták a *koulometriás*, vagyis a két hőmérsékleten történő égetéses módszert. A kísérletek azt mutatták, hogy a módszer első, alacsonyabb égetési hőmérsékletén (400 °C körül) az OC akár 5-20 %-a is elszenesedhet, ami a második, magasabb hőmérsékletű (800 °C körül) égetésnél jelentős EC túlbecslést jelentett (Cachier et al., 1989, Lavanchy et al., 1999). A *termikus mangán oxidáció (TMO)* során a minta oxidálásához mangán-oxid (MnO₂) oxidálószeret használnak. A mintát először 525 °C-ra, majd 850 °C-ra fűtik fel. Teljes mértékben termikus elven alapuló elválasztási módszer, amit a grafit vizsgálatára fejlesztettek ki, ezért a küszöbhőmérséklet alatti frakciót szerves szénnek tekintik (Fung, 1990). A magas hőmérsékletű technikák közé sorolható a *környezeti szénrészecske figyelő (ambient carbon particulate monitor, ACPM)* berendezés is. Ez a kereskedelmi forgalomban kapható műszer kvázi-folyamatos módon képes mérni a környező levegő széntartalmú összetevőinek a koncentrációját. Legnagyobb hátránya, hogy a 0,1 µm alatti részecskék nem mintázhatók az alkalmazott impaktor miatt (Matsumoto et al., 2003).

Napjainkban a *thermo-optikai módszerek* a szerves és elemi frakció mennyiségi meghatározásának legelterjedtebb módja. Két alfaját különböztetik meg attól függően, hogy az EC és OC elválasztására a visszavert, vagy a szűrőn átjutó lézertényt használják. A transzmissziós thermo-optikai (TOT) technikát egyre gyakrabban alkalmazzák a reflexiós thermo-optikai (TOR) módszerrel szemben. Mindkét esetben a mintát először 350 °C-ra fűtik fel hélium atmoszférán. A 950 °C-os MnO₂ utókemencében minden elpárolgott széntartalmú vegyület teljes oxidációja megtörténik CO₂-dá, amit leggyakrabban metánná redukálnak és FID detektorral mérnek, vagy speciális esetekben közvetlenül a CO₂-ot IR detektorral mérik (6. ábra). A kemence héliumos átöblítése után a hőmérsékletet fokozatosan 600 °C-ra növelik, majd ismét lecsökkentik az EC mérések előtt. Az EC mérésre a hőmérsékletet először 400 °C-ra, majd fokozatosan 800 °C körülire emelik, de ez már He-O₂ atmoszférán történik. A mérések során a hélium-neon (He-Ne) lézerténynek kvarcszűrőn való transzmisszióját folyamatosan monitorozzák.



6. ábra: A Sunset Lab gyártó asztali thermo-optikai OCEC analízátorában működő kemence sematikus rajza (Ammerlaan et al., 2015)

Ezt a módszert alkalmazzák a széles körben elterjedt kvázi-folyamatos OCEC műszerekben is. A TOT típust pontosabbnak tartják, mivel a széntartalmú anyagok felszínről való eltűnését követően a szűrő anyagában még maradhatnak el nem égett, pirolizált szénalkotók, aminek a detektálására a TOR típus nem alkalmas (Huntzicker et al., 1982; Chow et al., 1993; Birch et al., 1996).

2.4. A stabil és radioaktív szén izotópok bemutatása

A klímamodellek bizonytalansága alapvetően függ attól, hogy mennyire megbízható előrejelzések adhatók az üvegházgázok, illetve a széntartalmú aeroszol légköri koncentrációjának alakulásáról. A fosszilis CO₂ kibocsátás mértékét hagyományosan a „bottom-up” megközelítés szerint, az egyes területek tüzelő- és üzemanyag felhasználási jelentései alapján határozzák meg. További meghatározási lehetőség a „top-down” megközelítés, amikor a szennyezőforrás helyét és a kibocsátás mértékét légköri mérések segítségével becsülik meg. A tapasztalatok alapján a bottom-up közelítések akár 50%-kal is nagyobb CO₂ kibocsátást mutathatnak, mint a top-down közelítések (Marland et al., 2009). A Kiotói Jegyzőkönyvet követő Párizsi Megállapodás esetében viszont fontos lenne, hogy a célul kitűzött csökkenést ne takarja el a becslések hibája. A két megközelítés együttes, kiegészítő jellegű alkalmazásával a kibocsátási számítások tovább pontosíthatók, amiben nagy segítséget nyújt a radiokarbon (¹⁴C), a szén 14-es tömegszámú, radioaktív izotópjának bevonása (Levin et al., 2003).

2.4.1. A radiokarbon és jelentősége a légkörkutatásban

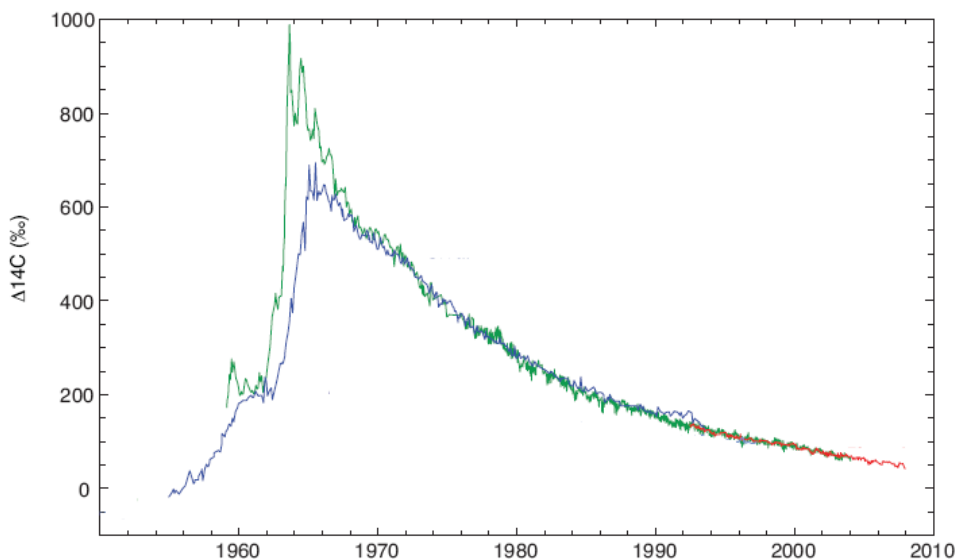
A széntartalmú vegyületek geokémiai ciklusainak megértéséhez a ¹⁴C-os vizsgálatok mára alapvető jelentőségűek lettek, ugyanis ez a kozmogén eredetű radioaktív izotóp a modern szén természetes nyomjelzője (Levin et al., 2000). A primer kozmikus sugárzás a Föld sztratoszférájában jelentős mennyiségben hoz létre szabad neutronokat. A neutronok hatására a szén 14-es tömegszámú izotópja a légkörben nitrogénből keletkezik a ¹⁴N(n,p)¹⁴C magreakció végmagjaként. A keletkezett ¹⁴C β-bomlással (E_{max}=160 keV), 5700±30 év felezési idővel⁶ ¹⁴N-é bomlik (NNDC, 2017). Az eddigi számítások szerint átlagosan 2-2,5 ¹⁴C atom keletkezik másodpercenként a légkör felületének egy négyzetcentiméterére vonatkoztatva. Mivel a kozmikus sugárzás intenzitása hosszú időskálán közel állandónak tekinthető, valamint a Föld korához képest a ¹⁴C felezési ideje csekély, így mennyisége egyensúlyi állapotban van. A leggyakoribb, stabil 12-es tömegszámú szénre vonatkoztatva a természetes egyensúlyi izotóparány értéke ¹⁴C/¹²C=1,1·10⁻¹². Az akkumulálódott ¹⁴C mennyisége ~5·10⁷ g-mal egyenlő, ami kicserélődési folyamatok révén a hidro-, bio-, illetve az atmoszféra között rendre 94,3 %, 3,8 %, illetve 1,9 %-os arányban oszlik meg (Hertelendi, 1990).

⁶ a felezési idő (T_{1/2}) megadja, hogy egy zárt rendszerben lévő radioaktív atommagok száma mennyi idő alatt csökken a felére a radioaktív bomlás következtében.

A ^{14}C a légkörben gyorsan szén-dioxiddá ($^{14}\text{CO}_2$) oxidálódik, ezáltal folyamatosan „nyomjelzi” azt. A $^{14}\text{CO}_2$ lekerülése a troposzférába az ún. sztratoszféra-troposzféra kicserélődési (STE) folyamatok során valósul meg. Ez az anyagtranszport szezonálisan inkább a téli, kora tavaszi időszakokra jellemző az Atlanti-, és a Csendes-óceán északi közép-szélességeinél (É 30°-70°), illetve ellentétes periódussal az ázsiai magashegységek közelében megy végbe. A lassú lekeveredési folyamat következtében hozzávetőlegesen három hónapba telik, míg a sztartoszférikus levegő a felszín közelébe jut (Skerlak et al., 2014). Ennek, valamint a felszín közeli légköri folyamatoknak köszönhetően az északi féltekén a ^{14}C fajlagos koncentrációjának ($\Delta^{14}\text{C}$ egységben kifejezve) jól kivehető szezonális változása van, míg a déli féltekén a mérések bizonytalansága ezt eltakarja. A szezonális amplitúdója északtól dél felé csökken. A légköri ^{14}C koncentráció tavasszal minimum értéket mutat az STE folyamatok beindulásáig, aztán a késő nyári időszakban maximum tapasztalható (Levin et al., 2011; Graven et al., 2012). A felszín közelében a $^{14}\text{CO}_2$ a nem radioaktív CO_2 molekulához hasonlóan fotoszintézissel épül be a növények szervezetébe. Az élőlények szénére jellemző biológiai felezési idő⁷ csupán néhány év, amely csekélynek számít a ^{14}C felezési idejéhez képest, ennél fogva a szárazföldi élőlények 1 g szénére vonatkoztatott fajlagos ^{14}C koncentrációja közel állandó, a légkörivel azonos érték (Hertelendi, 1990).

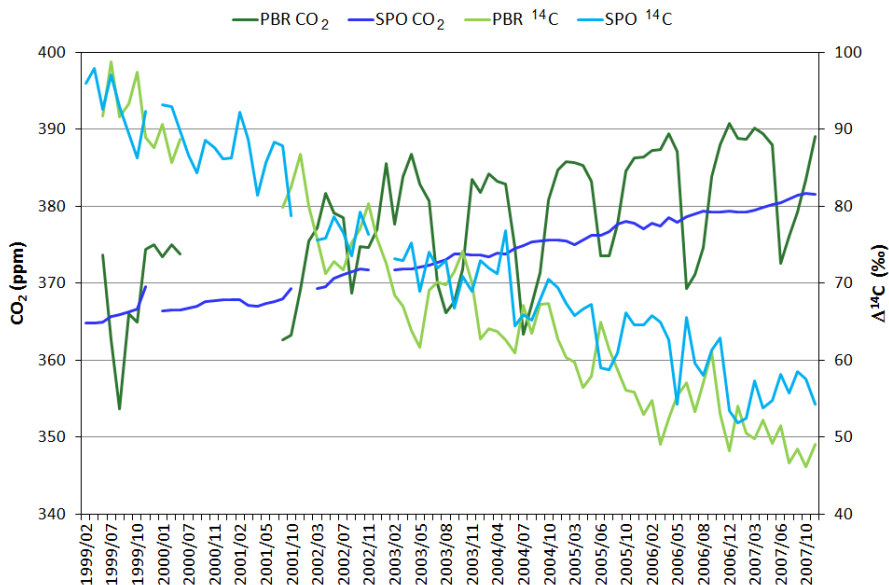
A ^{14}C természetes légköri keletkezése mellett az *antropogén forrást* olyan folyamatok képviselik, mint a nukleáris létesítmények ^{14}C kibocsátása, vagy az 1950-60-as években végzett légköri atombomba kísérletek. Az akkor végrehajtott tesztek során szabaddá váló neutronok mind a légkörben, mind a talajban radioaktív izotópokat termeltek, és a robbantások elhelyezkedése miatt az északi félteke ^{14}C mennyiségét növelték meg nagyobb mértékben (7. ábra). Az aszimmetrikus növekedés több évig fennmaradó légköri ^{14}C gradiens kialakulásához vezetett az északi és déli félteke között, amit főként az Antarktisz körüli tengerek ^{14}C elnyelési folyamatai tovább fokoztak. 1963-ban az USA és a Szovjetunió is aláírta a Részleges Atomsorompó Egyezményt, mellyel a légköri atomkísérletek jelentős mértékben csökkentek. A tiltás után a 70-es évek alatt a ^{14}C légköri mennyisége közel exponenciálisan csökkent az óceánok és a szárazföldi vegetáció szénfelvételének köszönhetően.

⁷ Az időtartam, ami alatt az élőlényt alkotó szerves vegyületek fele kicserélődik.



7. ábra: Az 1950-60-as években végzett atombomba kísérletek hatására megnövekedett légköri $\Delta^{14}\text{C}$ érték. Zöld: Vermunt, Ausztria; kék: Wellington, Új-Zéland; piros: La Jolla, USA (Guilderson et al., 2012)

Levin és munkatársai (2010) modellezett adatai szerint a déli, Antarktisz körüli tengerek intenzív ^{14}C -felvétele a 80-as években még 20 ‰/évvel csökkentette a légköri ^{14}C mennyiségét, de ez napjainkra már 5 ‰/évre csökkent. Az északi félgömbön a növények szén asszimilációja volt a két félgömb közötti gradienst csökkentő tényező, de a 80-as években ez is már a bomba-csúctól származó, újra kibocsátott ^{14}C forrásává vált (Levin et al., 2010). Mivel a déli tengerek nyelési folyamatai csökkentek, valamint az északi félteke biológiai és mesterséges eredetű forrásai elhanyagolhatók, ezért időközben a befolyásoló tényezőkről alkotott kép is megváltozott. Számos kutató szerint a légköri ^{14}C fajlagos koncentrációjának utóbbi évtizedekben tapasztalt szezonális változását a fosszilis CO_2 kibocsátás (az ún. Suess-effektus révén) jelentősen befolyásolja. Hans Suess 1953-ban egy 19. század végén kivágott fa évgyűrűinek vizsgálata közben fedezte fel a róla elnevezett Suess-effektust, ami tulajdonképpen a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ arány globális méretű csökkenését jelenti a légköri szén-dioxidban. Feltételezése szerint a faanyagban megfigyelhető ^{14}C hígulásának az oka a levegőbe bocsátott fosszilis eredetű, ^{14}C -mentes többlet CO_2 , ami a globális CO_2 koncentráció jelentős növekedéséhez is vezetett (8. ábra) (Suess et al., 1955; Manning et al., 1990; Levin et al., 2007; Levin et al., 2010).

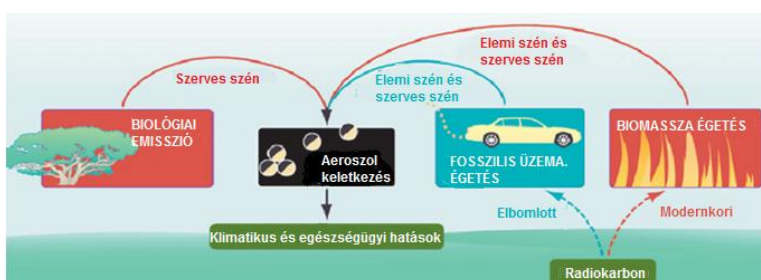


8. ábra: A légköri CO₂ növekedése és abban a fajlagos ¹⁴C koncentráció csökkenése egy északi és egy déli mintavételi állomáson 1999 és 2008 között (PBR: Point Barrow, Alaszka; SPO: Déli-sark) (Gravel et al., 2012 alapján)

Az eddigi leghosszabb, 1954 óta folyamatos légköri ¹⁴CO₂ adatsorral az új-zélandi Wellington rendelkezik (Rafter és Fergusson, 1957; Graven, 2008). Az olyan nagy pontosságú CO₂ megfigyelő állomásokon, mint az 1957-ben Hawaii-in alapított Mauna Loa (~3400 m a.s.l.), vagy a déli-sarki állomásokon (2840 m a.s.l.) csak az 1990-es években kezdődtek izotópanalitikai vizsgálatok. Európában a német légköri ¹⁴CO₂ figyelő hálózat hat helyszínen (Westerland, Waldhof, Deuselbach, Brotjackriegel, Schauinsland és Heidelberg) kezdte meg működését 1972-ben. A Heidelbergi Egyetemen később létrehozták a Heidelbergi ¹⁴CO₂ Megfigyelési Hálózatot, amely kilenc helyszínen, globális léptékben figyeli a két félgömb légköri ¹⁴CO₂ változását. A dolgozatban is szereplő, európai szabad troposzférikus háttérnek is tekinthető svájci Jungfraujoch (N 46°33', E 7°59', 3450 m a.s.l.) állomáson 1986 óta folyamatosan gyűjtenek kéthetes levegő mintákat ¹⁴C vizsgálatokra (Levin et al., 2010). Az állomás eredményeit számos, fosszilis CO₂ kutatással foglalkozó publikáció használja szabad troposzférikus, kontinentális referenciaként, bár feltételezhető, hogy jó vertikális keveredés mellett a felszíni fosszilis források itt is hatással vannak az állomás ¹⁴C adataira (Levin et al., 1995; Levin et al., 2007; van der Laan et al., 2010).

Az elmúlt évtizedekben a széntartalmú aeroszol esetében is számos nyomjelzőt próbáltak ki a különböző forrásai beazonosítására (pl. levoglükozán), ám

ezek alkalmazhatóságát sokszor korlátozza a kémiai reaktivitásuk, vagy a légköri életidejük. A fosszilis és modern források, illetve a kémiai alkotórészek nagy száma szintén jelentős bizonytalansággal terhelve az ilyen kutatásokat (Szidat et al., 2006). A ^{14}C viszont ebben az esetben is megfelelő nyomjelzőnek bizonyul. Alkalmazásának alapja, hogy a fosszilis energiahordozók idős földtörténeti koruknál fogva nem tartalmazzak ^{14}C -t, míg a jelenkori tüzelőanyagok fajlagos ^{14}C koncentrációja megegyezik a légköri, illetve biológiai eredetű CO_2 -éval (0,226 Bq/g C fajlagos aktivitás⁸).



9. ábra: A ^{14}C mérések lehetővé teszik a szerves és elemi szénfrakciók fosszilis és modern eredetű forrásainak beazonosítását (Szidat et al., 2009)

Így a fajlagos ^{14}C koncentráció mérése egyértelmű megkülönböztetést tesz lehetővé a modern biomassza égetés és a biológiai hozzájárulás, valamint a fosszilis források között (9. ábra). A módszert számos kutatásban alkalmazták sikeresen, és segítségével az aeroszol összes széntartalmának, illetve al-frakcióinak pontosabb forrásbeazonosítása vált lehetővé (Clayton et al., 1955; Currie et al., 1989; 2000; Szidat et al., 2004, 2009).

2.4.2. A radiokarbon mérési módszerei és az eredmények megadása

Az első radiokarbonos mérést Willard F. Libby, a ^{14}C -os kormeghatározási módszer felfedezőjének csoportjában végezték az 1940-es évek végén (Libby, 1946). Abban az időben a fajlagos ^{14}C koncentráció meghatározása még aktivitásmérésen alapult, ami a gyorsító tömegspektrometria (AMS) megjelenésével gyökeresen megváltozott. Ugyanis az AMS-el már nem a minta radiokativitását, hanem közvetlenül a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, vagy $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ izotóparányt mérik. Ennek köszönhetően a grammnyi minták többnapos mérési ideje helyett most már

⁸ A fajlagos aktivitás koncentráció megadja, hogy egységnyi idő alatt egységnyi tömegben hány radioaktív bomlás történt. Mértékegysége: Bq/kg.

milligrammnyi mennyiségek tízperces méréseiről beszélhetünk, ami óriási távlatokat nyitott a ^{14}C -alapú régészeti, orvosi és környezeti kutatásokban. A korábban elfogadott egyezményes egységek átültetése miatt viszont ebben az esetben is találkozunk aktivitásmérésen alapuló menyiségekkel.

A bomlásszámlálásos mérésnél a minta, illetve a standardként és háttérként használt anyagok fajlagos aktivitáskoncentrációja (rendre A_S , A_{stand} és A_b) a legalapvetőbb információ. Ideális esetben a standard és háttérminta ugyanazon a folyamaton megy keresztül, mint a valódi minta, ami biztosítja a korrekt normalizálást és háttérlevonást. A ^{14}C mérések standardjaként a NIST (National Institute of Standard and Technology) által gyártott és hitelesített ^{14}C -tartalommal rendelkező oxálsavat használják (SRM 4990C). A laboratóriumok vagy közvetlenül az NIST oxálsav standardra vonatkoztatva adják meg az eredményeiket, vagy egy olyan másodlagos standardra, amelyet NIST standarddal hitelesítettek.

A ^{14}C -os mérési eredmények kiértékelésénél és megadásánál fontos a szén stabilizotóp-arány ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) eltolódás, vagyis a frakcionáció ($\delta^{13}\text{C}$) mértéke, amit egy nemzetközi standarhoz (pl.: Vienna Pee Dee Belemnite, VPDB) viszonyítva, ezrelék egységben szoktak megadni. Az izotópfractionáció azt jelenti, hogy a kiindulási anyag izotóparánya a különböző fizikai, kémiai, vagy biológiai folyamatok miatt eltérő lesz a végtermékekben. Az izotópfractionáció a minta előkészítése és mérése során is fellép(het), ezért meghatározása segít egy-egy fejlesztés alatt álló izotópanalitikai módszer stabilitásának monitorozásában is. Az izotóparány változatlanúsága a folyamat(ok) stabil, jól reprodukálható és teljes végbemenetelét jelzi. A minta, referenciaszinthez viszonyított stabilizotóp-arányát a következő képlet alapján számoljuk:

$$\delta(\text{‰}) = 1000 \frac{R_{\text{minta}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \quad (3)$$

ahol az R_{minta} és R_{standard} rendre a mintára és standardra kapott, azonos körülmények között mért $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparányok. A ^{14}C frakcionálódását a $\delta^{13}\text{C}$ frakcionálódás kétszereseként veszik figyelembe. A NIST oxálsav standardon mért $\delta^{13}\text{C}$ értékét az aktivitás mérésénél korrekcióba kell venni ($A_{\text{Ox}} \rightarrow A_{\text{ON}}$).

A ^{14}C folyamatos bomlása és a nukleáris fegyverkísérletek hatásainak kiküszöbölése miatt a mért eredményeket az 1950-es évre vonatkoztatva szokás megadni, így azok összehasonlíthatók lesznek egymással. Bár az oxálsav ^{14}C aktivitása időben változik, a fent megadott nemzetközi standard aktivitás változatlan. Ameddig a mintát és a standardot ugyanabban az évben mérik, nincs szükség külön korrekcióra (Stuiver és Pollach, 1977).

Ha a tetszőleges időpontban mért A_{Ox} standard $\delta^{13}C = -19\%$ -re normalizált értékét megszorozzuk 0,95-el, megkapjuk az A_{ON} mennyiséget:

$$A_{ON} = 0,95A_{Ox} \left(1 - \frac{2(19 + \delta^{13}C)}{1000} \right) \quad (4)$$

Az A_{ON} -ból az 1950-re vonatkozó légköri fajlagos ^{14}C koncentrációt, vagyis az abszolút nemzetközi standard aktivitását (0,226 Bq/g C) pedig a következőképpen kapjuk:

$$A_{abs} = A_{ON} e^{\lambda(y-1950)} \quad (5)$$

ahol a λ a ^{14}C bomlási állandója, az y pedig a mérés éve. Az így számolt A_{abs} megfelel az északi félgömbön 1890-ben, a légkörrel egyensúlyban keletkezett faévgyűrű, mint biológiai referencia anyag fajlagos ^{14}C koncentrációjának az 1950-ben vett értékének.

A minta esetében, függetlenül annak eredetétől a $\delta^{13}C$ értékét megállapodás szerint -25% -re normalizálják a VPDB standardhoz viszonyítva, annak érdekében, hogy az izotópfractionáció által okozott ^{14}C izotóparány-változást korrekcióba vegyék. A stabilizotóp-fractionációra normalizált minta aktivitása ($A_S \rightarrow A_{SN}$):

$$A_{SN} = A_S \left(1 - \frac{2(25 + \delta^{13}C)}{1000} \right) \quad (6)$$

A légköri CO_2 minták fajlagos ^{14}C koncentrációjának vizsgálatokor, csak a stabilizotóp-fractionációra kell normálnunk, a mért értéket nem kell visszakorrigálnunk az 1950-es évre. A mennyiség, amit ebben az esetben megadunk, a $\Delta^{14}C$, ami a ^{14}C fajlagos koncentrációját jelenti a mérés évében a CO_2 -ban az abszolút standardhoz viszonyítva, és a következőképpen számoljuk ki:

$$\Delta^{14}C = \left(\frac{A_{SN}}{A_{abs}} - 1 \right) 1000\% \quad (7)$$

Gyakran használt mértékegység a modern szén százalék (pMC, percent Modern Carbon), ami az A_{Ox} normalizált aktivitását (A_{ON}) 100%-nak tekinti, így a modern és fosszilis források hozzájárulását % egységben kapjuk meg:

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

Dolgozatomban a légköri aeroszolok ^{14}C eredményeinek kifejezésénél ezt a mennyiséget használom (Stuiver és Pollach, 1977).

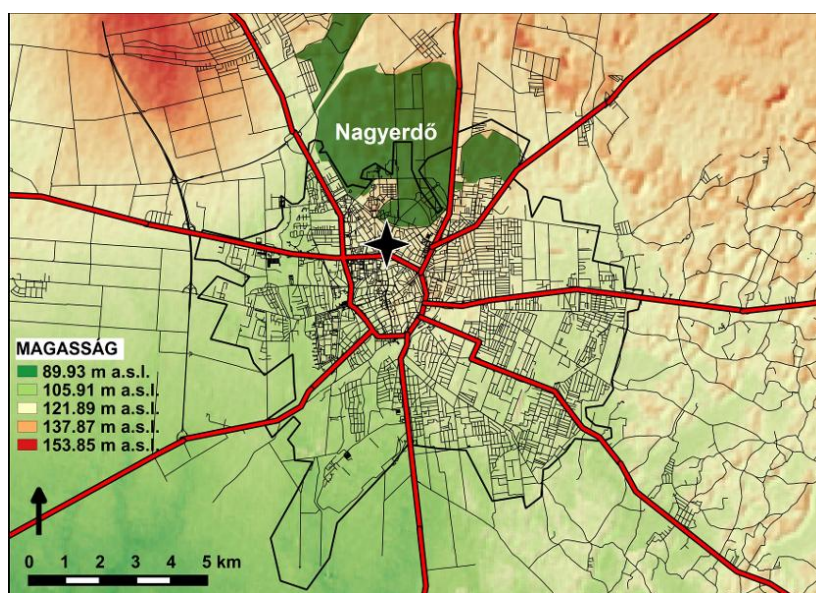
3. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Ebben a fejezetben a légköri CO₂ és széntartalmú aeroszol mintavételi helyszínek bemutatása mellett részletesen tárgyalom a minták gyűjtési, feldolgozási és mérési technikáit, illetve a közben elvégzett módszertani fejlesztéseket és tesztek. Kitérek továbbá a mérési eredmények kiértékelési módszerének ismertetésére is.

3.1. A debreceni városi mintavételi helyszín és a hegyhátsági referenciaállomás bemutatása

Debrecen Magyarország második legnépesebb városa, az ország keleti részén az Észak-alföldi régió regionális központja. A város egy kiterjedt mezőgazdasági térség centrumában helyezkedik el, jelentős nehézipari forrás nem található a közvetlen környezetében. A levegőtisztasággal kapcsolatban Debrecen és környéke összességében mérsékelt szennyezett térségnek tekinthető, azonban a város központi részein és a forgalmas főútvonalak mentén növekvő gyakorisággal kialakulhatnak magas szennyezőanyag koncentrációk. (DKP, 2009).

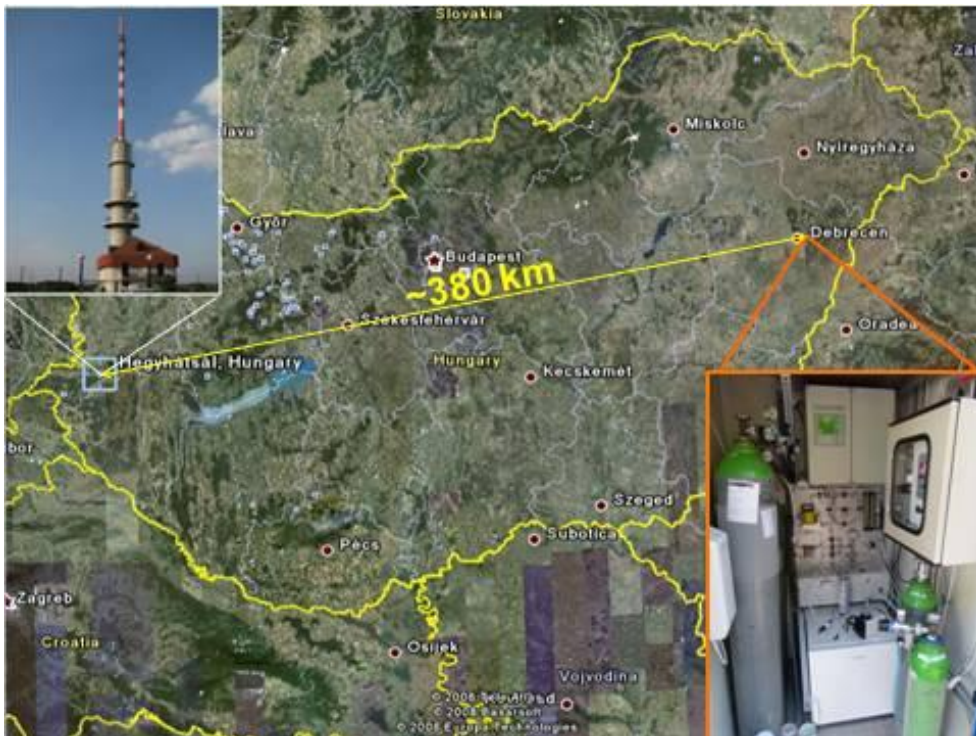
A kutatás során elvégzett ¹⁴C vizsgálatokhoz a város egyik társasházi lakóövezetében, az MTA ATOMKI területén gyűjtöttük a légköri CO₂ és PM_{2,5} frakciójú aeroszolimintákat (10. ábra).



10. ábra: A légköri CO₂ és PM_{2,5} aeroszol mintavételi helyszín az ATOMKI területén Debrecenben (csillaggal jelölve)

A légköri CO₂ mérésekhez hazai referenciaterületként szolgáló Hegyhátsál Vas megyében, az Alpok lábánál található kistelepülés. A településtől körülbelül 1 km-re, dél-keleti irányban található az Antenna Hungária Zrt. tulajdonában lévő, 117 m magas TV átjátszó torony (N 46°57', E16°39', 248 m a.s.l.), ahol két darab ¹⁴C mintavevőt telepítettünk a 10 m-es és 115 m-es magassági szintek (HHS-10m és HHS-115m) folyamatos mintázására (11. ábra). A ¹⁴C mintavevő berendezés részletes leírása a 3.2.1. fejezetben található.

A NOAA segítségével megvalósított mérőállomáson a lokális CO₂ koncentráció profil, a hőmérséklet és légnedvesség mérések 1994 szeptemberében kezdődtek el négy magassági szinten (10 m, 48 m, 82 m, 115 m). Ezek 1997 áprilisában függőleges irányú CO₂ fluxus mérésekkel bővültek tovább. A CO₂ koncentrációméréseket 2007 óta egy Li-Cor Inc. model LI-7000 típusú IR analizátorral végzik ±0,1 ppm-es mérési bizonytalanság mellett. Az itt alkalmazott analizátor referenciacelláján folyamatosan egy 370-380 ppm CO₂ koncentrációjú referenciagáz áramlik (Messer Hungarogáz). Az analizátor kalibrálását négy darab, a 370-440 ppm-es tartományba eső CO₂ standard gázzal végzik, amit az amerikai NOAA kifejezetten erre a célra készít.



11. ábra: A debreceni felszíni és a hegyhátsáli magastornyos mintavevő állomások

A torony környezetében főként mezőgazdaságilag hasznosított területek (kukorica és takarmánynövény), valamint erdőfoltok találhatók. A vegetáció típusok megoszlása a térségben: 53% szántó, 35% erdős terület, 6% legelő és 6% egyéb terület (szőlős kert, települések). A torony körüli területek nagyrészt mezőgazdasági művelés alatt állnak, az ipari tevékenység hatása elhanyagolható. A helyi utak mentesek a nagy forgalomtól, viszont a 76-os számú főút csupán 400 m-re halad el a torony mellett (Haszpra et al., 2005).

A kutatás szemléletes bemutatása érdekében az általam vizsgált időszak magyarországi CO₂ koncentráció és ¹⁴C eredményeit összevettem az Ingeborg Levintől (Heidelbergi Egyetem) származó jungfrauoch-i szabad troposzférikus háttérállomás (JFJ-3450 m) ugyanezen időszakra vonatkozó adataival. Az állomás (N 46°33', E 7°59', 3450 m a.s.l., Svájci Alpok) a Heidelbergi Környezetfizikai Intézet által fenntartott megfigyelő hálózat része, ahol 1986 óta végeznek kéthetes ¹⁴CO₂ mintavételt izotópanalitikai vizsgálatokra. Folyamatos, nagy pontosságú légköri CO₂ méréseket 2004 vége óta végeznek az állomáson egy S710 UNOR típusú infravörös CO₂ analizátorral. A mérések bizonytalansága ebben az esetben is ±0,1 ppm.

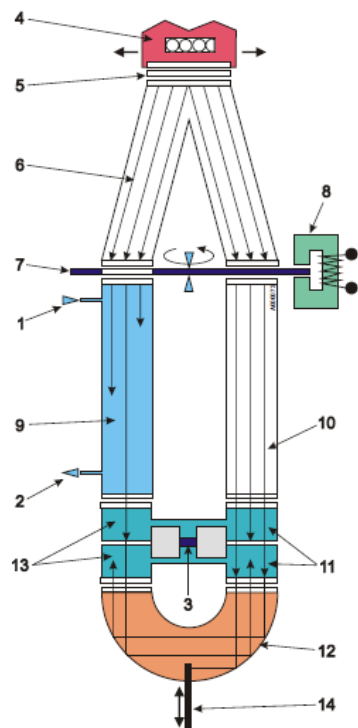
3.2. A légköri fosszilis többlet CO₂ koncentrációjának meghatározásában alkalmazott módszerek

A fosszilis eredetű többlet CO₂ mennyiségének számításához a célterületen is mérni kell a levegő CO₂ koncentrációját, ezért egy nagy pontosságú légköri CO₂ mérőállomást építettünk fel Debrecenben, a hegyhátsáli rendszerhez hasonló összeállításban (OTKA támogatás, F69029 számú projekt). A mérőállomást az ATOMKI területén helyeztük el úgy, hogy 3 m-es (DEB-3m) magassági szintről vegye folyamatosan a levegőmintát.

A mérőállomás alaplészere egy Siemens gyártmányú ULTRAMAT 6F típusú két mérőcellás IR analizátor, mely speciálisan a levegő CO₂ koncentrációjának mérésére lett beállítva. Az analizátor legfontosabb részei az infravörös fényforrás, a mintacellák, az optikai szűrő és a detektor (12. ábra). A forrás fényét két nyalábra osztják szét úgy, hogy az egyiket a minta, a másikat a referenciacella felé irányítják. A detektor két, tiszta CO₂ gázt tartalmazó cellából áll, melyeket egy mikroáramlás-mérő választ el. A detektor egyik cellája a minta felől kapja a koncentrációval arányosan csökkentett intenzitású infra sugárzást (IR), míg a másik cella az elnyelés nélküli referencia oldal felől.

12. ábra: IR CO₂ analizátor sematikus rajza (ULTRAMAT 6F; Siemens, 2006)

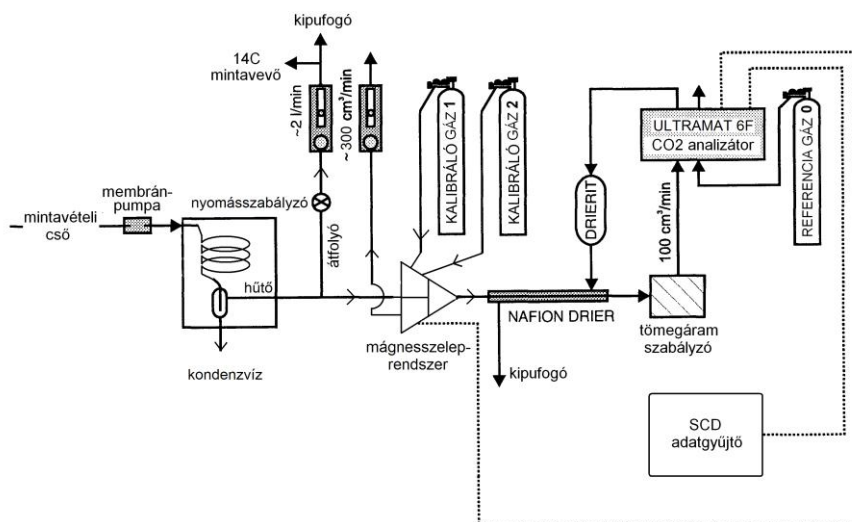
1. minta bemenet
2. minta kimenet
3. mikroáramlás-mérő
4. IR forrás
5. optikai szűrő
6. nyalábosztó
7. osztótárcsa
8. Eddy-áramú meghajtó
9. mintacella
10. referenciacella
11. detektor a referencia oldalon
12. optikai csatoló
13. detektor a minta oldalon
14. állítható csúszka



A mikroáramlás-mérő érzékeli a két detektorrész eltérő felmelegedéséből adódó nyomáskülönbséget és az áramló gáz következményeként elektromos jel generálódik, amit a műszer koncentráció mennyiséggé alakít. A detektor elhasználódásának hatásai automatikusan korrigálva vannak, de a pontosság növelése érdekében az analizátort viszonylag gyakran kell kalibrálni.

Mivel az ilyen berendezések esetében a levegő vízgőztartalma zavarja a mérést, az analizátorba érkezés előtt alaposan ki kell szárítani a mintagázt úgy, hogy közben a CO₂ koncentrációja ne változzon. Erre a feladatra, továbbá a felügyelet nélküli kalibráció megvalósítása érdekében automatizált gázkezelő rendszert terveztünk a mérőállomásra, melynek átfogó tesztjeit végeztem el, illetve a folyamatos üzemeltetését biztosítottam. A *gázkezelő egység* sematikus rajzát a 13. ábra mutatja. A rendszerbe egy 15 µm-es rozsdamentes acél szűrőn jut be a mintalevegő, melyet egy membránpumpa (KNF N86) továbbít a gázkezelő felé, ahol egy nyomásszabályzó lefújó szelep segítségével (Conoflow GH30) +0,33 bar túlnyomást állítottam be a külső légnyomáshoz képest. Egy normál *hűtőgépen* kialakított rézcső spirálban 2-3 °C-ra hűl le a levegő, amiből a fölös vízpára lekondenzálódik, majd egy kapillárison keresztül a nyomott rendszerből a szabadba távozik. A nyomásszabályzó lefújó szelep után a fölös gáz kipufogó ága táplálja a ¹⁴C- *mintavevő egységet*, így biztosítva, hogy ugyanazt a levegőt mintázza a ¹⁴C

vizsgálatra, mint aminek az analizátor a CO₂ koncentrációját méri. Az analizátor által vezérelt mágnesszelep-rendszert követően a levegő egy passzív gázsűrítő egységen (Permapure, Nafion Drier) halad át, melyben a belső, mintavezető cső fala egy speciális szulfonált tetrafluoretilén-kopolimer anyagból készült. A Nafion rendkívül szelektív módon csak a vízgőzre rendelkezik igen jó áteresztő képességgel, így a külső csőben egy ellentétes irányú áramot nyújtó száraz gáz segítségével a belépő, kissé még nedves levegő gyakorlatilag teljesen kiszárítható az analizátorba lépés előtt. A mintagáz ezután egy tömegáramszabályzón keresztül jut az ULTRAMAT analizátorba, ahonnan a kilépő gázt egy kobalt-kloriddal színezett kalcium-szulfát sűrítő-oszlopon (Drierite) engedi át, és szárítógázként a Nafion Drier külső csövébe vezeti azt. Ezután a minta a szabadba pufog ki.



13. ábra: A CO₂ analizátor számára összeállított gázkezelő rendszer

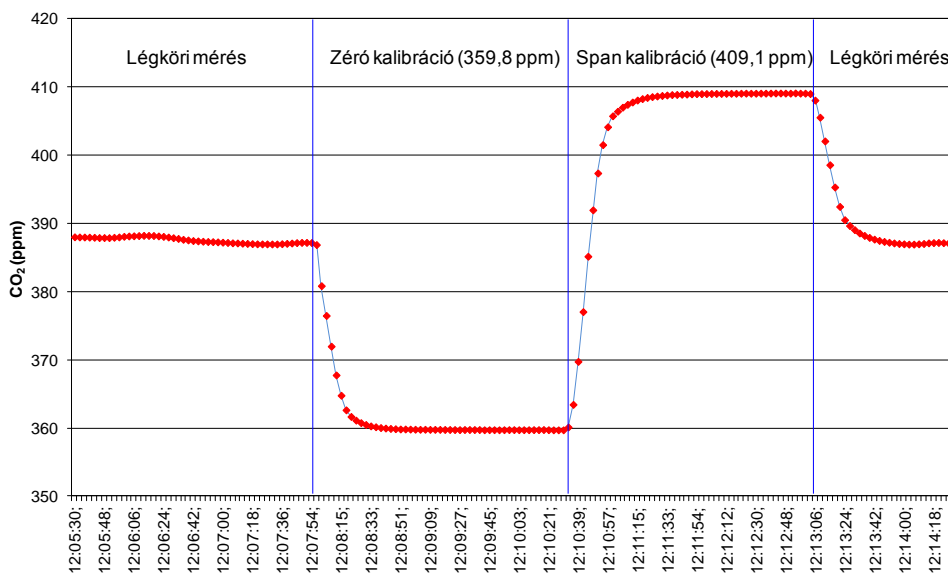
Ez a rendszer 3 óránként a *null- és felsőponti kalibráló gázt (zéró és span)* is képes az analizátor felé továbbítani az autokalibráció során. A mérés alatt az analizátor referenciacellájában folyamatosan áramlik a referenciagáz, melynek alkalmas megválasztásával a mérés jóval érzékenyebbé tehető. Az állomás által mért légköri CO₂ koncentráció értékeket végül egy erre a feladatra tervezett és épített adatgyűjtő berendezés rögzíti egy SD memóriakártyára, ami számítógép segítségével kiolvasható. A gázkezelő egység egy 750 mm x 610 mm-es szerelőlapon, integrált módon lett összeállítva, hogy a teljes rendszer elférjen a rendelkezésre álló konténerben, amivel együtt a megfigyelő állomás mobil módon, tetszőleges helyen telepíthető, ha a vizsgálat helyszínét változtatni szeretnénk (14. ábra).



14. ábra: a mobil légköri CO₂ mérő és ¹⁴C mintavevő állomás az ATOMKI udvarán

A konténer állandó hőmérsékletéről nyáron egy légkondicionáló berendezés, télen egy termosztált elektromos fűtőtest gondoskodik. A mintavétel során a lokális meteorológiai adatokat (hőmérséklet, légnyomás, páratartalom, szélirány és – sebesség) a konténer oldalára szerelt Davis® gyártmányú meteorológiai állomás folyamatosan rögzíti.

Az alkalmazott ULTRAMAT 6F típusú IR analizátor a referenciacella és a mérőcella közötti CO₂ koncentráció eltérés mértékét detektálja és fejezi ki ppm egységekben. A készülék referenciacelláján folyamatosan átfolyó referenciagáz CO₂ koncentrációját mi választhatjuk meg. A mérés érzékenységének növelése érdekében erre a célra nem CO₂-mentes (0 ppm) gázt használunk, hanem praktikusán egy 400 ppm, vagyis a légkörihez közeli koncentrációjú referenciagázt. A 3 óránkénti kalibráció alkalmával a mintacellán elsőként a nullponti („zéro gáz” 350 ppm-nyi CO₂), majd a felső ponti („spam gáz” 410 ppm-nyi CO₂) kalibrálógáz folyik keresztül (15. ábra). Ezzel a környezeti levegő CO₂ koncentráció tartományára fókuszált kalibrációval a műszer érzékenységét maximálisan ki tudjuk használni.



15. ábra: A null- és felsőponti (ebben az esetben +50 ppm) gázzal történő kalibrációs folyamat összesen 9 perces szakasza a debreceni állomáson

A CO₂ koncentráció napi, illetve tetszőleges időszakokra vonatkozó átlagainak meghatározása számítógépes kiértékelés során történik. A 3 óránkénti kalibrációs időszakok egy 9 perces szakaszt vesznek el a mérési adatsorból, ami csupán 5%-nyi holtidőt jelent (9 perc 180 percnként) az egész napos, folyamatos mérés során.

3.2.1. A légköri CO₂ mintavevő működése és a ¹⁴C mérés gázproporcionális számlálóval

A debreceni és a hegyhátsági referenciaállomásra telepített ¹⁴C mintavevő berendezés működésének alapja, hogy a CO₂ gázt több mint 98%-ban kötődik meg egy fél liter űrtartalmú, 3M-os NaOH oldatot tartalmazó buborékolató csapdában, a levegő lassú átbuborékolatása közben (16. ábra). A mintavevőben a mintagáz áramlási sebességét elektronikus vezérlőegység szabályozza, ami egy belső memóriaegység segítségével rögzíti az átment levegő térfogatát (Uchrin, 1992).

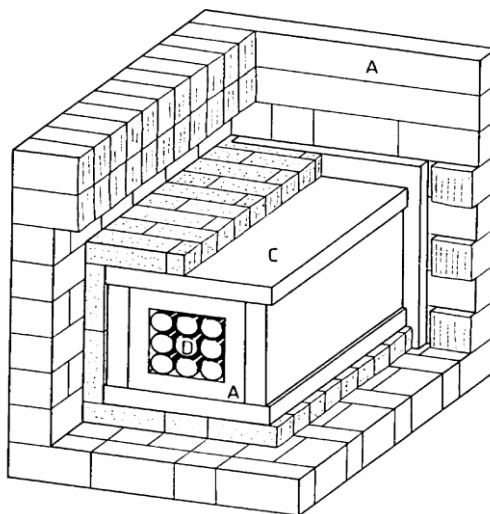
Vizsgálatainkhoz a mintákat 4-5 hetes időszakokon keresztül, állandó 10 dm³/óra-s áramlási sebességgel gyűjtöttem. A tervezhetőség kapcsán a mintacserék minden hónap első szerdai napján történtek a debreceni és a hegyhátsági állomáson is, amihez később az aeroszol mintavételt is szinkronizáltuk.



16. ábra: Az ATOMKI-Isotopetch fejlesztésű ^{14}C mintavevő berendezés a lúgot tartalmazó üvegcspadával és a működtető elektronikával. A nyilak a levegő útját mutatják, a kezelőpanel a jobb oldalon látható

A ^{14}C mérésre gyűjtött légköri CO_2 minták kémiai formája lúgban oldott NaHCO_3 . A minták előkészítése kénsav 40 %-os vizes oldatával történő karbonát-feltárást jelent az erre a célra épített nagyvákuumos savas feltáró rendszeren, aminek során nagy tisztaságú CO_2 gázt állítunk elő. A teljes lúgminta feltáró lombikba való bemérését követően a savat cseppenként adagoljuk nagy tisztaságú nitrogén vivőgáz áramoltatása közben. A kriotechnikai elven alapuló tisztítórendszer első, $-60\text{ }^\circ\text{C}$ -os spiráljában a víztől, a második, aktív szénrel töltött csapdájában pedig a szennyező gázoktól tisztítjuk meg a CO_2 -ot. A folyamat végén a tiszta CO_2 -ot egy $-196\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtött acélpalackba fagyasztjuk. A keletkezett tiszta CO_2 gáz kis részéből ($1\text{--}2\text{ cm}^3$) további előkezelés nélkül mérhető a minta stabilizotóp- arány korrekciójára használt $\delta^{13}\text{C}$ értéke. A gáz nagyobb részét direkt módon ^{14}C mérésre használjuk fel, ami gáztöltésű proporcionális β -számlálásos technikával történik (Hertelendi, 1990).

A gáztöltésű proporcionális számláló (GPC) a gázionizációs kamra típusú detektorok családjába tartozik. Az ATOMKI-ban tervezett és épített rendszer nagy pontosságú ^{14}C aktivitásmérést tesz lehetővé.



17. ábra. Alacsony háttérű mérőhely vázlat. A - ólomárnnyékolás; B – bórparafin, C - antikoincidencia számláló; D - proporciónális mérőszámlálók (Hertelendi, 1989)

A minél alacsonyabb háttérsugárzás biztosítása érdekében a mérőszámlálók passzív és aktív védelemmel egyaránt el vannak látva (17. ábra).



18. ábra. Gázproporcionális mérőműszer a gáztöltő és az adatfeldolgozó rendszerekkel az ATOMKI-ban

A passzív védelemről a mérőszámlálók körül elhelyezett 5 cm falvastagságú bórparafin réteg és a 150 mm falvastagságú ólomház gondoskodik. Aktív védelemül 5 db propángáz-töltésű proporcionális síklapszámlálóból álló antikoincidenca számláló szolgál, melyek teljes térszögben biztosítják a töltött részecskék elleni védelmet. A mérőszámlálók tiszta vörösréz-ből készültek. Összesen 9 db (0,35, 0,5, ill. 0,7 dm³ érzékeny térfogatú) mérőszámláló üzemeltethető az antikoincidenca számlálón belül. A csöveket 1115, ill. 2000 mbar nyomásra töltjük a mintából származó CO₂-dal. A mérőszámlálóba a 18. ábra bal oldalán látható nagyvákuum rendszerrel tölthető be a vizsgálandó gáz, az adatgyűjtés és kiértékelés pedig számítógépen történik (Hertelendi, 1989).

3.2.2. A referenciaterülethez viszonyított fosszilis többlet CO₂ mennyiségi meghatározása

A légköri CO₂ koncentrációjának, illetve fajlagos ¹⁴C koncentrációjának kombinált mérésével a fosszilis eredetű CO₂ kibocsátás mértéke meghatározható a célterületen, egy referencia területhez viszonyítva (Levin et al., 1989). A hosszú távú légköri ¹⁴C megfigyeléseknek köszönhetően a fosszilis eredetű CO₂ koncentráció szezonális is vizsgálható az évek függvényében. A bemutatott kutatás egy városi mintavételi ponton (MTA ATOMKI, Debrecen), egy kontinentális, valamint egy regionális referencia terület két magassági szintjén végzett mérések eredményeinek felhasználásával történt. A hegyhátsági háttérállomás esetleges fosszilis CO₂ szennyezettségéről a szabad troposzférikus háttérterülethez (Jungfarujoch irodalmi adatai) való hasonlítással nyertem információt.

A CO₂ gáz eredetének felderítésében csupán a helyben mért koncentráció adatok nem nyújtanak elegendő információt. Ennek oka, hogy a lokális és regionális vegetáció CO₂ asszimilációjának és emissziójának, illetve a talaj kibocsátásának ingadozásai, valamint a regionális és kontinentális léptékű transzport folyamatok hatása rendkívül megbonyolítja az adatok értelmezését. Azonban a kombinált CO₂ koncentráció és fajlagos ¹⁴C mérések segítségével egy-egy helyszínrre nézve a modern és fosszilis hozzájárulások megkülönböztetése már lehetséges.

Az alkalmazott modell szerint a vizsgált területen mért CO₂ abszolút koncentrációja ($c_{\text{mért}}$) három fő komponensből tevődik össze: a háttér komponensből ($c_{\text{háttér}}$), a főként természetes eredetű biológiai komponensből ($c_{\text{biológiai}}$) és az antropogén eredetű fosszilis komponensből ($c_{\text{fosszilis}}$):

$$c_{\text{mért}} = c_{\text{háttér}} + c_{\text{biológiai}} + c_{\text{fosszilis}} \quad (9)$$

Ez a modell számos egyszerűsítést alkalmaz, aminek további finomítására a kutatás ezen szakasza még nem terjedt ki. A talajgáz CO₂ tartalma több térfogatszázalék is lehet, aminek nagy szerepe van a felszínközeli légköri CO₂ koncentráció változásának befolyásolásában. A talajlevegő fajlagos ¹⁴C koncentrációját a gyökérlégzésből és mikrobiális lebontásból származó modern szén, valamint a karbonátos talajösszetevőktől származó idős szén is befolyásolja (Carmi et al., 2013). A kutatás jelen szakaszában a vizsgálatba bevont magyarországi területekre jellemző talaj eredetű ¹⁴C komponensek hatását még nem lehetett figyelembe venni. A háttérként jelölt komponens (*c_{háttér}*) befolyásolja például a légkör-óceán közötti gázcsere, vagy a szabad troposzférikus eredetű CO₂ gáz is, melyek hatásait mindenhol egységesnek tekintetem. A dolgozatban bemutatott jungfrauoch-i (JFJ-3450m), hegyhátsáli (HHS-115m és HHS-10m), valamint debreceni (DEB-3m) mintavételi helyszíneken mért, nagy pontosságú CO₂ koncentráció eredményeit *c_{JFJ-3450m}*, *c_{HHS-115m}*, *c_{HHS-10m}* és végül *c_{DEB-3m}* jelöléssel adom meg. Az Eredmények fejezetben bemutatott CO₂ koncentráció különbség eredmények ezen abszolút koncentrációk különbségeinek felelnek meg úgy, hogy a szennyezettebb terület/szint adataiból kivontam a tisztább szint adatait (a feltüntetett sorrend a tisztától halad a szennyezett felé).

A mért, háttér, biológiai és fosszilis komponensek Δ¹⁴C értékei rendre Δ¹⁴C_{mért}, Δ¹⁴C_{háttér}, Δ¹⁴C_{biológiai} és Δ¹⁴C_{fosszilis}, melyek ezrelék egységben vannak megadva (Stuiver és Polach, 1977). A dolgozatban a jungfrauoch-i, hegyhátsáli és debreceni helyszíneken mért fajlagos ¹⁴C koncentráció eredményeket Δ¹⁴C_{JFJ-3450m}, Δ¹⁴C_{HHS-115m}, Δ¹⁴C_{HHS-10m} és végül Δ¹⁴C_{DEB-3m} jelöléssel adom meg. Az irodalmi, természetes Δ¹⁴C szintnek 0 ‰ felel meg. A pozitív értékek fajlagos ¹⁴C dúsulásra (például atombomba, vagy atomerőművi kibocsátás), míg a negatívak fajlagos hígulásra (¹⁴C-mentes, fosszilis kibocsátás) utalnak. Egy adott vizsgálati területen egy referencia területhez viszonyított relatív fosszilis többlet CO₂, a levegő Δ¹⁴C értékei (Δ¹⁴C+1000-ként megadva), illetve a légköri CO₂ abszolút koncentrációi (*c*, koncentráció ppm egységben) ismeretében, Levin és munkatársai (1989) szerint a következő képlettel számolható ki:

$$\begin{aligned}
 c_{mért} \cdot (\Delta^{14}C_{mért} + 1000) &= c_{háttér} \cdot (\Delta^{14}C_{háttér} + 1000) \\
 &+ c_{biológiai} \cdot (\Delta^{14}C_{biológiai} + 1000) \\
 &+ c_{fosszilis} \cdot (\Delta^{14}C_{fosszilis} + 1000) \quad (10)
 \end{aligned}$$

Jelen kutatásban a Δ¹⁴C_{biológiai} értékét, a komplex helyi és regionális biológiai izotópfractionációs hatások részletes ismeretének hiányában egyenlőnek tekintetem

a $\Delta^{14}\text{C}_{\text{háttér}}$ értékével. A tisztán fosszilis eredetű CO_2 -nak a $\Delta^{14}\text{C}_{\text{fosszilis}}$ értéke: -1000‰, mivel nem tartalmaz mérhető mennyiségű ^{14}C -t. A (9) és (10) képletek összevonásával az éppen vizsgált terület háttérhez képesti fosszilis többlet CO_2 koncentrációja a következő módon számolható ki:

$$c_{\text{fosszilis}(\text{célterület})} = c_{\text{célterület}} \cdot \frac{\Delta^{14}\text{C}_{\text{referencia}} - \Delta^{14}\text{C}_{\text{célterület}}}{\Delta^{14}\text{C}_{\text{referencia}} + 1000} \quad (11)$$

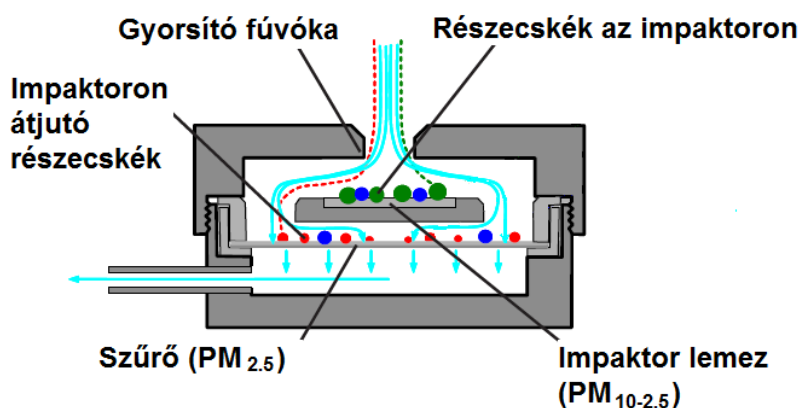
ahol a $c_{\text{célterület}}$ és a $c_{\text{fosszilis}(\text{célterület})}$ rendre a vizsgálni kívánt helyszín (Debrecen, vagy Hegyhátsál) levegőjében mért abszolút, illetve a számított fosszilis eredetű CO_2 koncentrációja ppm egységben. A dolgozatban bemutatott fosszilis többlet CO_2 koncentráció eredményeket a fenti modell, illetve megfontolások szerint számítottam ki, az eredmények hibáinak számítását az általános hibaterjedési törvény alapján végeztem.

A 2009 és 2014 közötti vizsgálati időszakban a hónapokra vonatkozó mérési eredményekből a többéves, hosszútávú trend megfigyelése érdekében éves átlagokat számoltam. Mind az abszolút CO_2 , mind a meghatározott fosszilis eredetű koncentráció szezonálisának vizsgálatára alkalmazom még a havi adatok téli, vagyis fűtési időszakokra és a nyári, vagyis fűtésmentes időszakokra vonatkozó átlagolását is, amit külön megjelöltem az ábrákon.

3.3. A légköri aeroszol modern és fosszilis széntartalmának meghatározásában alkalmazott módszerek

A légköri $PM_{2.5}$ frakciójú széntartalmú aeroszol modern és fosszilis eredetű frakciójának pontos meghatározása speciális mintaelőkészítési módszereket, valamint széntartalom és fajlagos ^{14}C koncentrációmérési eljárásokat igényel, amik a munkám megkezdésekor még nem álltak rendelkezésre az ATOMKI-ban. Ezek laboratóriumi fejlesztésére nagy hangsúlyt fektettem a dolgozatban. A $^{14}C/^{12}C$ arány nem függ a széntartalom eredményektől, viszont a modern, illetve fosszilis eredetű szén tömegkoncentráció számításoknál ez fontos bemenő adatként szolgál. A munkám során az aeroszol széntartalom mérésekre vonatkozó fejlesztéseket a ^{14}C -os módszertani fejlesztésekkel párhuzamosan végeztem el.

Az aeroszol mintagyűjtés a légköri CO_2 mintavétellel párhuzamosan és szinkronizáltan történt az ATOMKI területén. Az intézetben a PM_{10} és $PM_{2.5}$ frakciójú aeroszol részecskék folyamatos gyűjtése más analitikai vizsgálatok céljából (makro-, és mikroPIXE) már 1988-ban elkezdődött (Kertész et al., 2010). Ezekhez 2010 novemberétől havi $PM_{2.5}$ átlagmintákon elvégzett szénizotóp vizsgálatokat társítottunk. A folyamatos mintavétel során az ATOMKI IX. számú épületének tetején, a földfelszíntől körülbelül 5 m-es magasságban gyűjtöttük a mintákat.



19. ábra: Az SKC IMPACT Coarse típusú kétfokozatú mintavevő sematikus ábrája

Az aeroszol részecskék $PM_{10-2.5}$ (durva) és $PM_{2.5}$ (finom) méretű frakciójának gyűjtése egy kétfokozatú SKC® IMPACT Coarse típusú soros mintavevő egységgel történt (19. ábra). Felépítését tekintve a mintavevő bemenetelénél egy előimpaktor található, ami a $10\ \mu m$ -nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű aeroszol részecskéket 50 %-os határfokkal tartja vissza. Ezt követően a durva, illetve finom frakciójú

részecskék gyűjtése a mintavevő fejben található két, egymás után elhelyezett szűrőn történik. A mintavevő fejen egy Eurovacuum® gyártmányú EVDR-V404 típusú olajmentes membránszivattyú 10 dm³/perc-es áramlási sebességgel szívja keresztül a levegőt, ami a PM_{10-2,5} frakciót egy 37 mm átmérőjű kvarcszűrőre (TISSUQUARTZ® FILTER, 0,4 mm vastag) impakciós elven gyűjti. Ezt követően a PM_{2,5} frakciójú aeroszolt egy 47 mm átmérőjű kvarcszűrővel fogjuk fel. A második szűrő abszolút szűrőként funkcionál. Az átszívott levegő mennyiségét hitelesített gázórával mérjük.

A szénizotópos mérésekhez használt kvarcszűrőket a felhasználás előtti napon legalább 12 órán keresztül 850 °C-os kemencében izzítjuk ki, amit tömegmérés követ (üres tömeg). A mintagyűjtést követően a kvarcszűrőket kifűtött alumínium fóliába, majd ezt műanyag simítózáras zacskóba csomagolva -20 °C-on, fagyasztószekrényben tároljuk a mintaelőkészítés megkezdéséig (Putaud et al., 2010 alapján). A kvarcszűrők korlátozott kapacitása miatt minden mintavételi hónap egy, illetve két hetes, szűrőcserével záruló periódusokra lett felosztva, a szűrők eltömődésének elkerülése érdekében. Dolgozatom, a magasabb széntömeg miatt, a PM_{2,5} frakció vizsgálatára terjed ki.

3.3.1. A légköri PM_{2,5} aeroszolminták széntartalmának meghatározása EA-IRMS módszerrel

A széntartalmú aeroszol vizsgálata során az összes szén tömegének meghatározása a réz-oxidos (CuO), illetve a zártcsöves, mangán-oxidos (MnO₂) mintaégetéskor kinyert CO₂ gáz mennyiségének meghatározása alapján történt. Ezt a módszert egészítettem ki, illetve hasonlítottam össze az elemanalizátorral csatolt stabilizotóparány-mérő tömegspektrométeres (EA-IRMS) összes szén meghatározással (Kavamura et al., 1993). A rutinszerű alkalmazás előtt a zártcsöves és EA-IRMS módszerek között részletes összemérést hajtottam végre a reprodukálhatóság és pontosság felmérése érdekében. Ennek során az automatizált EA-IRMS-alapú szénmérést, illetve egy 2015-ben Janovics és munkatársai (2015) által kidolgozott, a ¹⁴C-es méréseknél használt zártcsöves égetési módszert teszteltem és hasonlítottam össze aeroszolminták esetén.

A valódi, légköri aeroszolminták összemérése előtt a zártcsöves módszert standard anyagokon történő mérésekkel teszteltem, ahol ismert széntartalmú anyagok kihozatalait határoztam meg. A kihozatali tesztek során szulfanilamid, grafit, illetve nagytisztaságú CO₂ gáz anyagokat alkalmaztam. A szulfanilamid (CE Instruments, Cod.338 25100) ismert összetételű referencia anyag (C₆H₈N₂O₂S), ami a szerves eredetű szenet reprezentálta az égetési tesztek során. Az elemi szén égetési

teszteknél szintetikus, 20 µm alatti méretfrakciójú grafitot (Sigma-Aldrich, PCode: 101546139) alkalmaztam. A teszt anyagok kiválasztását a grafit jellegű szén jelenléte az aeroszolban, illetve a szulfanilamid komplex összetétele (jelentős mennyiségű nitrogén, oxigén és kén a szén mellett) indokolta. A zártcsöves égetéses eljárás során a CO₂ gáz levételére szolgáló rendszer nyomásmérési pontosságát ismert mennyiségű, nagy tisztaságú CO₂ gáz (Linde, Répcelak) tömegének visszamérésével ellenőriztem (1. táblázat).

1. táblázat: A széntartalom és stabilizotóp-arány mérések során alkalmazott standard anyagok

Név	Összegképlet	Moláris tömeg (g/mol)	Széntartalom (%)	δ ¹³ C vs. PDB (‰)
Szulfanilamid	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	172,2	41,8	-26,7*
Grafit	C	12,0	100,0	-16,0*
Szén-dioxid gáz	CO ₂	44,0	27,3	NA

Az összehasonlítási tesztorozatban két helyszínről származó légköri PM_{2,5} frakciójú aeroszolmintákat használtam fel. A minták egy részét az MTA-PE Levegőkémiai Kutatócsoport munkatársai előre kifűtött kvarcszűrőre (Whatman, QMA ø150 mm) 24 órás cserékkel gyűjtötték a magyarországi K-pusztá háttérállomáson (N46°58' E19°33', 136 m a.s.l.). A másik részét a fentebb leírt módon, az ATOMKI udvarán gyűjtöttük Debrecenben.

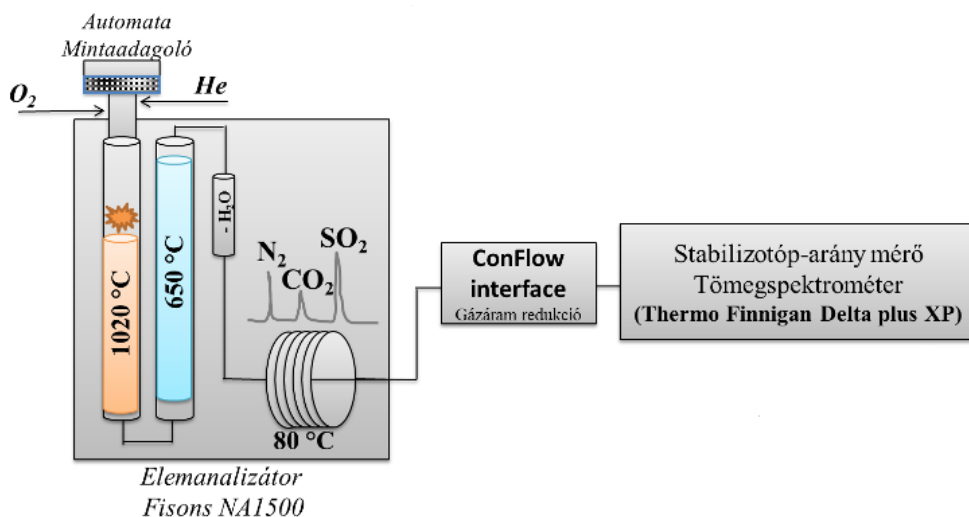
A szűrőminták bemérései során a laborhelyiségben uralkodó hőmérséklet (~24 °C) és a relatív páratartalom (~50-60 %) közel állandó volt. A feldolgozás megkezdése előtt a mintákat 24 órán keresztül kondicionáltam a mérlegszobában. A kvarcszűrőkre gyűjtött aeroszolk tömegméréséhez egy 10 µg pontosságú Mettler Toledo® gyártmányú analitikai mérleget használtam. A tömegmérést követően a kvarcszűrőt rozsdamentes acél ollóval ketté vágtam. A szűrők egyik felét archiváltam, az egyik negyedét nagypontosságú széntartalom mérésre, másik negyedét ¹⁴C mérésre használtam fel.

A széntartalom meghatározásához a szűrők negyed darabjából két, párhuzamosan vizsgált 5,5 mm átmérőjű (A=0,24 cm²) korongot szűrtam ki, amiket háromszoros mennyiségű vanádium-pentoxid (V₂O₅) reagens mellett ultratiszta alumínium kapszulákba mértem be egy 2 µg pontosságú Sartorius® gyártmányú mikromérlegen. A standardok és tesztanyagok bemérése a mintákéhoz hasonló módon történt.

Dolgozatomban az EA-IRMS technikát használtam fel az aeroszolminták összes széntartalmának és stabilizotóp-arányának meghatározására. Az előkészített standard anyagokat és valódi mintákat egy Fissons NA 1500 típusú elemanalizátor

(EA) segítségével égettük el és szénttartalmukat a hozzá kapcsolt Thermo Finnigan Delta +XP stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométerrel (IRMS) határoztuk meg (Vető et al., 2004; Vodila et al., 2011). A mérés elvi összeállításának sémáját a 20. ábra szemlélteti.

A módszer előnye, hogy a mérés során a mintákat egy automata mintaadagoló segítségével juttatjuk be az égéstérbe. Ezután a műszer a keletkezett CO₂ gázt kromatográfiás elválasztással on-line megtisztítja és bejuttatja a tömegspektrométer ionforrásába. Az összesen húszperces égetési és mérési idő nagyszámú minta automatizált mérését teszi lehetővé, gyakorlatilag felügyelet nélkül.



20. ábra: A Delta XP Plus stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométerhez kapcsolt Fisons elemanalizátor elvi sémája és a mérés menete (Finnigan ConFlow III, 2003)

Az adagoló által az égéstérbe juttatott kapszulába csomagolt minta He vivőgáz áramban, plusz O₂ hozzáadásával ég el egy volfrám-oxidokkal töltött, 1020 °C-os oxidációs oszlopon. Ezt egy rézgranulátummal töltött, 650 °C-os redukációs oszlop követi. Ezután a mintagáz a vivőgáz-áram segítségével egy gázáram-osztó/redukáló „open split” egységen keresztül a tömegspektrométer ionforrásába jut, ahol pozitív töltésű CO₂ ionok keletkeznek. A tömegspektrométeres tömeg/töltés szerinti szeparálás után a 44 és 45-ös tömegszámú ionokat egyedi Faraday-kalitkákkal detektáljuk.

A mért adatok kiértékelése során a vizsgált minta által adott szén-csúcsot hasonlítjuk össze egy pontosan ismert széntartalmú és ¹³C/¹²C izotóparányú standard anyag által adott csúccsal. Mivel a csúcs alatti terület a szén mennyiségével arányos és a standardra ez ismert, így az ismeretlen minta széntartalma a kapott

csúcsok arányából számolható ki a következő képlet segítségével:

$$w_{\text{minta}} = k \frac{A_{\text{minta}}}{m_{\text{minta}}} \quad (12)$$

ahol a w_{minta} a minta szén tömegszázaléka, a k a standardra kapott konstans tényező, az A_{minta} a mintára kapott csúcs területe és az m_{minta} a minta tömege. Az abszolút széntömeg a bemért minta tömegének ismeretében kiszámolható (Finnigan ConFlow III, 2003).

A széntartalom-méréseket minden ötödik aeroszolminta után szulfanilamid standard mérésével kalibráltuk. Minden egyes ismeretlen aeroszolmintából két párhuzamos mérést végeztünk, ahol a mért eredmények átlaga adta a széntartalom végeredményt, az átlag szórása pedig az eredmény bizonytalanságát.

3.3.2. Aeroszolminták előkészítési módszerének fejlesztése ^{14}C méréshez

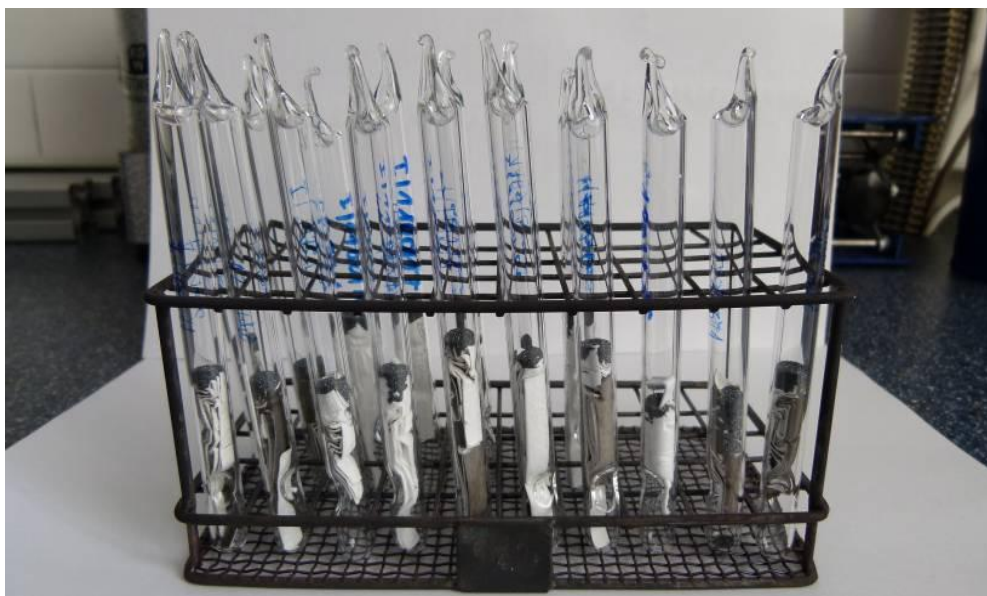
A ^{14}C -os aeroszol mérésekhez havi átlagmintákat készítettem az adott hónapban keletkezett, 2-3 db heti szűrő ismert felületű darabjainak egyetlen kvarc égetőcsőbe való mérésével. Az aeroszolszűrők égetésére a vizsgálati időszakban három, alapjaikban hasonló módszert alkalmaztam. Ezek a lánggal égetés réz-oxid (CuO) reagens mellett (2011-ig), a csökemencés égetés O_2 gáz mellett (2012-2013 években) és a zártcsöves égetés MnO_2 reagens mellett (2014. szeptemberig). A minták réz-oxidos égetéséhez először egy, a saját vákuumos feltáró rendszerünkhöz igazodó égetési és gáztisztítási eljárást kellett kidolgoznunk. Ebből a célból egy összemérést végeztem a nagy tapasztalattal rendelkező svájci Swiss Federal Institute of Technology in Zürich (ETHZ) AMS laboratóriumának bevonásával, 3 db valódi aeroszolminta előkészítésével és AMS ^{14}C -os mérésével. A zürichi laborban a havi mintákat különálló kvarc égetőcsővekbe mértem, amit vákuumra szívás követett. Az égetés $950\text{ }^\circ\text{C}$ -on egy éjszakán keresztül történt, ezután a CO_2 gázt megtisztítottuk és a H_2 -redukciós módszerrel grafitot állítottunk elő. A mérések az ETHZ MICADS típusú AMS készülékével történtek. A később rutinszerűen alkalmazott zártcsöves, MnO_2 -os módszer esetében a szén kihozatal eredményeket a fent tárgyalt automatizált EA-IRMS módszerrel hasonlítottam össze.

Az aeroszolminták égetéshez való bemérése az EA-IRMS bemérésekkel párhuzamosan történt, ugyanannak a szűrőnek a másik negyedéből. A minták preparálása során a tömegméréshez a korábban említett Mettler Toledo® gyártmányú analitikai mérleget használtam. A szűrőket ollóval csíkokra vágtam és közös égetőcsőbe helyeztem. Ezután a csőbe meghatározott mennyiségű

(mintatömeg x 100) oxidáló reagenst mértem be.

A lánggal és csökemencével történő égetési folyamat egy kifejezetten kis tömegű minták előkészítésére tervezett, üvegből épített nagyvákuumos feltárárendszeren történt. A szilárd minták 30 perces égetési és gáztisztítási folyamatának lényege, hogy a minta oxidációja során keletkező gázokat kriotechnikai úton választjuk szét, ahol a folyamat végén megkapjuk a minta szenéből származó nagytisztaságú CO₂-ot. A feltárási megfelelő hatásfokának eléréséhez megfelelő nagyvákuum ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar) szükséges. A minta égetését mindkét esetben 950 °C-on 10 percig végeztem. A minta lefejtése során az égésből származó CO₂-ot megtisztítottam a szennyezőktől, majd a rendszer ismert térfogatú részében (77,4 cm³) meghatároztam a mennyiségét.

A ¹⁴C méréshez, valamint az EA-IRMS széntartalom meghatározási módszer független kontrolljaként az aeroszolmintákat zártcsöves, mangán-oxidos módszerrel is elégettem, ellenőrizve ezzel az EA-IRMS széntartalom mérés megbízhatóságát valós minták esetén is. A CuO-os égetéstől eltérően ebben az esetben nem kvarc, hanem boroszilikát üvegből készült égetőcsöveket használtam, amit a jóval alacsonyabb, 550 °C-os égetési hőmérséklet tett lehetővé. Az így előkészített mintákat ezután egy vákuumrendszer segítségével $5 \cdot 10^{-5}$ mbar nagyvákuumra szívtam le és szívás mellett gáztömören leforrasztottam (21. ábra).



21. ábra: Égetésre váró, boroszilikát égetőcsőbe forrasztott havi aeroszolminták a MnO₂ reagenssel a tetejükön

A zártcsöves égetés esetében az 550 °C-os égetési hőmérséklet is elegendő, mivel a MnO₂ katalizátorként elősegíti a nagy ellenállóképességű elemi szén égési folyamatát, illetve közben megköti a keletkező kéntartalmú szennyezőket. A gáztisztítás során, az égéskor keletkező gázokat először egy -78 °C hőmérsékletű vízkifagyasztó csapdán, ezt követően pedig egy -196 °C-os csapdán engedtem át, ami már a CO₂ kifagyasztására szolgál.

A feltárárendszerek utolsó szakasza egy ismert térfogatú rész, ahol a megtisztított CO₂ gáz nyomását megmértem, majd a szén mennyiségét az ideális gáz állapotegyenlet alapján számoltam ki. A gáz megfelelését követően az egyik részét archiváltam, a másik része pedig grafitizálásra került, mivel az AMS berendezés mintaváltója alapvetően szilárd grafitminták fogadására van felkészítve. A széntartalom meghatározás pontosságát a mérleg pontossága, a CO₂ nyomásmérési pontossága, valamint a gázkinyerés bizonytalansága együttesen határozza meg (Janovics et al., 2015).

A zártcsöves égetési módszer esetében ismert mennyiségű CO₂ gáz előkészítésével és nyomásmérésével ellenőriztem a nyomásmérő kalibrációját és az égetéskor, illetve gázlevételkor fellépő esetleges gázvesztéséget. Ennek során palackos CO₂ gázt fagyasztottam üvegampullába és vettem alá a teljes égetési folyamatnak, így az égési hatások már nem befolyásolhatta a gáz kihozatalának hatásfokát. A módszer égetési hatásfokát és a kihozatalt növekvő tömegű szulfanilamid és grafit standard mintasorozatok (100 µg – 2000 µg) elégetésével és gázlefejtésével teszteltem. Ebben az esetben is a minta bemérése és égetése ugyanúgy történt, mint az aeroszolmintáknál.

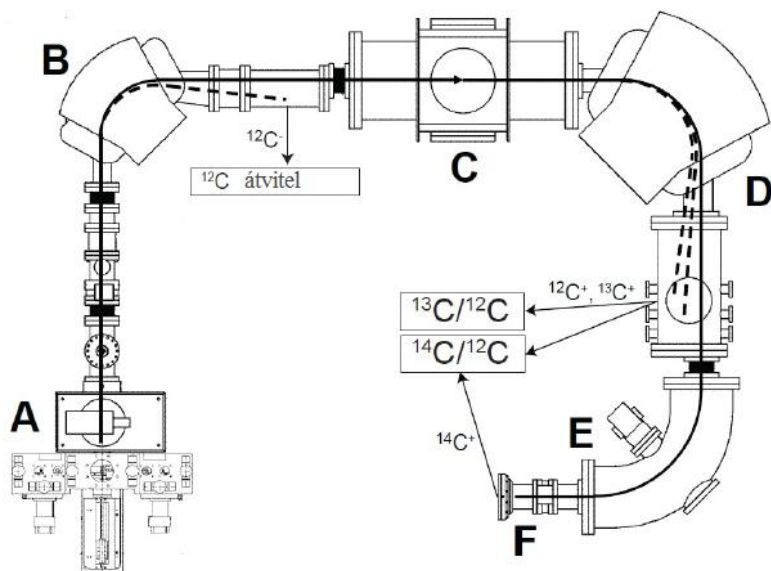
A keletkezett CO₂ gázminták $\delta^{13}\text{C}$ mérését az előkészítés reprodukálhatóságának meghatározása céljából, a Thermo Finnigan Delta+ XP IRMS készülékkel, duál inlet módszerrel végeztük (Vető et al., 2004; Vodila et al., 2011).

3.3.3. Grafit céltárgy előállítása a mintákból AMS ¹⁴C-os méréshez

Az aeroszolminták szenének ¹⁴C mérése csak AMS módszerrel történhet, mivel a szűrőre gyűjtött szén mennyisége nem elegendő az aktivitásmérésen alapuló technikákhoz. A 2011-es évtől immár az ATOMKI-ban is rendelkezésre áll a megfelelő AMS berendezés, így a széntartalmú aeroszol ¹⁴C-os vizsgálatai is elindulhattak. Doktori munkám egyik fontos célja, hogy a módszertani alapok kidolgozásával bemutassam a ¹⁴C-es technika alkalmazhatóságát és hasznosságát az aeroszolkutatásban.

Az AMS berendezés optimális teljesítményének eléréséhez fontos követelmény a reprodukálható, jó minőségű és homogén grafit céltárgy (target) előállítása. A légköri aeroszolminták esetében a grafit előállítására a zártcsöves grafitizálási módszert alkalmaztam (Rinyu et al., 2013). Ennek lényege, hogy titán-hidrid (TiH_2) és cink (Zn) jelenlétében a CO_2 gáz szene grafitra redukálódik az elkülönített, kisméretű üvegcsőben lévő vaspor katalizátor felületén. A grafitizálási folyamatot követően az elkészült grafit egy alumíniumból készült céltárgyba kerül bepréselésre, amit az AMS készülék mintaváltója képes fogadni.

A MIni radioCarbon DAting System (MICADAS) típusú AMS berendezés koncepcióját, melyben egy vákuum izolált ~ 200 kV terminálfeszültségű gyorsító üzemel, 2004-ben mutatta be közösen a svájci Paul Scherrer Institute és az ETH Zürich kutatóintézet (Synal et al. 2007). Az AMS ionforrása egy olyan mintaváltó-rendszerrel van ellátva, mely egy lineáris elrendezésű tár (összesen 23 minta) kezelésére képes a vákuumkamrán belül. A szilárd grafiton túl, az ionforrással gáz halmazállapotú CO_2 direkt mérésére is lehetőség van. Az kisenergiás tömegspektrométer (Low Energy Magnet: LEM) szakasz kialakítása egy megfelelően elhelyezett detektorral lehetővé teszi az ionorrásból kilépő ^{12}C ionáram mérését a gyorsító előtt. Mivel a gyorsítót követően is mérhető az átjutó ^{12}C ionáram, így folyamatosan ellenőrizhető a gyorsító szakasz transzmissziója (22. ábra).



22. ábra. A MICADAS típusú ^{14}C AMS rendszer elrendezése és részei.
 A – ionforrás, B – kisenergiás mágnes, C – gyorsító, D – nagyenergiás mágnes,
 E – elektrosztatikus analízátor (ESA), F – gáztöltésű detektor

A tandem elrendezésű, maximum 200 kV terminálfeszültségen üzemelő gyorsító egy vákuum izolált kamrában van elhelyezve, melynek külső felülete földpotenciálon van. A céltárgy bombázásakor keletkező, a ^{14}C -al interferáló molekulaionok ($^{12}\text{C}^{2+}\text{H}$, $^{13}\text{C}^{1+}\text{H}$) mennyiségét a gyorsítóban kis mennyiségben jelen lévő fosztó gázzal történő többszörös molekula-ütköztetéseket kihasználva csökkentjük. Fosztó gázként (stripper gas) N_2 gázt használunk (gáznyomás $\sim 10^{-6}$ mbar). Az egyes szénizotópok szétválasztása a gyorsító szakaszt követő nagyenergiás tömegspektrométerben történik. Ebben a szakaszban három független Faraday-kalitka detektor van elhelyezve. Ezek a gyorsítón átjutó $^{12}\text{C}^+$, $^{13}\text{C}^+$ és a $^{13}\text{C}^{1+}\text{H}^-$ molekulaiontól származó $^{13}\text{C}^+$ ionáramokat mérik. A mágneset egy elektrosztatikus-tér analizátor (ESA) követi, ami kondicionálja az ionnyalábot a megfelelő ^{14}C detektálás érdekében. A ^{14}C ionok számlálását egy gázionizációs kamra detektor végzi, ahol számlálógázként 15 mbar nyomású iso-butánt használunk. A detektor egy 5 x 5 mm-es területű 50nm vastagságú szilícium-nitrid (Si_3N_4) fóliás ablakkal kapcsolódik a nagyvákuumos nyalábcsatornához.

A méréseket követően az eredményeket a Bats® programcsomaggal értékeltük ki (Wacker et al., 2010). Az AMS-sel mért ^{14}C eredmények $\pm 0,3\%$ számlálási statisztikus bizonytalansága már egy-egy minta 30 perces mérésével is elérhető. A ^{14}C analízissel párhuzamosan az AMS-ben on-line módon végezhető $\delta^{13}\text{C}$ mérés pedig a megbízható frakcionációs korrekciót szolgálja. Ugyanolyan mérési körülmények között a valódi aeroszolminták mellett, párhuzamosan előkészített IAEA C9 (fosszilis-fa) és fosszilis CO_2 gáz (Linde, Répcelak, Magyarország) háttérminták fajlagos ^{14}C koncentrációját is mértük, hogy a preparálás és mérés tisztaságát ellenőrizzük. A ^{14}C mérés normalizálását NIST SRM 4990C Oxálsav II standard minták segítségével végeztük.

3.3.4. Az összes szén modern és fosszilis frakciójának meghatározása aeroszokban ^{14}C módszerrel

A mérések eredményeként a minta fajlagos ^{14}C koncentrációját percent Modern Carbon (pMC) egységben kaptuk meg. A pMC értékből az aeroszolkutatásban széles körben használt Fraction Modern (f_M) mennyiséget egy százas faktorral történő osztás során számolhatjuk ki. Mivel a fosszilis tüzelőanyagok összes ^{14}C tartalma a hosszú geológiai tartózkodási idő során mára már elbomlott, ezért az ilyen szénforrások f_M értéke nulla. Ezzel szemben a jelenkori, biológiai eredetű aeroszol források egyensúlyi kapcsolatban vannak a légkörrel, aminek következtében f_M értéke a légkörével megegyező ($f_M \approx 1$). A napjainkban tüzelésre használt tűzifa egy része viszont még a légköri nukleáris

fegyverkísérletekhez köthető ^{14}C bombacsúcs-effektus (max. $f_M \approx 2$) időszakában nevelkedett, ezért az átlagos f_M értékük a mai természetes szintnél valamivel magasabb. A bombacsúcs-effektusra már korrigált egységet Fraction Contemporary-nek (f_C) nevezzük és az f_M értékből egy konverziós érték segítségével számítható ki. A magyar nyelvű szakirodalomban még nincs kialakult és széles körben elfogadott kifejezés a természetes modern légköri/biológiai (f_M) és a már fatüzeléssel/atombomba-effektussal terhelt jelenkori (f_C) egységek megkülönböztetésére, ezért az egyszerűsítés kedvéért az f_C frakciót is „modern”-nek nevezem. Míg modellszámítások alapján általában a tűzifaanyag f_M értéke 1,15 körüli (Lewis et al., 2004; Szidat et al., 2009), addig a friss, biológiai eredetű anyagok ^{14}C értéke az atombomba kísérletek előtti, zavartalan értékhez közelít. Értékét Levin és munkatársai légköri ^{14}C adatai alapján 1,05 körülnek tekintik. Mivel a 2010 után tüzelésre használt faanyag csak ritkán idősebb 10-20 évesnél, ezért az f_C értékek számításánál az 1,05-ös értékhez közelebb álló 1,08-as konverziós értéket alkalmaztam (Heal et al., 2011):

$$f_C = \frac{f_M}{1,08} \quad (13)$$

Bár az AMS ^{14}C -méréssel meghatározott f_M értékek bizonytalansága alacsony, de az f_C értékévé konvertálás során ez megnő a konstansnak tekintett konverziós érték nagy bizonytalansága miatt. Jelen esetben a biológiai források túlsúlya miatt a 1,08 konverziós értéket választottam, ám ennek a pontos értéke nem ismert, mivel ez időről időre változik a biológiai és biomassza eredetű aeroszol keveredésének függvényében. A konverziós érték esetleges változása a 1,05-1,15 tartományban az f_C értékeket ± 5 %-os relatív bizonytalansággal terheli.

Mivel a minták összes széntartalma ^{14}C tartalom szempontjából modern, vagy fosszilis eredetű lehet, így a fosszilis mennyiség (f_f) az összes szénmennyiség fennmaradó hányadaként számítható (Heal et al., 2011; Sun et al., 2012):

$$f_f = 1 - f_C \quad (14)$$

Ha az f_C 1-nél nagyobb értéket venne fel az mesterségesen ^{14}C -nal szennyezett radioaktív aeroszol kibocsátást, vagy jelentős atombomba-effektussal rendelkező tűzifa hozzájárulást jelentene, amely esetben a fenti megfontolásokat és konverziós értéket felül kell vizsgálni.

A fosszilis és modern abszolút tömegkoncentráció számításoknál az EA-IRMS módszerrel meghatározott szén tömegkoncentrációt vettem alapul. Minden havi

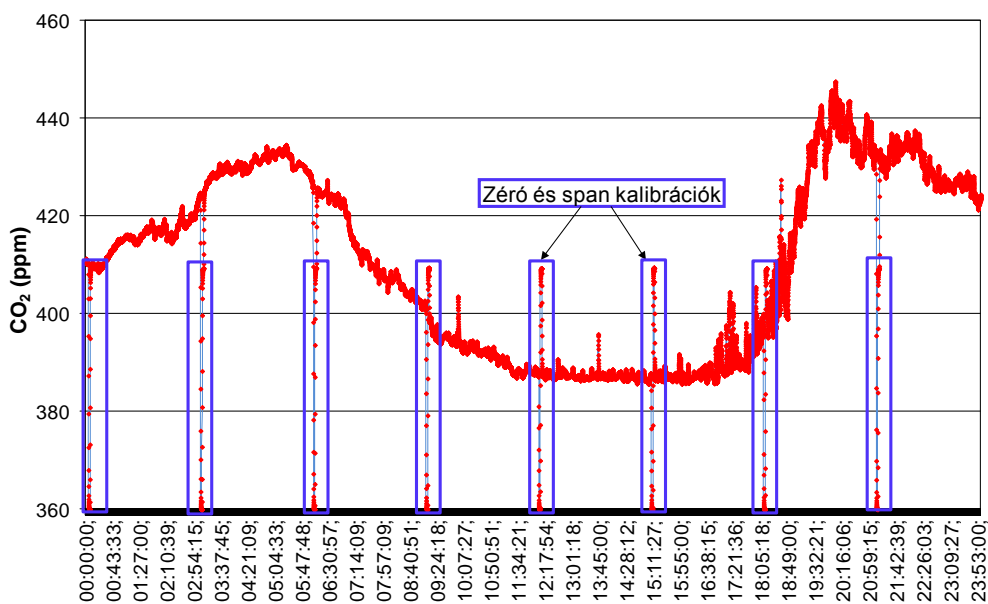
minta szénkoncentrációját megszoroztam az f_C értékkel, így megkaptam a modern eredetű szén abszolút tömegkoncentrációját. A havi fosszilis szén tömegkoncentrációkat a teljes és a modern szénkoncentrációk különbségeként számítottam ki.

A 2011 és 2014 közötti vizsgálati időszakban a hónapokra vonatkozó mérési eredményekből, a hosszú távú trend megfigyelése érdekében éves átlagokat számoltam. Mind az teljes $PM_{2,5}$, mind a meghatározott modern és fosszilis frakciók és ezek tömegkoncentrációja szezonális változást mutatnak, ahol az egyes időszakokban jelentős eltérések lehetnek. Az időszakos különbségek vizsgálatára alkalmazom még a havi adatok téli, vagyis fűtési időszakokra (október-március) és a nyári, vagyis fűtésmentes időszakokra (április-szeptember) vonatkozó átlagolását is.

4. EREDMÉNYEK

4.1. A nagy pontosságú CO₂ analizátor kalibrálása és a koncentráció eredmények bizonytalansága

A városi légköri CO₂-mérő állomás, a gázkezelő és kalibráló rendszer felépítését követően, Debrecenben az ATOMKI udvarán került beüzemelésre. A rendszer adatgyűjtő egységét úgy állítottam be, hogy 3 másodpercenként regisztrálja a városi levegő CO₂ koncentrációját ppm egységben kifejezve. A 23. ábrán a null- és felsőponti (zéró és span) kalibrálások napi menetét mutatom be egy választott nap példáján.

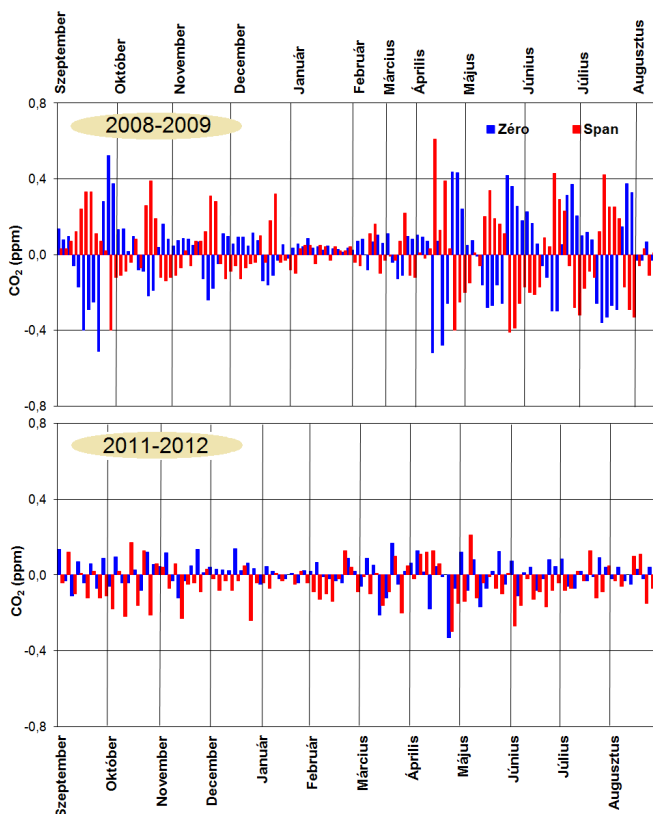


23. ábra: A CO₂ koncentráció alakulása és az automatikus kalibrációk bemutatása a 2012.08.05.-i mintavételi napon (a null érték 360 ppm-nek, a felsőponti érték 410 ppm-nek felel meg)

A légköri állomás ULTRAMAT 6F analizátorával mért CO₂ eredmények bizonytalansága függ attól, hogy a kalibrációkor a mért null- és felsőponti értékek mennyivel csúsztak el az előző kalibrációhoz képest. Ezen kalibrációs érték csúszásokat elemezve értékeltem a mérések időbeli stabilitását, illetve határoztam meg az analizátor mérési bizonytalanságát. Ennek becsléséhez a 2008-2009-es és 2011-2012-es évek (a klíma berendezés beszerelése előtt és után) minden hónap első napjának null- és felsőponti érték elmozdulásait mutatom be a 24. ábrán. Ezzel a

Eredmények

null- és felsőponti elcsúszások napi és szezonális változásáról is információt kaptam, amit végül egyetlen mérési hibasávban fejeztem ki, konzervatív becslés alapján. A többi vizsgálati év a 2012-eshez hasonló értékeket mutatott.

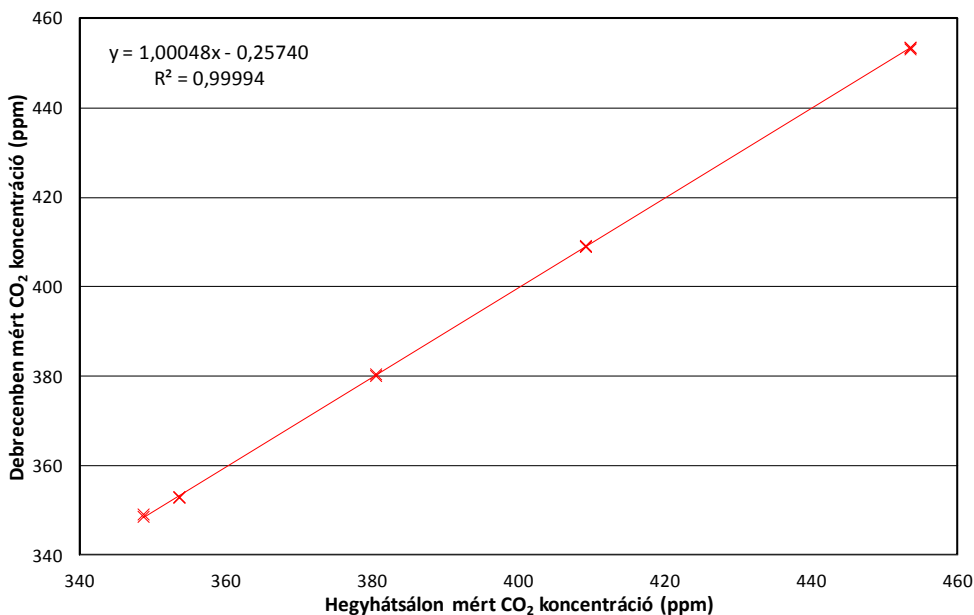


24. ábra: A 2008-2009-es és 2011-2012-es év hónapjainak első napján kapott kalibrációs értékek elmozdulása két egymást követő kalibráció között (napi 4-12 adat)

A mérések első évében az állomás konténerének nagyobb belső hőmérsékletingadozása miatt a mérési bizonytalanság $\pm 0,1$ és $0,5$ ppm közötti volt. A téli hónapokban megfigyelhető kalibrációs elmozdulások voltak tipikusan a kisebb mértékűek, hiszen a rendszert tartalmazó konténer fűtése már a kezdetektől meg volt oldva egy termosztált elektromos fűtőegységgel. A nyári hőingadozás csökkentésére a mérőállomás belső hőmérsékletének stabilizálását egy légkondicionáló készülék beépítésével oldottuk meg 2009. júliusától kezdve. A légkondicionáló készülékkel a konténer belső hőmérsékletét stabilan 19 és 22 °C fok között tudjuk tartani évszaktól függetlenül.

Eredmények

A debreceni légköri CO₂ mérőrendszer beüzemelését és működési tesztjeit követően, a 2009-es év első félévében 5 db kalibráló gázpalack (350-450 ppm-es CO₂ tartomány) felhasználásával egy összemérési programot hajtottunk végre azzal a CO₂ monitoring rendszerrel, amelyet a nemzetközileg elismert hegyhátsági állomáson üzemeltet az OMSZ. Mivel a két helyszínen mért légköri CO₂ koncentráció szezonálisának elemzése szerves részét képezi a dolgozatotnak, ezért fontos volt, hogy a két rendszert összemérjük. A hegyhátsági mérőrendszer kalibrációja a nemzetközi Carbo-Europe projekt (www.carboeurope.org) gázelegyein alapul. Az összemérésben használt öt, különböző gázkeverékre a debreceni CO₂ mérőrendszerrel kapott egyedi mérési eredmények (n=13) maximum ±0,5 ppm hibahatáron belül azonosak voltak a hegyhátsági monitoring rendszer eredményeivel (25. ábra). Így a későbbi fosszilis CO₂ számítások során, konzervatív módon ezt az abszolút ±0,5 ppm-es bizonytalanságot alkalmaztam a CO₂ mérési eredmények bizonytalanságának megadásánál.



25. ábra: A Hegyhátsálon és Debrecenben megmért 5 db szintetikus levegő kalibrálógáz CO₂ koncentrációja egymás függvényében

4.2. A légköri CO₂ mintázási módszer reprodukálhatósági tesztje

Az alkalmazott CO₂ mintavételi módszer tesztelése érdekében a hegyhátsági mintavető állomáson 2008 szeptemberében a két független mintavételi ágat (ami később a HHS-10m és HHS-115m magassági szinteket mintázta) ugyanannak a

magassági szintnek a párhuzamos mintavételére állítottuk be (HHS-10m A és B). Az összehasonlító mintavétel ^{14}C mérésének eredményeit a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat: A 2008. szeptemberi hegyhátsági összehasonlító mintavétel (A és B mintavételi ág), párhuzamos feltárás és ^{14}C mérés eredményei

Mintavételi ág	HHS-10mA	HHS-10mB
Mintavétel kezdete	2008.09.03 19:00	2008.09.03 19:00
Mintavétel vége	2008.10.03 17:03	2008.10.03 17:03
Mintázott levegő (m^3)	6,777	6,778
$\delta^{13}\text{C}$ (vsPDB) (‰)	$-9,0 \pm 0,2$	$-8,8 \pm 0,2$
$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	$45,9 \pm 4,7$	$44,2 \pm 4,1$

Mint a demonstrációs kísérlet alapján egyértelműen látható, a ^{14}C -os vizsgálatok szempontjából a párhuzamos mintavétel és mérés sikeresnek mondható, a gázproporcionális számlálóval kapott, párhuzamos mintavétel eredményei mérési bizonytalanságon belüli ($\pm 5\%$) egyezést mutattak. Az eltérés mindössze $1,7\%$ volt. Jó egyezésben vannak továbbá a minták szén stabilizotóp-arány eredményei is egymással (eltérés: $0,2\%$, ugyanekkora mérési bizonytalanság mellett), ami szintén a mintavétel és mérés izotópanalitikai szempontból való megbízhatóságát és reprodukálhatóságát támasztja alá (Molnár et al., 2010a).

4.3. A légköri CO_2 koncentrációjának szezonális alakulása a városi és a referencia állomásokon

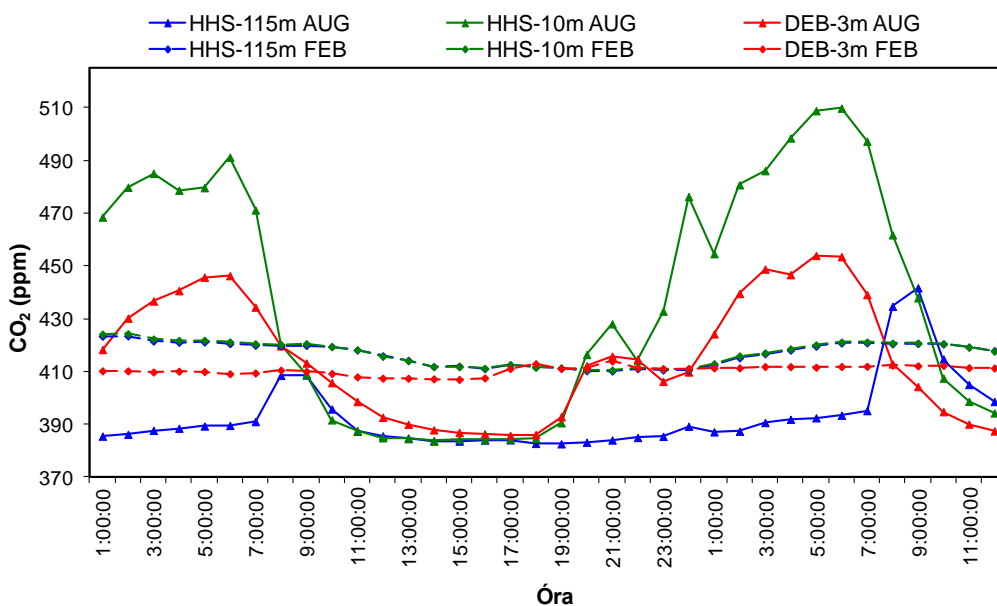
Dolgozatomban főként havi átlag CO_2 adatokat használok a fosszilis CO_2 járulék kiszámítása során, ehhez mégis nagy időfelbontással szükséges a légköri koncentráció alakulását mérni. Ennek oka, hogy egy-egy alkalmasszerűen kiragadott időpontra vonatkozó mérés nem tudná a CO_2 koncentráció gyors változékonyságát megfelelően kis bizonytalansággal reprezentálni.

A 26. ábrán a Haszpra Lászlótól (OMSZ) kapott hegyhátsági (HHS-115m és HHS-10m) valamint az általam a debreceni 3 m-es (DEB-3m) szinteken mért CO_2 koncentráció változása látható egy téli és nyári nap estén. A légköri CO_2 koncentráció alakulása egyik napról a másikra jelentősen változhat, így itt csupán két szélső eset bemutatása a cél, egy-egy tetszőlegesen kiválasztott februári és augusztusi példán keresztül.

Az augusztusi napon egyértelműen látszik a nappali CO_2 koncentráció csökkenés, illetve az éjszakai növekedés a referencia terület HHS-115m és HHS-10m-en megfigyelt ciklusban. Az általam monitorozott DEB-3m-es szint CO_2

Eredmények

koncentráció napi alakulása hasonló a hegyhátsáli 10 m-en megfigyelthez, ami a változást előidéző hasonló folyamatokra utal. Az egy napon belüli ingadozást számos tényező befolyásolja. Haszpra és munkatársai (2008) szerint a függőleges anyagtranszportot meghatározó keveredési réteg (planetáris határréteg⁹) magassága nappal nagyobb, éjszaka alacsonyabb, így nappal ugyanaz az emisszió nagyobb térfogatban oszlik el. Emellett kiemelendő még a vegetáció CO₂ asszimilációs és emissziós, illetve a talaj és az antropogén eredetű források emissziós hatása, melyek szintén képesek befolyásolni egy adott hely pillanatnyi légköri CO₂ koncentrációját (Haszpra et al., 2008). Téli körülmények mellett akár nagyon hasonló értékek is kialakulhatnak a nagy távolság ellenére.



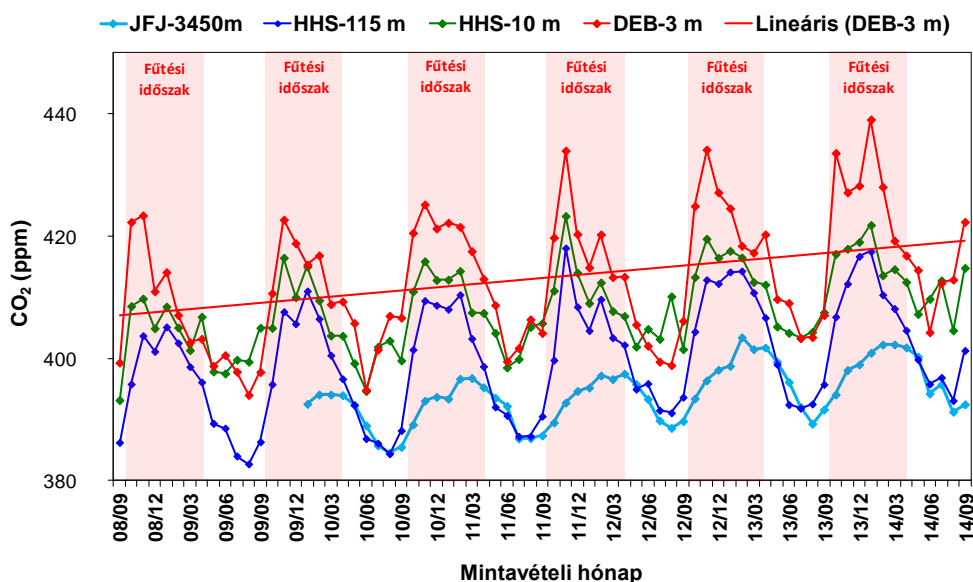
26. ábra: A CO₂ koncentráció órás átlagainak napi alakulása a HHS-115m, HHS-10m és a DEB-3m-es mintavételi szinteken

A debreceni és a hegyhátsáli havi átlag CO₂ koncentrációk szezonális változásának jelenségeit, illetve hosszú távú trendjét a 2008. szeptember és 2014. október közötti időszakban vizsgáltam (27. ábra). A regionális mellett a kontinentális léptékű összehasonlítás érdekében ábrázoltam a svájci Jungfraujoch magashegységi referencia állomás (JFJ-3450m) 2010-zel kezdődő adatsorát is.

⁹ A planetáris határréteg (PHR) a légkör alsó 0,1–3 km-es rétege, ahol a felszín, mint termikus és mechanikus kényszer fejt ki hatását. Elsősorban e rétegben zajlik a szennyezőanyagok légköri terjedése, hígulása.

Eredmények

A DEB-3m-es mintavételi szint CO₂ koncentrációjának éves átlaga 2009 és 2014 (október) között 406 ppm-ről 419 ppm-re emelkedett átlag 2,6 ppm/év-es növekedéssel, ami a szakirodalomban található 2,2 ppm/év-es, Mauna Loa-n megfigyelt értékétől magasabb (www.esrl.noaa.gov). A téli fűtési szezon és a nyári vegetációs időszak nagy eltérései miatt meghatároztam a téli (október-március), illetve nyári, fűtés nélküli (április-szeptember) időszakokra vonatkozó átlagokat is. A téli átlagos CO₂ koncentráció 413 ppm-ről 429 ppm-re, míg a nyári 399 ppm-ről 414 ppm-re növekedett. Az egyes évek maximum és minimum értékek közötti amplitúdó 29 és 35 ppm között volt megfigyelhető, tehát a havi átlagos koncentráció ennyit képes változni akár már egy éven belül is.



27. ábra: A 2008-2014 vizsgálati időszakban megfigyelt havi CO₂ koncentráció átlagok alakulása a HHS-115m, HHS-10m és DEB-3m szinteken, valamint a JFJ-3450m szabad troposzférikus állomáson

A debreceni és hegyhátsági CO₂ koncentráció adatok változása a vizsgált hat év folyamán láthatóan hasonlóan alakult. Ősszel és télen magasabb koncentrációkat látunk, ami tavasszal csökkenni kezd, majd nyáron éri el az éves minimum értéket. A HHS-115m és DEB-3m-es megfigyelési pontok között átlagosan 13 ppm-mel, a HHS-10m és DEB-3m-es között 5 ppm-mel magasabb éves átlagok figyelhetők meg Debrecenben. A 115 m-en látott nagyobb eltérésben a felszíntől mért magasságkülönbség is jelentős szerepet játszik, a 10 m-es szinten tapasztalt kisebb eltérés a vegetáció, talaj és antropogén források hatásait mutatja. Megállapítottam,

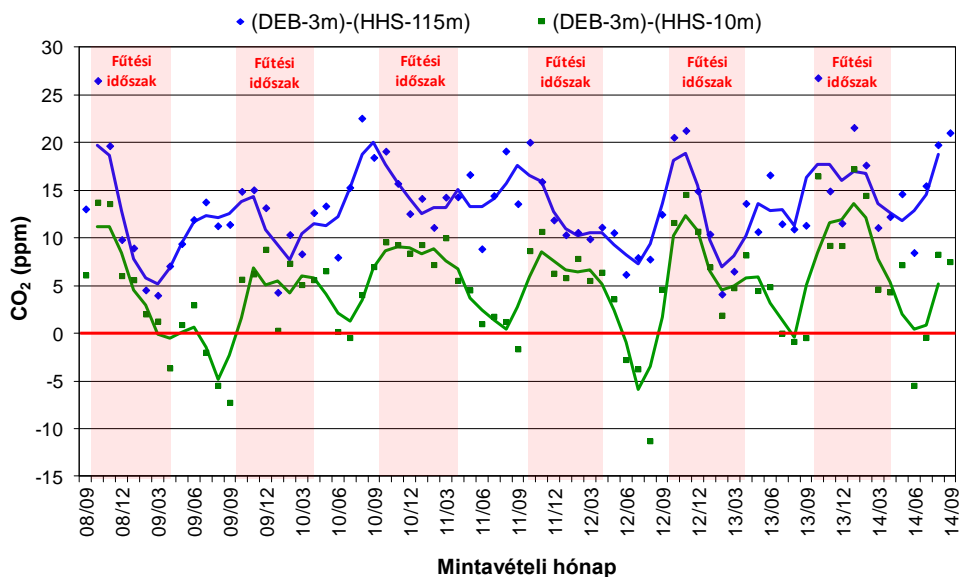
hogy a három mintavételi ponton a CO₂ koncentráció havi átlagainak időbeli változása nagyon hasonló, még a majdnem 380 km-es távolság ellenére is. Ebből arra következtetek, hogy a légköri CO₂ koncentráció ingadozásait regionális szinten (Kárpát-medencében) ugyanazok a tényezők irányítják. Az eredményeim alapján a debreceni légköri CO₂ koncentráció szezonális változása szinte azonos fázisban van a magyarországi referenciamérésekre szolgáló hegyhátsági állomáson megfigyelttel.

A kontinentális léptékű szezonális változásokat vizsgálva a HHS-115m-es és a jungfrau-joch-i minimum értékek augusztusban figyelhetőek meg, míg a debreceni és HHS-10m-en mért minimumok júniusra esnek. Ezzel szemben, míg a maximum értékek közel azonos téli hónapokra esnek a magyarországi megfigyelő helyeken, addig a svájci állomáson inkább a februári, vagy márciusi hónapokra. A magyarországi és a magashegységi szabad troposzférát reprezentáló állomás CO₂ koncentrációjának alakulására mégis hasonló szezonális változások jellemzőek. A debreceni havi adatokra egyenest illesztve a vizsgált időszakban, növekvő trendet látunk 2,6 ppm/év növekedés mellett. Ez kissé magasabb, de összhangban van a világ óceáni háttérállomásain megfigyelt légköri CO₂ koncentráció globális növekedésével (www.esrl.noaa.gov). Ellenben a jungfrau-joch-i ciklus a kevesebb kiugrás miatt kiegyensúlyozottabbnak látszik, ami a magashegységi fagyott felszín és a vegetáció kisebb hatásának, valamint a globális háttér dominanciájának tulajdonítható. Ugyanis a felszínen található CO₂ források és nyelők elsődlegesen a határrétegben, és nem a szabad troposzférában gyakorolnak befolyást. Hosszú távon a határrétegbeli változások a szabad troposzférában is megjelennek, de már mérsékeltbben. Érdekes, hogy a késő nyári időszak során, a hazai referenciaterületen a 115 m-es magassági szint (248 m a.s.l.) hasonló értékeket produkál, mint a tőle ~ 660 km-es távolságban és 3450 m (a.s.l.) magasságban fekvő szabad troposzférikus állomás. Ez alapján azt mondhatjuk, hogy ilyenkor a légkör függőleges átkeveredése olyan mértékű, hogy a hegyhátsági 115 m-es és a jungfrau-joch-i szintek közötti különbség kiegyenlítődik.

A hazánkra is jellemző mérsékelt évi vegetáció életciklusának hatása jól kivehető a CO₂ koncentráció éves alakulásán. Mivel Debrecen környékén nagy kiterjedésű mezőgazdasági területek találhatóak, ezért ennek hatása jelentősen befolyásolja a légkör aktuális CO₂ koncentrációját. A növények tavaszi vegetációs időszakuk beindulásával, a szén asszimiláció révén több CO₂-t vonnak ki a légkörből, mint amennyit a légzés folyamán leadnak. Nyár végén a vegetáció növekedési időszakának lezárulta, valamint a haszonnövények betakarítása a CO₂ felvételének hiányával okozza a légköri koncentráció hirtelen megemelkedését. Haszpra és munkatársai (2008) kimutatták, hogy Hegyhátsálon a téli időszakban, a nettó ökológiai CO₂ kicserélődés (NEE) pozitív, tehát az vegetáció több, légzésből

Eredmények

származó CO₂-ot bocsát a légkörbe, mint amennyit megköt fotoszintézis útján. Ez alapján azt feltételeznénk, hogy a CO₂ koncentrációja március, április környékén kezd el csökkenni, mikor a NEE negatívvá válik, tehát a vegetáció több CO₂-t köt meg, mint amennyit kibocsát. Ezzel ellentétben a csökkenés már decemberben elkezdődik. A hegyhátsági CO₂ eredmények kapcsán valószínű, hogy az időjárás enyhülése, vagy a nappali időszakok hosszabbodása miatt a függőleges átkeveredés, így az anyagtranszport egyre erőteljesebbé válik december után. Emiatt a magasabb szintekről nagy mennyiségű tisztább levegő kerül le a felszín közelébe, felhígítva ezzel a téli, magasabb légköri CO₂ koncentrációt (Haszpra et al., 2008). Méréseim alapján az éves maximumok Debrecenben szintén a novemberi és decemberi hónapokra tehetők, hasonlóan a Hegyhátsálon megfigyeltekhez, ami után koncentráció csökkenés veszi kezdetét. A légmozgások kiterjedése miatt valószínű, hogy a Hegyhátsálon tapasztalt, átkeveredési magassággal és intenzitással kapcsolatos jelenség a magyarázat a Debrecenben megfigyelt szezonális változásokra is.



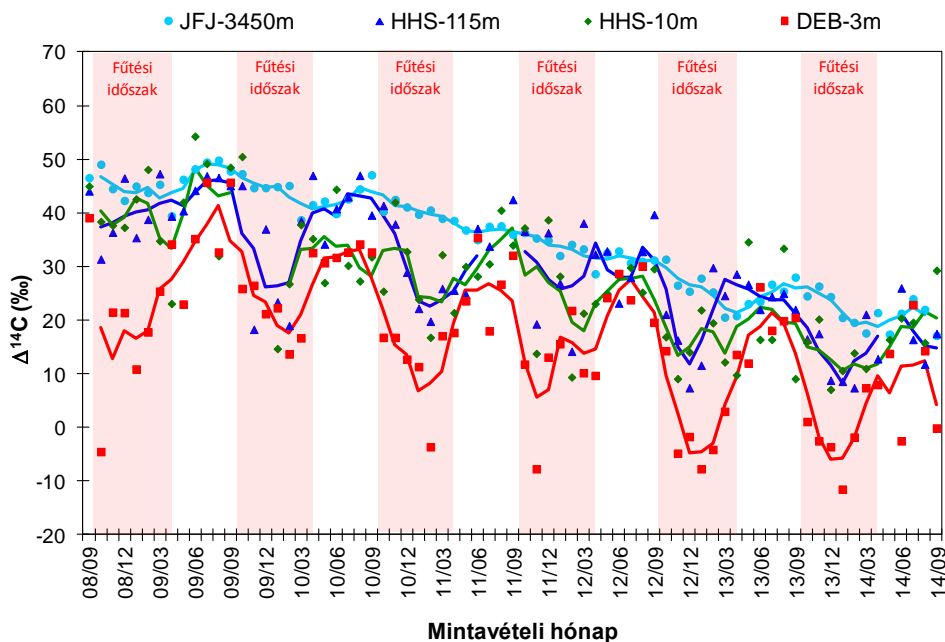
28. ábra: A DEB-3m és HHS-115m, valamint a DEB-3m és HHS-10m szintek közötti CO₂ koncentráció különbség az idő függvényében. A szezonális változások jobb megjelenítése érdekében centrális mozgóátlag görbét illesztettem az adatokra, melyek mérési bizonytalansága $\pm 0,5$ ppm körüli

A DEB-3m és HHS-115m-es mintavételi szintek között tapasztalható egy évszaktól függő, mégis tartós különbség, ami az egyes hónapok folyamán 4-27 ppm között változik (28. ábra). A még nyáron is, intenzív átkeveredési viszonyok mellett,

megfigyelhető magasabb havi átlagkoncentrációknak nagy szerepe van a magasabb éves koncentrációk kialakításában Debrecenben. A HHS-10 m-es mintavételi szinthez képest a téli időszakokban átlagosan 8 ppm, míg nyáron átlagosan 2 ppm többlet tapasztalható úgy, hogy bizonyos hónapokban akár 11 ppm-mel alacsonyabb érték is megfigyelhető Debrecenben. Nyáron a nappali vertikális átkeveredési magasság sokkal nagyobb, ezért a felszín közelében hasonló regionális értékek alakulnak ki, valamint a dús vegetáció is képes a koncentrációt jelentős mértékben lecsökkenteni. Ezzel szemben ősszel és télen, amikor az átkeveredési réteg egyre vékonyabb, a lokális források még nagyobb szerephez jutnak. Tehát a debreceni éves átlagkoncentráció különbségért főként a magasabb téli koncentrációk felelősek. Magyarországon az októberi hónap a fűtési szezon kezdetét, április közepe pedig a végét jelenti, ami alatt megnő a fosszilis tüzelőanyagoktól származó CO₂ kibocsátás is. Ez, illetve a vegetáció általi CO₂ asszimiláció hiánya jól észlelhető, magasabb téli havi CO₂ koncentrációkat idéz elő.

4.4. A légköri CO₂ fajlagos ¹⁴C koncentrációjának szezonális változása a referencia és városi állomásokon

Mivel a légköri CO₂ koncentrációjának jelentős napi és szezonális ingadozása van, valamint határozott többéves trend is megfigyelhető, ezért a természetes és emberi eredetű CO₂ hozzájárulásokat minél nagyobb felbontással, hosszú időskálán célszerű vizsgálni. A nagy pontosságú CO₂ koncentráció meghatározások mellett Debrecenben és a hegyhátsáli két magassági szinten 2008 szeptembere óta gyűjtünk havi légköri CO₂ lúgmintákat, melyeknek mérjük a fajlagos ¹⁴C koncentrációját. A 3.2.1. fejezetben ismertetett feltárást követően a lúgból kinyert nagy tisztaságú CO₂ gázban lévő ¹⁴C/¹²C arányt hagyományos proporcionális számláló (GPC) technikával mértük meg. A 29. ábra a 2008 szeptembere és 2014 októbere között a hegyhátsáli két magassági szinten és a Debrecenben vett minták $\Delta^{14}\text{C}_{\text{HHS-115m}}$, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{HHS-10m}}$ és $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DEB-3m}}$ értékeit mutatja. A teljes mérési bizonytalanság a saját mérési eredményeim (Debrecen és Hegyhátsál) esetében $\pm 5\%$. A korábbi fejezethez hasonlóan a szabad troposzférikus referencia állomással való összehasonlítás érdekében feltüntettem még a svájci Jungfrauoch (JFJ-3450m) mintavevő állomás azonos időszakra vonatkozó $\Delta^{14}\text{C}$ értékeit is, ahol a mérési bizonytalanság $\pm 2\%$ volt. A szezonális változások jobb megjelenítése érdekében centrális mozgóátlag görbét illesztettem az adatokra.



29. ábra: A magyarországi és jungfraujochi atmoszférikus CO₂ gáz Δ¹⁴C értékeinek alakulása (rajtuk 3 pontos mozgó átlag) 2008 szeptembere és 2014 októbere között. Az eredmények mérési hibája a junfraujochi méréseknél ±2‰, míg a debreceniéknél maximum ±5‰

A jungfraujoch-i referencia állomás levegőmintáinak éves átlag Δ¹⁴C értékei 2009 és 2014 között 46 ‰-ről 20 ‰-re csökkentek, 3 és 6 ‰ közötti éves csökkenéssel (átlagos csökkenés az időszakra: 5,2 ‰/év). A vizsgált időszak során az éves maximumok 49 ‰-ről 24 ‰-re, a minimum értékek 39 ‰-ről 17 ‰-re csökkentek (3. táblázat). Az éves maximum és minimum értékek közötti amplitúdó 5,6 és 10,4 ‰ között változott. Az egymást követő vizsgált évek téli és nyári időszakainak Δ¹⁴C átlagait tekintve a téli időszakokban 45 ‰-ről 22 ‰-re szélsőségesebb változásokkal, míg a nyáriaknál 47 ‰-ről 21 ‰-re csökken mérsékelt kilengésekkel.

Figyelembe véve az éves átlagok csökkenését és a változások amplitúdóit elmondhatjuk, hogy a szabad troposzférikus referencia területen a felszín közeli kibocsátások kiátlagolt hatását látjuk. A jungfraujoch-i állomás adatainak éves szezonális és az éves csökkenés összhangban van a Graven et al., (2012) által kimutatott, az utóbbi években az északi féltekén elhelyezkedő NOAA háttérállomásokon jelentkező 5 ‰/év csökkenéssel. Levin és munkatársai (2011) a JFJ-3450 m állomáson a Heidelbergi Megfigyelő Hálózat részeként folytattak szezonális vizsgálatokat és az északi félgömbön elhelyezkedő, több

Eredmények

háttérállomáson megfigyelhető nagyon hasonló szezonalitást tapasztaltak, vagyis szeptemberben maximumot, míg a késő március-kora áprilisi időszakban minimumot. Modellszámítások alapján az 1988-tól tapasztalt légköri fajlagos ^{14}C koncentráció csökkenést már nem a környezeti szférák elnyelési folyamatai, hanem a globálisan kibocsátott fosszilis ^{12}C hígító hatása, vagyis a Suess-effektus okozza. A tanulmány a légköri fosszilis kibocsátások hatását a $\Delta^{14}\text{C}$ csökkenésre ekkor 12 és 14 ‰/év közöttire becsüli amellet, hogy az 1980 években a déli félgömbön 20 ‰/év volt az Antarktisz körüli tengerek elnyelésének tulajdonított csökkenés. A légköri fajlagos ^{14}C koncentráció csökkenés 2010 után már csak 5 ‰/év körülire tehető, amiben minden bizonnyal nagy szerepet játszik a déli óceánok telítődése és esetleges forrássá válása. Ezt kompenzáló tényező, hogy a sztratoszférikus hozzájárulás nyaranta 5 ‰/évvel növeli a felhígult északi troposzféra ^{14}C mennyiségét. A jungfrau-joch-i $\Delta^{14}\text{C}$ adatokon látszódnó csökkenést a többi északi háttér állomáshoz viszonyítva a fosszilis CO_2 kontinentális hatása jobban befolyásolja (Levin et al., 2011).

3. táblázat: A vizsgált helyszíneken mért légköri $\Delta^{14}\text{C}$ értékek éves, téli és nyári átlaga (és a minimum és maximum adatok) ‰-ben kifejezve

Mintavételi szint	2009	2010	2011	2012	2013	2014
JFJ-3450m						
Éves átlag	46 (39-50)	43 (39-47)	37 (35-41)	31 (25-34)	25 (21-28)	20 (17-24)
Téli átlag	45 (42-49)	44 (39-47)	41 (39-43)	34 (32-36)	26 (21-31)	22 (18-26)
Nyári átlag	47 (39-50)	43 (40-47)	37 (35-39)	31 (29-33)	25 (21-28)	21 (17-24)
HHS-115m						
Éves átlag	40 (18-47)	37 (19-47)	29 (19-43)	26 (7-40)	22 (9-30)	16 (7-26)
Téli átlag	39 (31-47)	30 (18-45)	29 (20-41)	29 (14-38)	19 (7-30)	13 (7-21)
Nyári átlag	44 (39-47)	42 (34-47)	33 (25-43)	32 (23-40)	25 (22-29)	17 (12-26)
HHS-10m						
Éves átlag	43 (23-54)	31 (15-44)	29 (14-41)	22 (9-30)	18 (7-35)	16 (8-29)
Téli átlag	40 (35-48)	33 (15-51)	29 (17-42)	25 (9-39)	16 (9-22)	13 (7-20)
Nyári átlag	42 (23-54)	33 (27-44)	31 (21-41)	27 (23-30)	20 (9-35)	18 (8-29)
DEB-3m						
Éves átlag	29 (11-46)	25 (13-34)	16 (-8-35)	16 (-5-30)	8 (-8-26)	3 (-12-23)
Téli átlag	15 (-5-25)	21 (14-27)	12 (-4-17)	11 (-8-22)	0 (-8-14)	-2 (-12-7)
Nyári átlag	36 (23-46)	32 (31-34)	26 (18-35)	23 (10-30)	18 (12-26)	9 (-3-23)

A hegyhátsáli 115 m-es mintázási szintről vett havi CO_2 lúgminták fajlagos ^{14}C koncentrációja ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{HHS-115m}}$) 2008 és 2014 között 40 ‰-ről 16 ‰-ra csökkent 4 és 7 ‰/év közötti csökkenéssel. A vizsgálati időszak alatt itt már 3-8 ‰-kel alacsonyabb éves átlagok figyelhetők meg a szabad troposzférikus referenciához

Eredmények

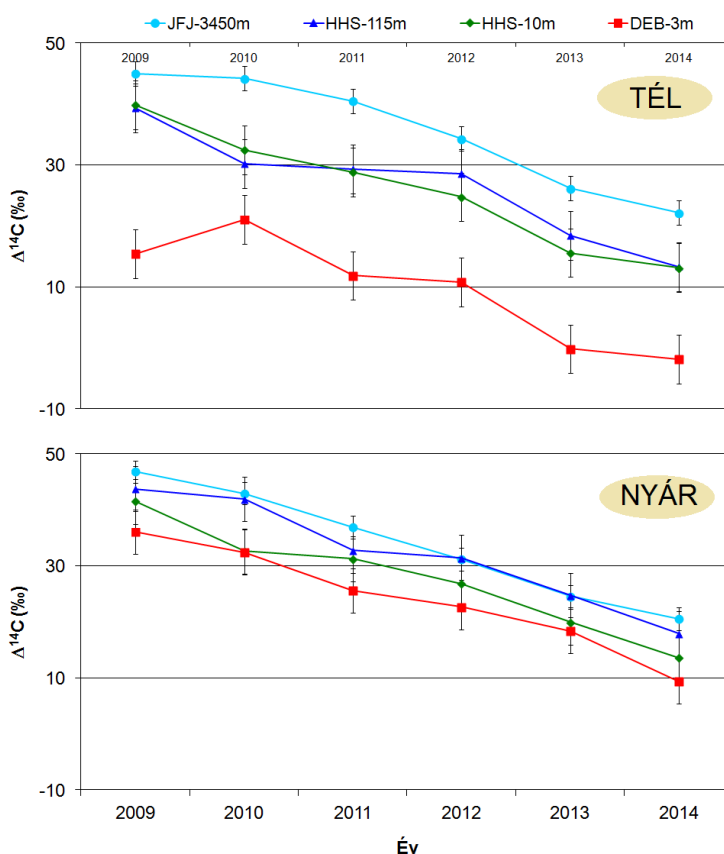
viszonyítva, ami a fosszilis többlet (^{14}C -mentes) CO_2 hatására utal. Ebben az esetben az éves maximum és minimum értékek közötti amplitúdó 19 és 32 ‰ között változik. A minimum értékeket minden egyes évben a téli időszakban figyelhetjük meg. A fűtési, vagyis téli időszakokban a ^{14}C fajlagos mennyisége 39 ‰-ről 13 ‰-re csökkent, míg a nyári, fűtés nélküli időszakok átlagai 44 ‰-ről 17 ‰-re csökkentek le. A téli és nyári időszakokban szintén átlagosan 5 ‰/év körüli csökkenést tapasztaltam, a globálisan megfigyelt értékhez hasonlóan.

A magyarországi vizsgálatok során az általunk regionális referenciaként használt $\Delta^{14}\text{C}_{\text{HHS-115m}}$ értékeket összehasonlítottam az európai kontinentális referenciaterület $\Delta^{14}\text{C}_{\text{JFJ-3450m}}$ értékeivel. A nyári időszakok alkalmával a hegyhátsági állomás és a szabad troposzférikus referencia értékek között nem figyelhető meg szignifikáns eltérés, ami kontinentális szinten, nagy magasságig jól elkeveredett, homogénnek tekinthető légtömeg mintázását tükrözi. A szabad troposzférikus referenciához viszonyított nagyobb ingadozás a helyi hatások, mint a lokális meteorológiai tényezők, a talaj, a vegetáció, vagy a fosszilis források nagyobb szerepére utal. Jelentősebb különbséget a $\Delta^{14}\text{C}_{\text{JFJ-3450m}}$ és a $\Delta^{14}\text{C}_{\text{HHS-115m}}$ értékek között a téli és tavasz eleji időszakok alatt tapasztaltam, ahol a hegyhátsági 115 m-es szint alacsonyabb értéke a ^{14}C -ban szegény CO_2 nagyobb relatív részesedését tükrözi. Tavasszal a magashegységi állomáson később kezd el növekedni a ^{14}C fajlagos koncentrációja, és a növekedésben a sztratoszférikus eredetű ^{14}C szezonális lekeveredése jelentős szerepet játszik. A HHS-115m-en tapasztalt korábbi emelkedés magyarázat, hogy december után a fosszilis eredetű CO_2 az egyre vastagabb átkeveredési réteg nagyobb légtömegében kisebb hatást fejt ki. Később a télen, lokálisan kialakult $\Delta^{14}\text{C}$ különbséget nyáron a légkör intenzív átkeveredése kompenzálja a szabad troposzférikus referencia szintjére, de már egy alacsonyabb egyensúlyi értékre, ami jól kivehető csökkenő $\Delta^{14}\text{C}$ trendet eredményez. Tehát elmondható, hogy az éves átlagok esetén megfigyelt különbséget, hasonló nyári értékek mellett nagyrészt a télen jelentkező, alacsonyabb $\Delta^{14}\text{C}$ értékek okozzák.

A hegyhátsági 10 m-es mintavételi szintről folyamatosan gyűjtött havi CO_2 minták fajlagos ^{14}C koncentrációja ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{HHS-10m}}$) 2009 és 2014 között 43 ‰-ről 16 ‰-re csökkent 3 és 11 ‰ közötti éves csökkenéssel. A nyáron megfigyelhető maximum értékek 54 ‰ és 29 ‰, míg a téli minimumok 23 ‰ és 8 ‰ közöttiek. Az éves maximum és minimum értékek közötti amplitúdó a 21 és 31 ‰ közötti sávban változik. A téli időszakra számolt átlag 40 ‰-ről 13 ‰-re csökkent 2008 és 2014 között úgy, hogy egyik évben sem volt 4 ‰-től nagyobb, tehát a mérések hibáját meghaladó eltérés a 115 m-es mintavételi szint eredményeihez viszonyítva. Érdekes módon a 2010-es nyári időszakban egy majdnem 10 ‰-es különbséget tapasztaltam a két szint között, de a többi évben a mérési bizonytalanságon belül volt az eltérés.

Eredmények

Az éves átlagok nagyon hasonlóak a HHS-115 m-en megfigyeltekhez, de az éves ingadozások nagyobb amplitúdói mutatják, hogy itt, közelebb a felszínhez nagyobb szerephez jut a lokális/regionális CO₂ források és nyelők befolyásoló hatásának. A felszíni talaj, a növényzet és a fosszilis források közelsége megnöveli a változások amplitúdóját, de a magassági hatás miatt ezek a 115 m-es szintre már kisebb befolyással vannak.



30. ábra: A jungfrauoch-i, hegyhátsáli és debreceni állomásokon megfigyelt átlagos téli, valamint nyári $\Delta^{14}\text{C}$ értékeinek éves szerinti alakulása

A debreceni 3 m-es mintavételi szintről vett havi CO₂ minták $\Delta^{14}\text{C}$ értékei 2008 és 2014 között 29 ‰-ről 3 ‰-re csökkentek 0 és 8 ‰/év-es csökkenéssel, ami azt mutatja, hogy a következő évben akár ugyanakkora is lehet a CO₂ gáz fajlagos ¹⁴C koncentrációja, mint az előző évben. A maximum értékek 46 ‰-ről 23 ‰-re míg a minimumok 11 ‰-ről -12 ‰-re csökkentek, ahol a negatív tartományú érték jelzi, hogy a természetesnek tekintett légköri ¹⁴C szint alatt járunk. Az éves maximum és minimum értékek közötti amplitúdó a 22 és 43 ‰ közötti sávban

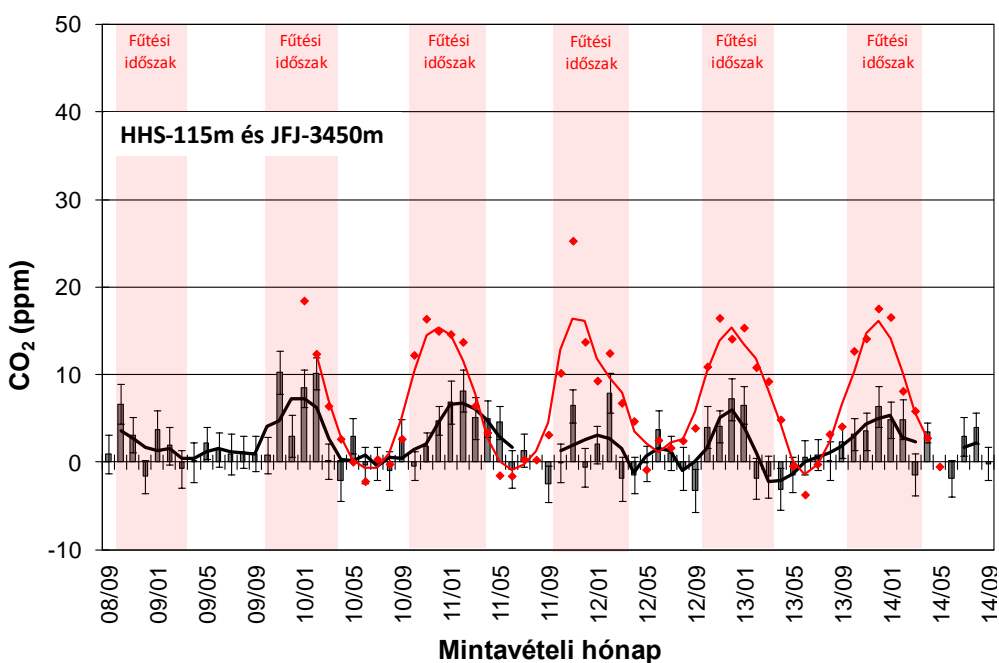
változik. A téli időszakokra kapott átlagok 15 ‰-ről -2 ‰-re csökkentek. A két hegyhátsági szint 13 ‰-es téli $\Delta^{14}\text{C}$ átlag értéke 2014-ben ott tartott, ahol a 2009-es debreceni kezdő 15 ‰ érték volt. A nyári időszakokra számolt fajlagos ^{14}C koncentráció a 2009-es 36 ‰-ről a 2014-es 9 ‰-re csökkent a debreceni CO_2 -ban, és csak kisebb eltéréseket tapasztaltunk akár a hegyhátsági, akár a jungfraujoch-i adatokkal összehasonlítva (30. ábra). Ebből arra következtetnek, hogy nyáron a források, valamint a nyelők hatását felülmúlja a meteorológiai viszonyok hatása, és a kialakult vastag átkeveredési rétegben a lokális különbségek kiegyenlítődnek. Ezzel szemben télen vékonyabb átkeveredési réteg alakul ki a légkörben, ami meghatározza a források és nyelők felszín közeli, lokális befolyását. A 2011-es évtől kezdve a debreceni éves minimumok a negatív tartományban helyezkednek el, ami a téli időszakos átlagokon is látszik, és eredetét tekintve a fosszilis kibocsátások hatásának fogható fel (Molnár et al., 2010b).

A magyarországi két helyszín három mintavételi szintjének $\Delta^{14}\text{C}$ eredményeit tekintve mindenhol jellemző a szezonális változás, továbbá a hosszú távú trendekben hasonló csökkenés figyelhető meg. Mindazonáltal a különböző szintek jelentős eltéréseket mutatnak a rövid idejű fluktuációk terén. A vizsgált időszakban, egyik évről a másikra HHS-115m-en; HHS-10m-en, és DEB-3m-en átlagosan 5 ‰-kel csökkentek a $\Delta^{14}\text{C}$ értékek, ami konzisztens az irodalmi adatokkal. A teljes időszak alatt a $\Delta^{14}\text{C}_{\text{HHS-115m}}$ értékek átlagosan 12 ‰-kel voltak magasabbak a DEB-3m-inél, ami az egyes évek 10-14 ‰-es különbségeinek átlagos értéke.

A szezonális ingadozáson belül minden évben a HHS-115m-en figyeltük meg a legmagasabb $\Delta^{14}\text{C}$ értékeket, mégpedig a július-szeptember közötti időszakban. E nyári, magasabb értékeket részben az átkeveredési magasság megnövekedése okozza, ugyanis ilyenkor megjelenik a troposzféra magasabb rétegeinek hatása, ahová tavasszal ^{14}C -ben gazdag levegő került le a sztratoszférából (Tans et al., 1979). Másik növelő hatás a mérsékelt égövi vegetáció lehet, mivel ez az utóbbi 35 évben a többlet ^{14}C egyik forrásává vált, a biomaszában elraktározott antropogén ^{14}C (atombomba-csúcs) lassú, akár emberi eredetű visszakeveredése miatt (Levin et al., 2011). Az évek legalacsonyabb értékei méréseink alapján a december-februári időszakokban jelentkeztek Debrecenben, aminek okaként az alacsony keveredési rétegben megjelenő téli, ^{14}C -mentes, fosszilis eredetű CO_2 kibocsátás hatását feltételezem. A fosszilis kibocsátás hatását a következő fejezetben részletesen tárgyalom.

4.5. A magyarországi légköri fosszilis többlet CO₂ koncentrációjának szezonális alakulása a szabad troposzférikus háttérhez képest

Az abszolút CO₂ ($c_{\text{HHS-115m}}$, $c_{\text{HHS-10m}}$ és $c_{\text{DEB-3m}}$) és a fajlagos ¹⁴C koncentráció ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{HHS-115m}}$, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{HHS-10m}}$ és $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DEB-3m}}$) adatok ismeretében, a 3.2.2. fejezetben bemutatott modell és 11. képlet segítségével lehetőségünk van meghatározni a fosszilis eredetű többlet CO₂ koncentrációját adott helyre, egy kiválasztott referenciaterülethez képest. A kapott eredmények hibáit a hibaterjedési törvény szerint határoztam meg és a fosszilis eredményekre vonatkozólag a maximális értéke ± 3 ppm-nek adódott. A jungfraujoch-i állomáson mért $\Delta^{14}\text{C}$ adatok reprezentálják az északi félgömb közepes szélességein a közvetlen felszíni hatásoktól mentes szabad troposzférát, így az elemzésbe ezt az állomást ($c_{\text{JFJ-3450m}}$, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{JFJ-3450m}}$) is bevontam, és összehasonlítást végeztem a magyarországi állomások adataival.



31. ábra: A hegyhátsági 115 m-re számolt fosszilis többlet CO₂ koncentráció a szabad troposzférikus háttérhez képest (c_{fossilis} , szürke oszlop), illetve a mért CO₂ koncentrációk különbsége ($c_{\text{HHS-115m}} - c_{\text{JFJ-3450m}}$, pirossal)

Először a hegyhátsági, regionális állomás szintjeire számolt, jungfraujoch-i referenciaszinthez viszonyított fosszilis többlet CO₂ (c_{fossilis}) koncentrációját hasonlítom össze a helyszíneken mért CO₂ koncentrációk különbségével ($c_{\text{HHS-115m}} - c_{\text{JFJ-3450m}}$) (31. ábra). A változások jobb megfigyelése érdekében a fosszilis

Eredmények

többlet és a CO₂ koncentráció különbség adatoknál ábrázoltam a centrális mozgóátlag görbét is. A JFJ-3450m szint CO₂ koncentráció adatai 2010 januárjával kezdődően vannak feltüntetve. Fontos megjegyezni, hogy kutatások szerint a fosszilis forrásoktól származó hozzájárulás még a magashegységi állomás CO₂ koncentrációjára is hatással van, így a következőkben bemutatott fosszilis többlet adatok mindig a referenciaszinthez viszonyított, relatív eltérésként értendők (Levin et al., 2007). A Hegyhátsál 115 m-en és a jungfrau-joch-i állomáson mért CO₂ koncentráció adatok különbségének éves átlagai az összehasonlítható időszakban stabilan 7 ppm körüliek. A különbségek éves maximumai 17 és 25 ppm, a minimumok pedig -4 és -1 ppm közöttinek adódtak. A CO₂ koncentráció különbségeket elemezve telente átlagosan 13 ppm-mel magasabb értékek figyelhetők meg Hegyhátsálon, míg nyáron ez az eltérés 3 ppm alattinak, tehát relatíve alacsonynak adódik, ahogy az a 4.3. fejezetben is utaltam rá.

A fosszilis többlet CO₂ koncentrációk vizsgálati időszakra vett átlaga 2 ppm körüli úgy, hogy az éves adatok 1 és 3 ppm között változnak. A fosszilis többlet inkább télen jelenik meg ezen a szinten, ami 2 és 6 ppm között változik. A nyári időszakokban nem kaptam a fosszilis koncentráció számítások bizonytalanságát meghaladó értéket, ami a nyári intenzív elkeveredésre vezethető vissza, ugyanis ilyenkor a JFJ-3450m-en is megjelenhet némi fosszilis hozzájárulás. Mindezek alapján elmondható, hogy a HHS-115m szint a téli időszakban tartalmaz fosszilis eredetű többlet CO₂-ot a szabad troposzférikus referenciaszinthez képest, ami nyáron már nem kimutatható (4. táblázat).

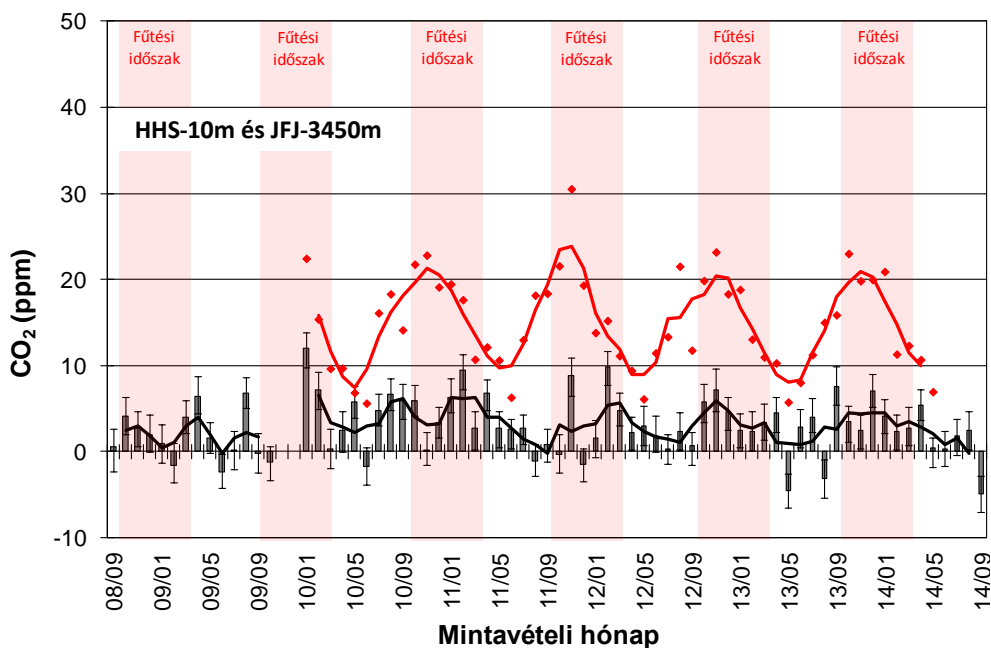
4. táblázat: A JFJ-3450m referenciaszinthez képest számolt, magyarországi mintavételi szinteken megjelenő fosszilis többlet CO₂ (c_{fosszilis}) éves és időszakos átlag koncentrációi ppm egységben kifejezve

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Átlag
HHS-115m							
Éves átlag	2,2	2,3	3,1	1,9	1,3	2,1	2,1
Téli átlag	2,2	5,5	4,4	2,3	3,1	3,6	3,5
Nyári átlag	1,1	0,4	1,5	-0,1	-0,1	1,7	0,7
HHS-10m							
Éves átlag	4,1	4,4	3,3	3,7	2,7	1,6	3,3
Téli átlag	2,0	4,6	4,6	3,8	4,3	3,7	4,6
Nyári átlag	2,1	4,0	2,4	1,7	1,8	0,9	2,1
DEB-3m							
Éves átlag	6,8	7,2	8,5	6,0	6,9	6,0	6,9
Téli átlag	11,7	9,2	11,6	9,6	10,9	10,1	10,5
Nyári átlag	4,1	4,1	4,4	3,4	2,5	4,5	3,8

Eredmények

Az abszolút CO₂ koncentráció különbségből a fosszilis eredetű többlet CO₂ koncentráció kivonásával becsülhetjük a modern, valószínűleg nagyrészt természetes hozzájárulás mértékét, ami jelen esetben akár 5-15 ppm is lehet havi szinten. Ez szintén főként ősz végén, és a téli időszak alatt jelentkezik, ugyanis nyáron a vegetáció CO₂ asszimilációja 115 m-en is képes csökkenteni, télen pedig a légzés megnövelni a légköri CO₂ koncentrációját. Saját vizsgálataim alapján a hegyhátsági 115-m-en ez a CO₂ többlet főként modern eredetű. Bár hajlamosak lehetünk egy terület légköri CO₂ koncentráció növekedését tisztán fosszilisnek tekinteni, a kontinens fölötti CO₂ koncentráció napi és szezonális változásban a bioszférával és talajjal történő kicserélődés jelentős szerepet játszik, így a modern hozzájárulás igen számottevő lehet (Miles et al., 2012).

A hegyhátsági 10 m-es szint abszolút koncentráció különbség adatait vizsgálva az átlagosan 14-17 ppm-nek adódik a vizsgált években, ami több mint kétszerese a 115 m-es szintre meghatározott átlagnak (32. ábra).



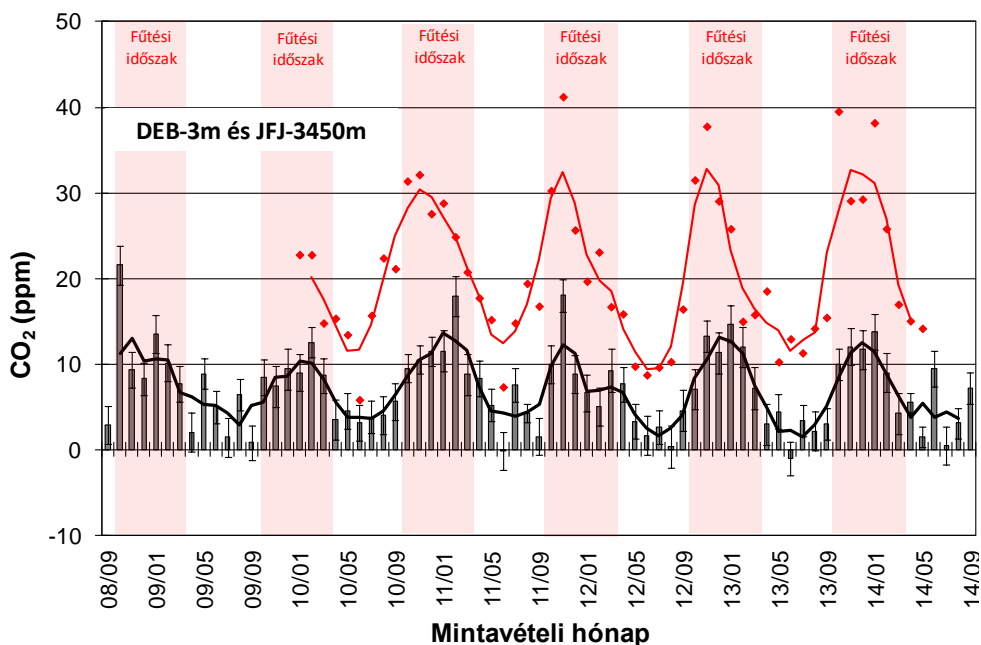
32. ábra: A hegyhátsági 10 m-re számolt fosszilis többlet CO₂ koncentráció a szabad troposzférikus háttérhez képest ($c_{\text{fosszilis}}$, szürke oszlop), illetve a mért CO₂ koncentrációk különbsége ($c_{\text{HHS-10m}} - c_{\text{JFJ-3450m}}$, pirossal)

A 23-31 ppm körüli maximum eltérések a téli időszakokban figyelhetők meg, míg a 6 ppm körüli minimumok főleg tavasz végén, nyár elején jelentkeznek. A CO₂ koncentráció különbségeket elemezve telente átlagosan 18 ppm-mel magasabb értékek figyelhetők meg Hegyhátsálon, és nyáron is jelentkezik egy átlagos 12 ppm-es különbség. A nyári időszakot illetően ezt nagy valószínűséggel az éjszaka kialakult magasabb koncentrációk okozzák, amikor a vegetáció és a talaj CO₂ forrás jellege válik uralkodóvá és a kibocsátott CO₂ felhalmozódik a felszín közeli rétegben.

A fosszilis többlet CO₂ koncentrációját tekintve az éves átlagok 2 és 4 ppm közöttiek és 3 ppm a vizsgált időszakot átfogó átlag. Az éves maximumok 5 és 12 ppm között változnak, míg a minimumok -5 és 0 ppm-nek adódnak. A felszín közeli fosszilis szennyezésen túl a negatív érték megjelenésében a mérési/analitikai bizonytalanság is szerepet játszhat. A téli időszakokra átlagosan 2 és 5 ppm fosszilis többlet a jellemző. A nyári időszakokban egy 1 és 4 ppm közötti fosszilis koncentráció mutatkozik, ami az eredmények bizonytalanságának határán mozog. Mivel a mintavételi állomás a hegyhátsáli fosszilis forrásoktól távolabb helyezkedik el, ezért itt a fosszilis hozzájárulás inkább a lokális és regionális források (akár Budapest vagy Bécs) kevert hatásának tulajdonítható.

A két helyszín CO₂ koncentráció különbségének modern hozzájárulása itt is 5-20 ppm körüli, télen megfigyelhető maximumokkal. Mivel a felszín feletti 10 m-es szintig a levegő CO₂ tartalma aktívan részt vesz a felszíni kémiai és biológiai folyamatokban, ezért télen inkább a talaj és vegetáció kibocsátása és az alacsony átkeveredési réteg, míg nyáron a talaj kibocsátása, a vegetáció nappali CO₂-ot csökkentő, éjszakai növelő hatása, valamint a nappal magas, éjjel alacsonyabb planetáris határréteg együttesen befolyásolják a koncentráció fluktuációját.

A debreceni 3 m-es adatokkal történő összehasonlítás során, a koncentráció különbség éves átlagai 19 és 22 ppm között változnak 32 és 41 ppm-es maximumokkal, illetve 6 és 10 ppm-es minimumokkal (33. ábra). A téli, vagyis fűtési időszakok CO₂ koncentráció különbségei már 20 és 28 ppm közöttiek és a fűtésmentesekben is 12 és 16 ppm közöttinek adódnak.



33. ábra: A debreceni 3 m-re számolt fosszilis többlet CO₂ koncentráció a szabad troposzférikus háttérhez képest (c_{fossilis} , szürke oszlop), illetve a mért CO₂ koncentrációk különbsége ($c_{\text{DEB-3m}} - c_{\text{JFJ-3450m}}$, pirossal)

A fosszilis többlet CO₂ koncentrációját tekintve az éves átlagok itt már 6 és 9 ppm közöttiek. A nyári időszakok fosszilis koncentráció átlagai 3-5 ppm körül alakulnak, télen azonban az átlagos fosszilis hozzájárulás 11 ppm a hatéves időszak alatt, ami az egyes évek 9 és 12 ppm-es hozzájárulásaiból adódik (4. táblázat).

Az eredmények alapján elmondható, hogy a DEB-3m és JFJ-3450m-es mintavételi szintek közötti abszolút CO₂ koncentráció különbség hozzávetőlegesen a háromszorosa a HHS-115m és JFJ-3450m közötti különbségnek. Kutatások alapján a városi környezetben a vegetáció CO₂ koncentrációt csökkentő hatása kisebb, mint a háttérterületen, de még így is látványosan jelentkezhet (Hutyra et al., 2011), amit Debrecenben is tapasztaltam. Továbbá, a városi környezetben az abszolút CO₂ koncentráció egy részét már a nagyobb fosszilis eredetű frakció adja, évszaktól függetlenül. Debrecenben ez a fosszilis mennyiség nem írható kizárólag a városi kibocsátás számlájára, ugyanis a HHS-10m szint esetében is láttuk, hogy még a regionális referenciaként szereplő helyszínen is jelentkezik egy 4-5 ppm-es téli, valamint 2 ppm-es nyári fosszilis többlet. Tehát ezt figyelembe véve Debrecen és környéke regionális szinten csak körülbelül 6-7 ppm fosszilis többletért lehet felelős télen, míg nyáron ez az érték csupán 1-2 ppm körülire tehető. Ennélfogva, ha csak a szabad troposzférikus referencia értékekhez viszonyítanánk, akkor egy közel

kétszeres faktorról becsülnék túl Debrecen fosszilis CO₂ kibocsátását, mely jelenségre saját vizsgálataikban Turnbull és munkatársai is rámutattak (Turnbull et al., 2015).

A CO₂ koncentráció különbség modern frakciója Debrecenben is 5-20 ppm közötti érték, télen megfigyelhető maximumokkal, ami a HHS-10 m-es adatok rendkívüli hasonlóságával még inkább alátámasztja a talaj és vegetáció, mint CO₂ források és nyelők jelentőségét a szezonális változás befolyásolásában.

A németországi Heidelberg város légköri állomásán (N 49°24', E 8°42', 116 m a.s.l.) Levin és munkatársai 2 hetes integrált CO₂ lúgmintákon végeznek ¹⁴C vizsgálatokat. A 1980-as évek végétől egészen a 2000-es évek elejéig tartó időszakban a Δ¹⁴C értékei télen 30-60 ‰-kel, nyáron 10-30 ‰-kel voltak alacsonyabbak a JFJ-3450m szinthez képest. A számított c_{fosszilis} éves átlagos értéke 10 ppm, ami a téli időszakban 14 ppm-et, a nyáriban 7 ppm átlagos értéket mutat. Ott, a téli maximumok sokszor a 20 ppm-et is megközelítették, néha még ezt az értéket is meghaladták (Levin et al., 2003). A heidelbergi fosszilis CO₂ koncentrációkkal összehasonlítva, Debrecenben közel feleakkora értékeket látunk, ami a németországi fosszilis tüzelőanyagok nagyobb arányú felhasználását is reprezentálja. Másrészt a német város a Neckar folyó völgyében helyezkedik el, ahol a légtömegek advekció általi transzportja kisebb hatást fejt ki a légköri anyagok hígításában, szemben Debrecen jóval nyitottabb, síkvidéki elhelyezkedésével.

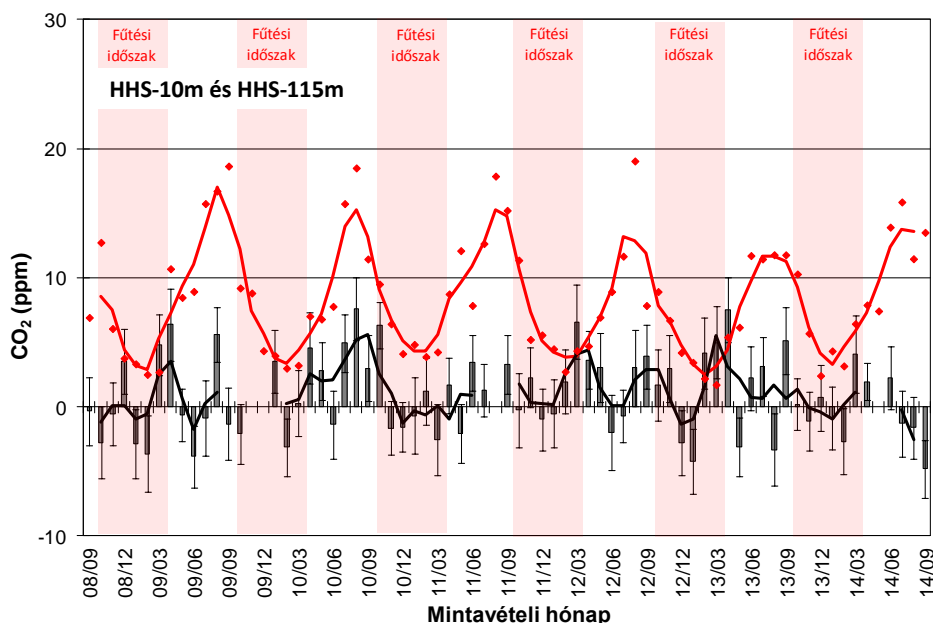
Az észak-hollandiai partoknál elhelyezkedő Lutjewad légköri CO₂ állomás (N 53°24', E 6°21', 1 m a.s.l.) minimum Δ¹⁴C értékei a 2006 és 2009 közötti időszakban 30 ‰-ről a 0 ‰ érték közelébe csökkentek. Ez megegyezik a Levinék által megfigyelt sebességgel. Az erre az időszakra kapott, JFJ-3450m-hez viszonyított regionális c_{fosszilis} értékek 3-5 ppm-es nyári minimummal, valamint 10-15 ppm-es téli maximumokkal rendelkeznek, ami nagyon hasonló a Debrecen városára kapott értékekhez (van der Laan et al., 2010).

4.6. A debreceni fosszilis többlet CO₂ koncentráció szezonális alakulása a hegyhátsági regionális referenciaállomáshoz képest

A hegyhátsági 115 m és 10 m-es mintavételi szintek CO₂ koncentráció különbség eredményeit összehasonlítva az éves átlagok 7 és 9 ppm közzé estek 12-19 ppm közötti maximumokkal és 2-4 ppm közötti minimumokkal. A vizsgálati időszakban télen 5-6 ppm közötti, nyáron pedig 10-13 ppm közötti CO₂ koncentráció különbség tapasztalható. Fontos megjegyezni, hogy az eddigiekkel ellentétes módon itt az eltérések maximumai a nyári, míg a minimumai a téli időszakra esnek (34. ábra).

Eredmények

Hegyhátsálon, a két különböző magasságban, egy időben vett minták $\Delta^{14}\text{C}$ értékei a mérési bizonytalanságon belül szinte minden hónapban azonosnak adódtak. Ebből következően a fosszilis többlet CO_2 mennyiségének éves átlagai 0 és 2 ppm között változtak, ami nem haladja meg a számított fosszilis CO_2 eredmények bizonytalanságát. Ez azt jelenti, hogy csak ritkán jelenik meg kimutatható fosszilis CO_2 többlet a HHS-10m-es magasságban, amennyiben ezt a 100 m-rel magasabbról származó helyi levegőhöz hasonlítjuk (5. táblázat).



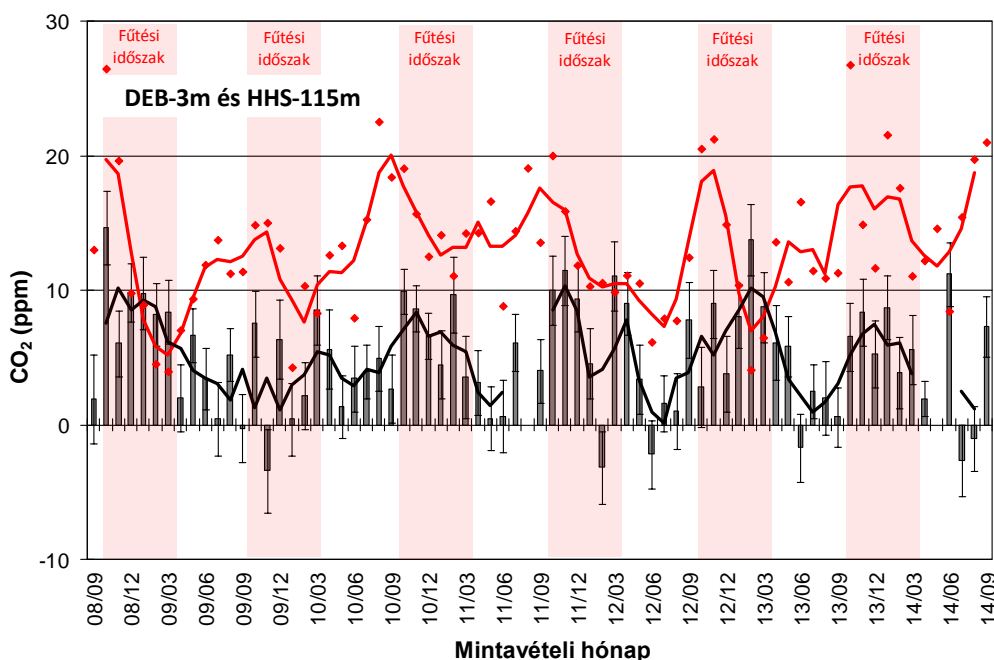
34. ábra: A hegyhátsáli 10 m-re számolt fosszilis többlet CO_2 koncentráció a hegyhátsáli 115 m-hez képest ($c_{\text{fosszilis}}$, szürke oszlop), illetve a mért CO_2 koncentrációk különbsége ($c_{\text{HHS-10m}} - c_{\text{HHS-115m}}$, pirossal)

5. táblázat: A HHS-115m referenciaszinthez képest számolt fosszilis többlet CO_2 időszakos átlag koncentrációi ppm egységben

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Átlag
HHS-10 m							
Éves átlag	0,2	2,1	0,6	1,7	1,4	0,4	0,8
Téli átlag	-0,2	-0,4	0,2	1,5	1,1	0,1	0,4
Nyári átlag	0,9	3,6	1,5	1,8	1,9	-1,7	1,3
DEB-3 m							
Éves átlag	4,5	4,9	5,7	4,1	5,5	4,4	4,9
Téli átlag	9,5	3,6	7,2	7,2	7,7	6,4	6,9
Nyári átlag	2,9	3,7	2,9	3,5	2,6	3,4	3,2

Eredmények

A feltételezhetően jobban szennyezett 10 m-es, és a lokális szennyező források (gépkocsik, a környező falvak kéményei) feletti 115 m-es szint levegőjének $\Delta^{14}\text{C}$ értékeiben sem látszik szignifikáns eltérés. Az esetleges fosszilis hozzájárulás szezonális nélkül jelentkezik a 10 m-es szinten. Ebből arra következtettek, hogy itt a fosszilis hozzájárulás ténylegesen a helyi forrásoktól, illetve kismértékben a regionális advekción transzporttól függ, de alapjában véve átlagosan csupán 1-2 ppm-es fosszilis hozzájárulásról beszélhetünk. Ez érdekes módon, és az eddigi összehasonlításoktól eltérően, nem a fűtési, hanem a nyári, fűtés nélküli időszakban jelentkezik, ami inkább a közlekedés nagyobb szerepére utal a lakossági fűtéssel szemben.



35. ábra: A debreceni 3 m-re számolt fosszilis többlet CO_2 koncentráció a hegyhátsági 115 m-hez képest ($c_{\text{fosszilis}}$, szürke oszlop), illetve a mért CO_2 koncentrációk különbsége ($c_{\text{DEB-3m}} - c_{\text{HHS-115m}}$, pirossal)

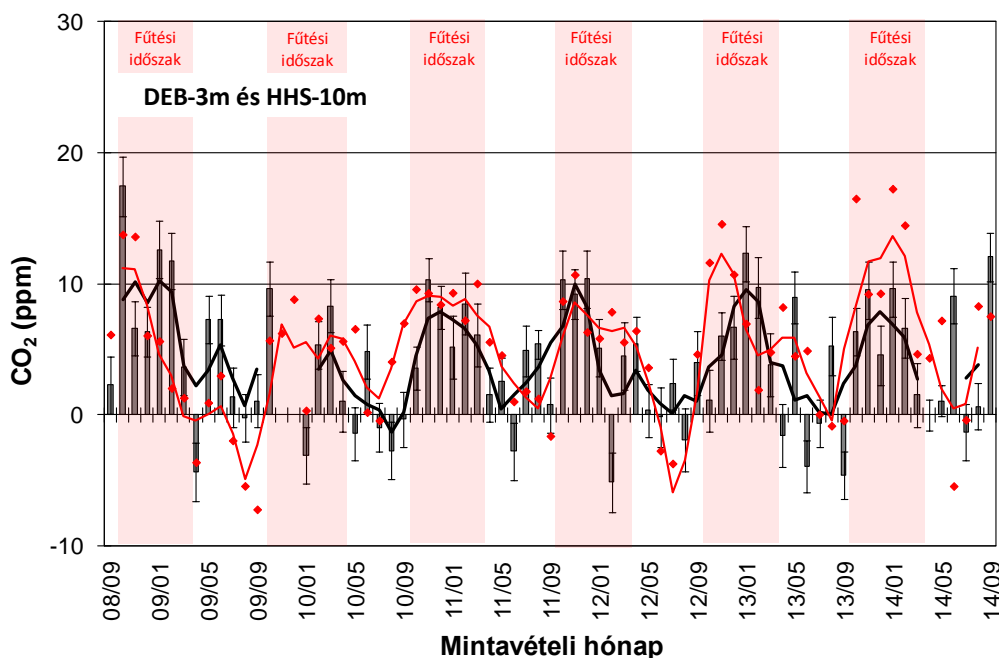
A magyarországi regionális referenciaállomás 115m-es szintjének CO_2 koncentrációihoz viszonyítva a DEB-3m adatait, az éves átlagos koncentráció eltérések 11-16 ppm közzé esnek 15 és 27 ppm közötti éves maximumokkal, valamint 4 és 9 ppm közötti minimum értékekkel (35. ábra). A téli, fűtési időszakban 11-17 ppm-es, nyáron pedig 9 és 15 ppm közötti időszakos átlagokat kaptam.

Eredmények

A fosszilis eredetű többlet CO₂ koncentrációját vizsgálva az éves átlagok 4 és 6 ppm között változnak 9-14 ppm-es maximumokkal. A téli időszakokra kapott átlagok magasabbak, 4 és 10 ppm körüliek, míg a nyáriak 2 és 4 ppm közötti értékek (5. táblázat).

A modern eredetű hozzájárulás maximuma 15 és 20 ppm közzé tehető őszi, valamint tél eleji előfordulással. Ebben az esetben is fontos megemlíteni, hogy az abszolút CO₂ koncentráció különbség átlagosan feléért, még télen is a modern, és nem a fosszilis hozzájárulás a felelős.

Végül a DEB-3m-es szint koncentráció különbség adatait a HHS-10m-es szint adataival összehasonlítva az éves átlagok az első év 1 ppm-es értékét kivéve a 4-6 ppm-es tartományba esnek. A téli időszakot vizsgálva egy 6-12 ppm-es, nyáron -2 és 4 ppm közötti eltérés adódik, tehát relatíve kicsi a koncentrációkülönbség. Ráadásul alkalmanként a referenciaterületen magasabb abszolút CO₂ koncentráció is felléphet a városi levegőhöz képest (36. ábra).



36. ábra: A debreceni 3 m-re számolt fosszilis többlet CO₂ koncentráció a hegyhátsági 10 m-es háttérhez képest ($c_{\text{fosszilis}}$, szürke oszlop) és az abszolút CO₂ koncentráció különbség ($c_{\text{DEB-3m}} - c_{\text{HHS-10m}}$, piros pont)

Eredmények

A fosszilis eredetű többlet CO₂ vizsgált időszakos átlag koncentrációja 4 ppm. Ez télen 5-10 ppm-nyi, míg nyáron 0-tól 4 ppm-ig terjed, rendre 7 és 2 ppm átlagokat adva a vizsgált időszakban, ami nagyjából megfelel a korábbi alfejezetben megbecsült, Debrecen környéki hozzájárulásnak (6. táblázat).

6. táblázat: A HHS-10m referenciaszinthez képest számolt fosszilis többlet CO₂ időszakos átlag koncentráció és a szórás ppm egységben

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Átlag
DEB-3 m							
Éves átlag	4,5	4,9	5,7	4,1	5,5	4,4	4,9
Téli átlag	9,5	3,6	7,2	7,2	7,7	6,4	6,9
Nyári átlag	2,9	3,7	2,9	3,5	2,6	3,4	3,2

Ez azt mutatja, hogy míg nyáron Debrecenben alig látszik fosszilis CO₂ többlet a regionális háttérterület talajszinthez közelebbi, 10 m-en mért értékeihez képest, addig a télen tapasztalt koncentráció különbséget főként a fosszilis komponens okozza. Eredményeim így megerősítik, hogy a Debrecenben megfigyelt, a HHS-10m-es szinthez viszonyított $\Delta^{14}\text{C}$ értékek eltéréseért a Debrecen környéki fosszilis CO₂ hozzájárulás okolható. A lokális, városi referencia hiányában a kizárólag Debrecentől származó hozzájárulást nem tudtam meghatározni. Így a Hegyhátsálhoz viszonyított debreceni adatok nagy valószínűséggel a helyi és regionális fosszilis kibocsátások összeadódott, együttes hatását mutatja, aminek egy részét maga a debreceni, másik részét pedig a környező források debreceni megjelenése adja.

Egy Észak-Amerikában végzett hasonló vizsgálat során kimutatták, hogy a téli időszakban a lokális referenciához viszonyított abszolút CO₂ koncentráció különbség akár teljes egészében fosszilis eredetű lehet. Továbbá rávilágítottak, hogy lokális, ugyanazon a magasságon lévő referencia hiányában az óceáni, vagy szabad troposzférikus háttér használatával akár egy 2-3 szoros faktossal is felülbecsülhetjük egy város fosszilis CO₂ kibocsátását (Turnbull et al., 2015). Ennélfogva a pontos, városi fosszilis kibocsátás meghatározásakor fontos lenne, hogy a tisztának tekintett referencia, illetve a vizsgálni kívánt terület helyileg viszonylag közel egymáshoz, ugyanabban a keveredési rétegben helyezkedjen el. Jelen dolgozatban is azt tapasztaltam, hogy a fűtési időszakban a JFJ-3450m szint referenciaként való használatával 11 ppm, míg a HHS-10m szint alkalmazása mellett csupán 6-7 ppm-nyi a Debrecenre kimutatott fosszilis CO₂ koncentrációja. Ez az eset is alátámasztja, hogy önmagában a szabad troposzférikus háttérhez viszonyított fosszilis CO₂ számítás nem elég pontos a város szintű fosszilis kibocsátás becslésére, itt a Kárpát-medencében sem.

4.7. Az aeroszol ^{14}C AMS méréshez kidolgozott feltárási módszer tesztje

Az ATOMKI Ionnyaláb-alkalmazások Laboratóriumának légköri aeroszolt vizsgáló csoportjával közösen 2010 októberében üzemeltük be azt a kétfokozatú mintavevőt, aminek segítségével a légköri CO_2 mintavétellel párhuzamosan, azzal szinkronizált mintacserékkel gyűjtjük a légköri aeroszolt. Dolgozatomban a $\text{PM}_{2,5}$ frakciójú minták feldolgozásával és vizsgálatával foglalkozom.

A $\text{PM}_{2,5}$ széntartalmú aeroszol minták ^{14}C -os vizsgálatához először a minta feltáró rendszerünkhöz igazodó réz-oxidos mintaégetési és gáztisztítási eljárást dolgoztam ki. A 2010. november és 2011. január között Debrecenben gyűjtött és réz-oxiddal elégetett aeroszolmintákra kapott ^{14}C eredményeket összehasonlítottam a svájci ETHZ AMS laboratóriumában, ugyanazokra a mintákra kapott eredményekkel. A svájci AMS laboratóriumban alkalmazott minta bemérés reprodukálhatóságát a minták párhuzamos preparálásával (2-2 db) ellenőriztem 2011-ben. Debrecenben, a hónapokra integrált minták előkészítését a 3.7 fejezetben leírtak szerint végeztem. A 3 db tesztminta Zürichben és Debrecenben is elvégzett méréseinek pMC-ben kifejezett ^{14}C eredményeit a 7. táblázat mutatja.

7. táblázat: A svájci és a debreceni protokollokkal előkészített légköri aeroszol összehasonlító méréseinek eredményei pMC egységben kifejezve

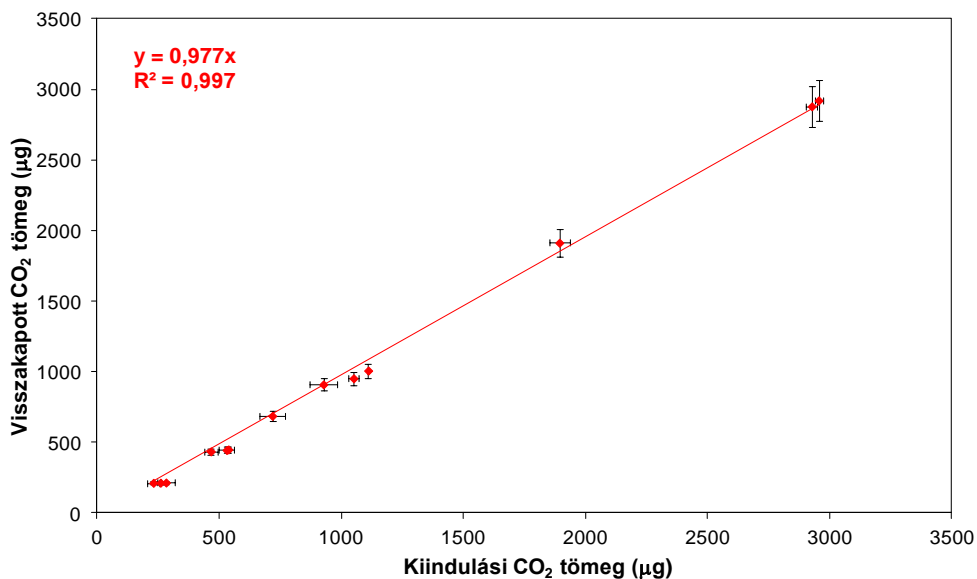
Mintakód	ETHZ AMS (párhuzamos)				Debrecen AMS	pMC eltérés
	Sorozat_1	Sorozat_2	Átlag	Szórás	Sorozat_3	
2010. nov.	79,1±0,5	79,1±0,5	79,1	0,0	79,6±0,2	0,5
2010. dec.	82,1±0,4	82,4±0,4	82,2	0,2	82,3±0,2	0,1
2011. jan.	87,2±0,6	N.A.	87,2		89,2±0,2	2,0

Eredményeim alapján az első két minta estében tökéletes az egyezés a mérési bizonytalanságon belül. A harmadik mintánál 2 pMC-s eltérés adódott, amit a minták fagyasztás nélküli szállítása során az aeroszolminta kémiai összetételének megváltozásával, illetve esetlegesen a mintabeméréssel tudok magyarázni. Az eredmények összehasonlítása megerősíti, hogy a debreceni nagytisztaságú vákuumrendszeren történő réz-oxidos égetési, valamint a gáztisztítási eljárás alkalmas légköri aeroszolminták előkészítésére, illetve nem terheli jelentős hibával a fajlagos ^{14}C koncentráció mérését.

4.8. Az EA-IRMS módszer validálására használt zártcsöves, mangán-oxidos széntartalom mérés kihozatalának tesztje

A $PM_{2,5}$ aeroszol széntartalmának meghatározására 2012-ben meghonosítottunk egy világszerte ritkán alkalmazott elemanalizátorral csatolt stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométer (EA-IRMS) technikát. Egy módszertani kísérlet során az EA-IRMS technikával kapott szén eredményeket egy független, a Hertelendi laborban korábban kidolgozott zártcsöves, MnO_2 -os égetéses módszerrel hasonlítottam össze.

Először az aeroszolak égetése során keletkezett CO_2 gáz megtisztítására alkalmazott vákuumrendszer kihozatalát ellenőriztem ampullába zárt, nagytisztaságú CO_2 gáz tömeg visszamérési tesztjeivel (37. ábra).



37. ábra: A zártcsöves égetési módszer CO_2 gázkezelésének tömeg kihozatali tesztje az 500-3000 μg -os tömegtartományban

A CO_2 gáz előkészítési kihozatalát széles tömegtartományában (250; 500; 1000; 2000; 3000 μg -nyi CO_2) teszteltem és lineáris egyenest illetve a kiindulási és a visszakapott tömegekre 0,97 meredekséget és magas determinációs együttható értéket ($R^2=0,997$) kaptam. A teszt jól mutatja a rendszeren belül használt nyomásmérő linearitását, valamint a CO_2 gázlevétel stabilitását és reprodukálhatóságát. Eredményeim alapján az is látszik, hogy a gáztisztítás során kismértékű veszteség (körülbelül 50 μg CO_2 ami 14 μg szénnek felel meg) lép fel.

Eredmények

A kihozatal bizonytalanságát az ampullák égetés előtti és utáni tömegek eltérései alapján határoztam meg. Eredményeim alapján ez átlagosan ± 8 %-nak adódott (8. táblázat).

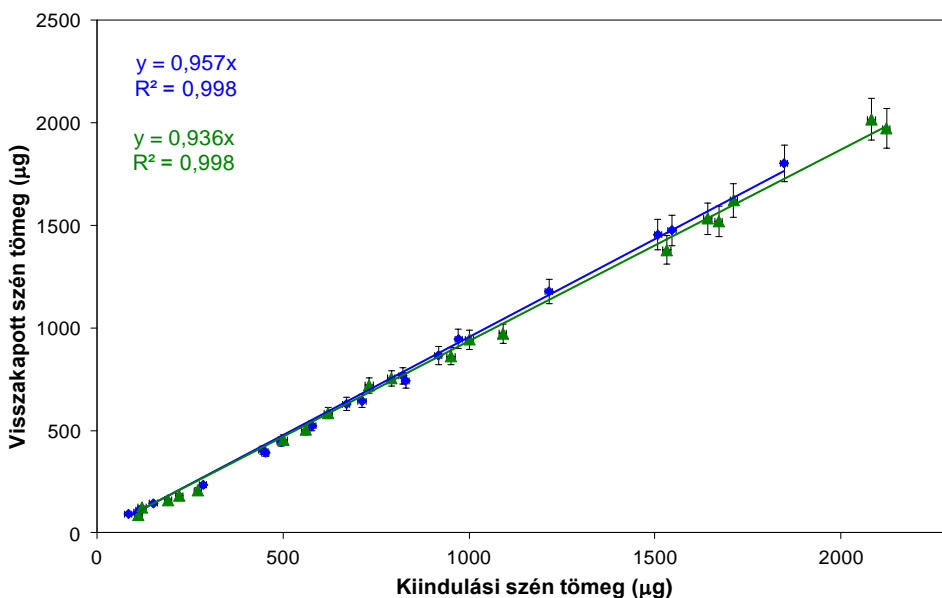
8. táblázat: A CO₂ gáz kiindulási és visszakapott tömeg adatai, illetve a kapott abszolút és százalékos eltérés

Minta sorszám	Kiindulási CO ₂	Visszakapott	Eltérés (μg)	Eltérés (%)
	tömeg (μg)	CO ₂ tömeg (μg)		
1	230,0	213,2	16,8	7,3
2	259,1	213,9	45,2	17,4
3	465,5	435,7	29,7	6,4
4	530,0	445,8	84,2	15,9
5	537,3	449,6	87,6	16,3
6	717,3	687,3	30,0	4,2
7	926,4	910,2	16,2	1,7
8	1050,0	953,4	96,6	9,2
9	1110,0	1008,2	101,8	9,2
10	1892,7	1913,6	-20,8	-1,1
11	2926,4	2879,7	46,7	1,6
12	2954,5	2921,7	32,8	1,1
Maximum			101,8	17,4
Átlag			47,2	7,4

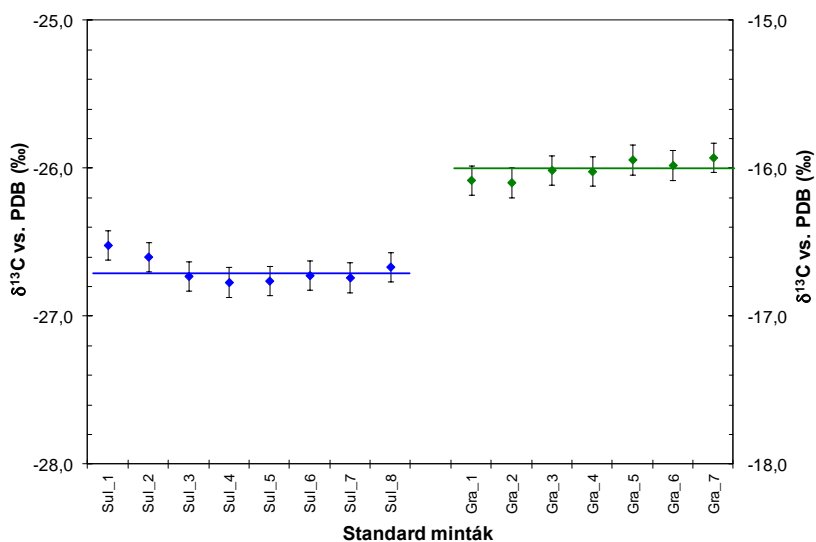
Következő lépésként szilárd halmazállapotú, komplex összetételű szerves anyag (szulfanilamid) és nehezen éghető grafit standard anyag égetési és CO₂ kihozatal kísérleteit végeztem el. Ezek a tesztek szintén széles tömegtartományban (100, 250, 750, 1000 és 2000 μg-nyi bemért szén) történtek, a légköri széntartalmú aeroszol változatos egységnyi szűrőfelületre vonatkoztatott fajlagos tömege (μg/cm²) miatt. A tesztanyag égetési kísérletek kihozatala 95 % körüli volt a szulfanilamid, és 92 %-os a grafit esetében. A determinációs együtthatók értékei R²=0,998-nak adódtak (38. ábra). A grafit mintáknál az alacsony tömegtartományban (<500 μg) nagyobb, átlagosan ± 13 %-os (n=5) relatív szórást tapasztaltam, míg ez az érték az 500-2000 μg-os tartományban ± 6 %-ra csökkent (n=14). Ezek alapján a teljes vizsgált tömegtartományban a két anyag kihozatali bizonytalanságát a ± 8 %-os értékben határoztam meg, hasonlóan a CO₂ gáz esetében tapasztaltnak. Ezek alapján a továbbiakban ennyinek tekintetem a zártcsöves égetési módszer bemérési és kihozatali bizonytalanságát. Figyelembe véve, hogy a valódi aeroszolban kisebb méretfrakciójú (PM_{2,5}), így nagyobb összfelületű elemi szénrészecskék találhatóak, ezért az elemi grafit frakció teljes oxidációja is nagy valószínűséggel végbemegy. A kihozatali tesztek alapján a MnO₂-os égetési és CO₂

Eredmények

tisztítási módszer alkalmas az aeroszolban lévő szerves és az elemi szén együttes és kvantitatív elégetésére.



38. ábra: A szulfanilamid (kék) és grafit (zöld) standard anyagok égetésének szén kihozatali tesztje

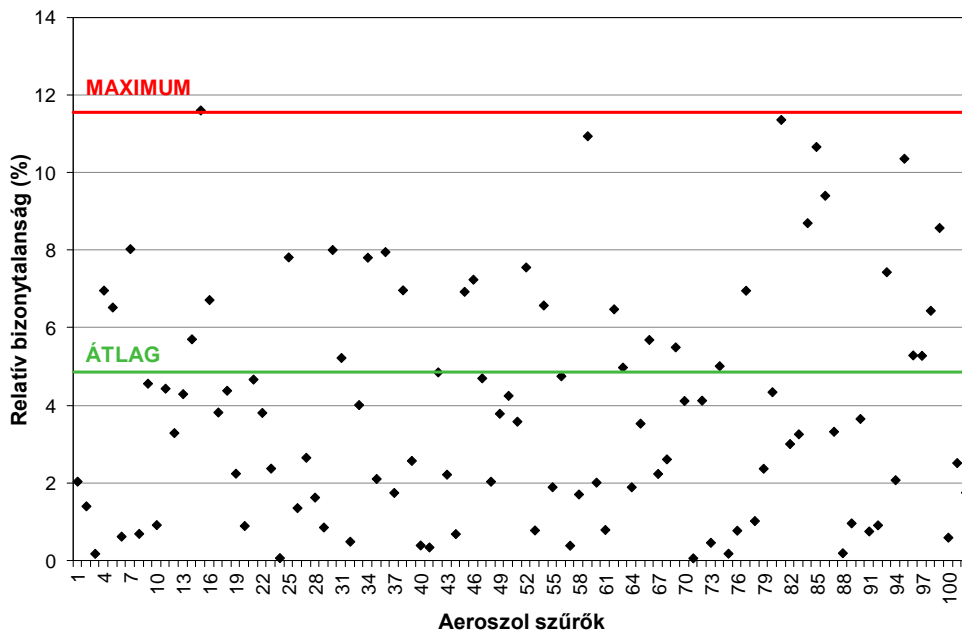


39. ábra: A standardok zártcsöves, MnO_2 katalizátoros égetése során keletkezett CO_2 gáz stabilizotóp-arány mérésének eredményei (kék: szulfanilamid $\delta^{13}\text{C}$ vs VPDB= -26,7 ‰; zöld: grafit $\delta^{13}\text{C}$ vs VPDB= -16,0 ‰)

Eredmények

A szulfanilamid és a grafit standardokat MnO_2 reagenssel elégetve megmértük a keletkezett CO_2 stabilizotóp-arányát és ezt vettem össze a várt, irodalmi értékekkel (39. ábra). A szulfanilamid és grafit standardok párhuzamos méréseiből kapott értékeinek átlaga rendre $-26,69 \pm 0,09 \text{ ‰}$ és $-16,01 \pm 0,06 \text{ ‰}$ adódott, ami nagyon jól egyezik a névleges $-26,7 \text{ ‰}$ és $-16,0 \text{ ‰}$ -es irodalmi értékekkel (Coplen et al., 2006). Így a tesztmérések eredményei alátámasztják, hogy az alkalmazott MnO_2 -os égetési és gázlevételi módszer reprodukálhatósága és pontossága megfelelő, illetve nem okoz izotópfrakcionációt, ezért referenciaként használható az EA-IRMS módszer tesztelésénél.

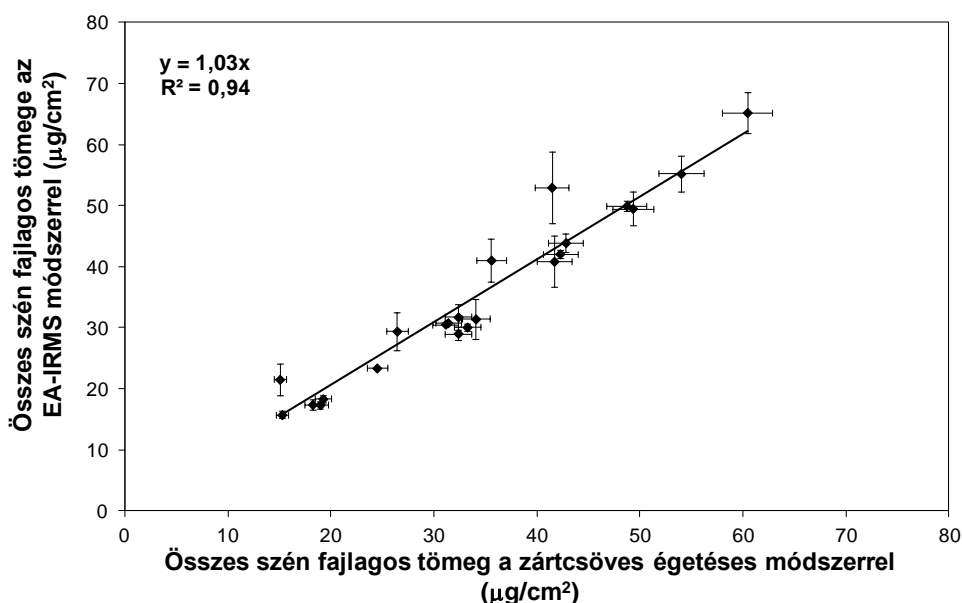
Az EA-IRMS széntartalom mérési módszer hibáját az egyes szűrők párhuzamosan vizsgált korongjainak eredményei alapján becsültem meg. Kiszámítva a kapott széntömegek átlagát majd az eredmények átlagtól való eltérését, meg tudtam határozni a relatív mérési bizonytalanságot. A meghatározott relatív bizonytalanság maximum 12 ‰ körülnek adódott, ahol ettől nagyobb eltérést tapasztaltam, ott megismételtük a mérést. Mindezek alapján az EA-IRMS módszer átlagos mérési pontosságát a $\pm 6\%$ -os relatív bizonytalansági sávon belülnek határoztam meg.



40. ábra: Az EA-IRMS módszerrel az aeroszolmintákra kapott %-os bizonytalanságok

4.9. Légköri PM_{2,5} frakciójú aeroszolminták összes szén és stabilizotóp-arány eredményeinek összehasonlítása

A légköri aeroszolminták zártcsöves MnO₂-os, és az EA-IRMS mintaelőkészítési tesztjei során a természetes, valamint a városi háttér területről származó egyedi szűrőket használtam fel. A K-pusztá (kiskunsági háttér állomás) mintavételi helyszínről származó minták (n=22) 1 négyzetcentiméterre vonatkoztatott, fajlagos széntömege a zártcsöves égetéses módszer szerint 15 és 60 µg/cm² között változott, ami a vizsgált 10-500 µg/cm²-es széntömeg skála alsó tartományát jelentette (41. ábra).



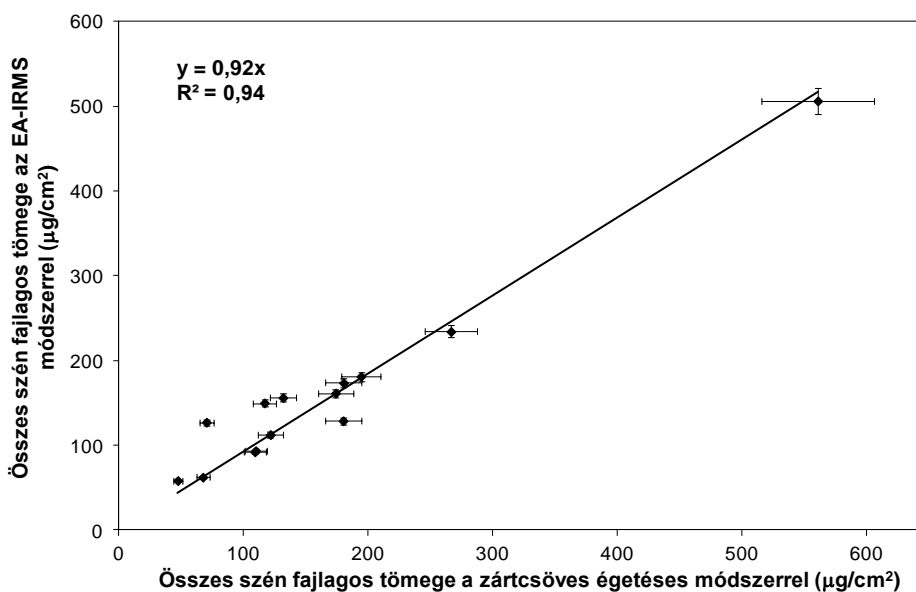
41. ábra: Természetes háttérterületről származó, alacsonyabb széntartalmú minták EA-IRMS és zártcsöves MnO₂-os égetési módszerekkel kapott kihozatal eredményeinek összevetése

A MnO₂-os módszerrel kapott eredmények bizonytalanságának megadásakor a standard anyagokra kapott ±8 %-os, míg az EA-IRMS mérési eredményekre a ±6 %-os relatív bizonytalanságot alkalmaztam. A légköri minták EA-IRMS módszerrel meghatározott fajlagos széntömege szintén a 15-65 µg/cm² tartományba esik, a zártcsöves égetéshez hasonlóan. A két, termikus módszerrel kapott eredményeket egymás függvényében ábrázolva és lineáris egyenest illesztve rájuk, magas determinációs együttható értéket (R²=0,94) kaptam. Az EA-IRMS módszer esetében 3%-kal magasabb tömeg értékeket kaptam, ami figyelembe véve a grafit

Eredmények

tesztanyag zártcsöves, kissé alacsonyabb kihozatalát, pontosabb eredményeket szolgáltat. A kis eltérésnek a MnO_2 -os égetéskori nagyvákuumra való leszívás lehet az oka, mert a szűrőn megkötődött illékony szerves vegyületek eltávolítása nem zárható ki a művelet során. Ezzel szemben az EA-IRMS méréseknél a mintát nem vákuumozzuk, hanem vivőgázban azonnal elégetjük, ami csökkenti a veszteség lehetőségét. Feltehetően, ha a zártcsöves égetés előkészítés közben a mintát lehűtjük, akkor a jövőben csökkenthetjük az illékony vegyületektől származó veszteséget.

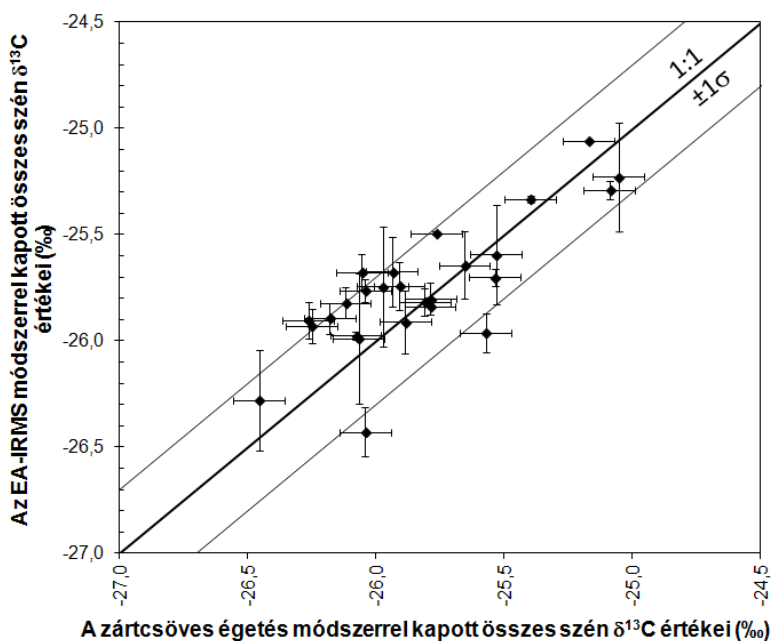
A szennyezettebbnek tekinthető városi területen (Debrecenben) gyűjtött minták ($n=13$) fajlagos széntömege a vizsgált $10\text{-}500\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ -es széntömeg skála magasabb tartományát reprezentálja (42. ábra). A maximum érték $500\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ körülire tehető, míg a minimum ennek a tizedére. Ábrázolva a kétféle módszerrel kapott eredményeket, a korábbi esethez hasonlóan jó determinációs együttható értéket kaptam ($R^2=0,95$), azonban itt is tapasztaltam egy kis eltérést, ami nagy valószínűséggel a korábban említett vákuumra történő leszívás miatt jelentkezik.



42. ábra: A városi környezetből származó széntartalmú aeroszolminták EA-IRMS és zártcsöves égetési módszerekkel kapott kihozatal eredményeinek összevetése

Eredmények

A k-pusztai aeroszolminták két módszerrel kapott $\delta^{13}\text{C}$ eredményeit összehasonlítva az EA-IRMS és a zártcsöves, MnO_2 -os mintaégetés is stabilan jól reprodukálható módszert nyújt $\pm 0,3$ ‰-es mérési bizonytalanságon belül. A minták $\delta^{13}\text{C}$ értékei a $-26,5$ és $-25,0$ ‰ közötti tartományban hasonlóan változtak, úgy, hogy közben nem tapasztaltunk jelentős kihozatalbeli különbségeket (43. ábra). A kétféle módszerrel, azonos mintákra mért, jól egyező szén stabilizotóp-arány eredmények alapján a kihozatalbeli csekély eltérések nem okoznak izotópfractionációt. A minták a kétféle égetés során hasonlóan viselkednek, teljesen elégnek, így a széntartalmú aeroszol alkotóinak eltérő termikus stabilitása nem játszik szerepet az összes széntartalom mérésénél.



43 ábra: légköri aeroszol minták EA-IRMS és az offline MnO_2 -os égetéses módszerrel kapott stabilizotóp-arány eredményeinek összevetése

A fenti kísérletek alapján azt mondhatjuk, hogy a zártcsöves, MnO_2 -os égetési eljárás megfelelő volt az EA-IRMS módszer teszteléséhez, és akár önállóan is alkalmas a légköri széntartalmú aeroszol szén, illetve stabilizotóp-arány vizsgálatainak előkészítéséhez. Ezzel bizonyítottam, hogy az EA-IRMS módszer, az automatizált mintaégetésnek és mérésnek köszönhetően egy egyszerű és megbízható eljárást biztosít az aeroszolminták szén tömegkoncentrációjának és stabilizotóp-arányának meghatározásához (Major et al., 2017).

4.10. Az aeroszol széntartalmának alakulása a debreceni városi levegőben 2010 és 2014 között

Ebben a fejezetben a 2010. november és 2014. szeptember között Debrecenben gyűjtött havi légköri PM_{2,5} aeroszolminták tömegkoncentráció, összes szén koncentráció, valamint ¹⁴C méréseinek eredményeit mutatom be, amiből később a modern és fosszilis eredetű frakciók tömegkoncentrációját is meghatároztam.

Első lépésként a PM_{2,5} frakció és a benne található összes szén hónapokra vonatkozó tömegkoncentrációit vizsgáltam. A folyamatos mintavétel során a szűrőkön átáramlott levegő mennyisége regisztrálásra került, ezért a szűrők kiindulási, majd mintázott tömegének (mg) és a levegőtérfogat (m³) ismeretében az időszakra vonatkozó tömegkoncentrációk kiszámíthatók voltak. A mintavételi évekre kapott átlagos PM_{2,5} és összes szén koncentráció eredményeket a 9. táblázatban tüntettem fel. A tömegkoncentrációk éves átlagai mellett feltüntettem még a havi adatok fűtési időszakokra, illetve a fűtés nélküli időszakokra vonatkozó átlagait is.

9. táblázat: A gyűjtött minták PM_{2,5} és összes szén éves és időszakos átlag tömegkoncentráció adatai, illetve a széntartalom átlagok

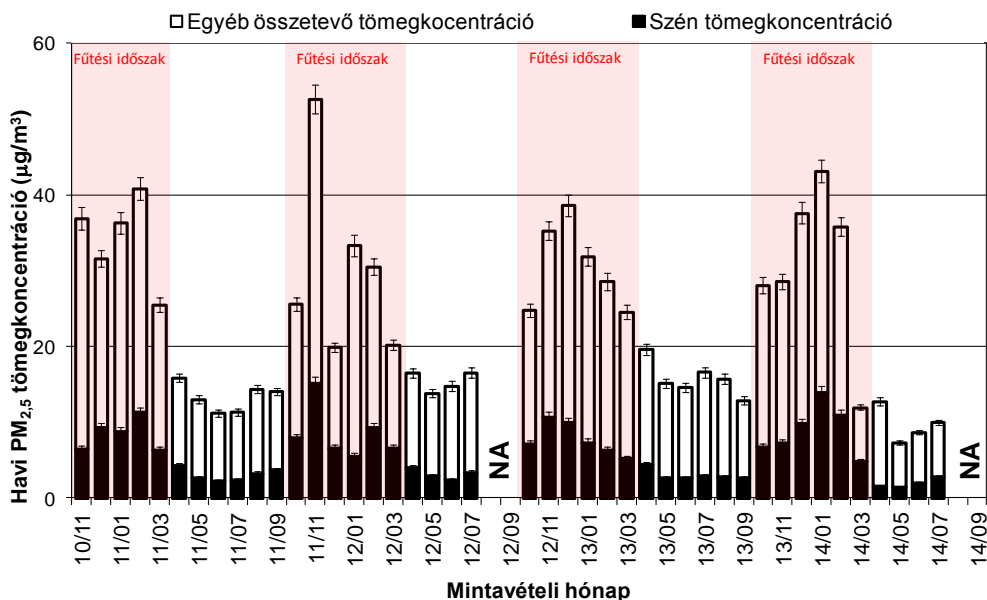
		2011	2012	2013	2014*
PM _{2,5} (µg/m ³)	Éves átlag	23,4	24,4	22,8	18,6
	Téli átlag	34,2	30,3	30,6	30,9
	Nyári átlag	13,3	15,4	15,8	9,7
Összes szén (µg/m ³)	Éves átlag	6,3	6,2	5,1	5,5
	Téli átlag	8,5	8,6	7,8	9,0
	Nyári átlag	3,1	3,2	3,0	2,0
Széntartalom (%)	Éves átlag	25,8	24,8	21,4	27,1
	Téli átlag	24,8	29,0	25,3	30,1
	Nyári átlag	23,2	20,8	19,0	21,2

* : a 2014 évi adatsor júliussal zárul

A PM_{2,5} frakciójú aeroszol (n=43) havi tömegkoncentrációja 7,3 és 52,6 µg/m³ között változott Debrecenben a 2011 és 2014 közötti időszakban. Az éves átlagok 18,6 és 24,4 µg/m³, míg a téli és nyári átlagok rendre 30,3 és 34,2 µg/m³, valamint 9,7 és 15,8 µg/m³ között változtak. A 44. ábrán bemutatott, közel négyéves adatsoron látható, hogy minden egyes évben az őszi, tél eleji időszakban a PM_{2,5} koncentrációja emelkedésnek indul. Amint azt az ábra is szemlélteti, a légköri PM_{2,5} aeroszol tömegkoncentrációjára szezonális változás jellemző, téli maximumokkal, illetve nyári, őszi eleji minimumokkal. Minden egyes évben a november és február

Eredmények

közötti hónapokban figyelhetők meg a legmagasabb légköri tömegkoncentrációk, amelyekhez magasabb összes szén koncentráció értékek is társulnak.



44. ábra: Debrecen levegőjének havi PM_{2,5} aeroszol, valamint az abban meghatározott összes szén frakció tömegkoncentrációja

A külső hőmérséklet csökkenésével, illetve a fűtési szezon kezdetével a PM_{2,5} koncentrációja növekedésnek indul, télen a források megnövekedett száma, az alacsony átkeveredési réteg, valamint a meteorológiai viszonyok miatt maximumot ér el, majd a tavasz közeledtével fokozatosan csökkenni kezd. A maximum koncentráció értékek különböző hónapokban, de mindig a fűtési időszakban tapasztalhatók. Az általunk, 2011 novemberében kapott magas PM_{2,5} havi átlag koncentráció utal az időszakban jelentkező, néhány napig a riasztási küszöbértéket (100 µg/m³) is meghaladó PM₁₀ aeroszol tömegkoncentrációra is, ami miatt a debreceni önkormányzat szmogriadót rendelt el a térségben. Ezután még 2014. február elején alakult ki olyan helyzet, amikor a több napig tartó magas PM₁₀ koncentráció miatt ismét hosszabb szmogriadót hirdettek ki. A 2011-es év december hónapjában téli, alacsony koncentrációt figyeltünk meg. Ezt magyarázhatja, hogy a hónapban relatíve sok (74,6 mm) csapadék hullott az előző havi 1,6 mm, vagy a következő havi 29,4 mm-hez képest, ami a nedves kimosódás révén jelentős mennyiségű részecskét távolított el a levegőből.

Ugyanakkor az is látszik, hogy a vizsgált időszakban a tavasz előrehaladtával a légköri aeroszol koncentrációja folyamatosan csökkent, amiben jelentős szerepe

van a fűtési időszak végének, illetve a felerősödő légköri függőleges áramlások tisztító hatásának. A minimum értékeket főként a légkör intenzív, függőleges átkeveredésével jellemezhető nyári időszakokban figyeltük meg. Nyár végén, az őszi közeledtével a planetáris határréteg ismét sekélyebbé válik, és a források számának, valamint hozamának növekedésével a $PM_{2,5}$ tömegkoncentráció újra emelkedésnek indul. A 2012, illetve 2014-es évek augusztusában és szeptemberében a mintavétel a szivattyú meghibásodása miatt hiúsult meg.

Eredményeim alapján a téli maximum koncentrációk megközelítőleg egy három-öttszörös faktorral magasabbak a nyári minimum értékeknél. A fűtési időszakokra számolt átlagok pedig egy két-háromszoros faktorral magasabbak a fűtésmentes időszakokban tapasztaltakhoz képest. A 2013-as év nyári időszakában enyhe lokális $PM_{2,5}$ maximumot észleltünk, amire utaló jeleket (az adathiány ellenére) 2012-ben és 2014-ben is tapasztaltunk. A tartósan meleg idő miatt nagy valószínűséggel a vegetációtól származó másodlagos szerves aeroszol (SOA) képződése, illetve a tavasszal és ősszel intenzívebb nedves aeroszol kimosódás okozta a kiemelkedést. Összességében elmondható, hogy míg a nyári időszakban alacsonyabb $PM_{2,5}$ tömegkoncentrációkat figyeltem meg, addig a téli időszakban ennek többszöröse is tapasztalható.

A $PM_{2,5}$ aeroszol teljes légköri mennyiségét különböző forrásokból származó, komponensek együttes tömege adja, így a komplex széntartalmú anyagok mellett sok szerves eredetű összetevő (nitrát, szulfát, ammónium, stb.) is járulékot ad. Putaud és munkatársai 2010-ben megjelent publikációjában 60 db, különböző karakterű európai mintavételi állomás $PM_{2,5}$ aeroszol eredményeit hasonlította össze fizikai és kémiai tulajdonságok alapján. Kimutatta, hogy a $PM_{2,5}$ éves tömegkoncentrációja a hozzáférhető adatok alapján 3 és $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ között változott Európa felett, mégpedig a természetestől a közlekedési mintavételi helyszínekig növekvő tendencia szerint. Úgy találta, hogy a Magyarországot is magában foglaló közép-európai régióban a természetes és városi háttér területek között nincs lényeges eltérés a $PM_{2,5}$ frakció tömegkoncentrációjában (Putaud et al., 2010).

A debreceni aeroszolban mért szén tömegkoncentrációk éves átlagértékei $5,1$ és $6,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ között változnak a vizsgált időszak alatt (9. táblázat). Míg a maximum értékek jellemzően az őszi végi és téli időszakban figyelhetők meg ($9,5$ és $15,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), addig a minimumok ($1,5$ és $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), a teljes $PM_{2,5}$ frakcióhoz hasonlóan, a nyári hónapokban jelentkeznek (44. ábra). Ha a fűtési és fűtés nélküli félévek átlagértékeit vizsgálom, akkor azok rendre $7,8$ és $9,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($8,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ átlag), valamint $2,0$ és $3,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ átlag) között változnak. A vizsgált időszakban a nyári, fűtésmentes időszakok szén tömegkoncentrációi egy háromszoros faktorral alacsonyabbak a téli értékeknél. A 2011. novemberi hónapban tapasztalt magas szén

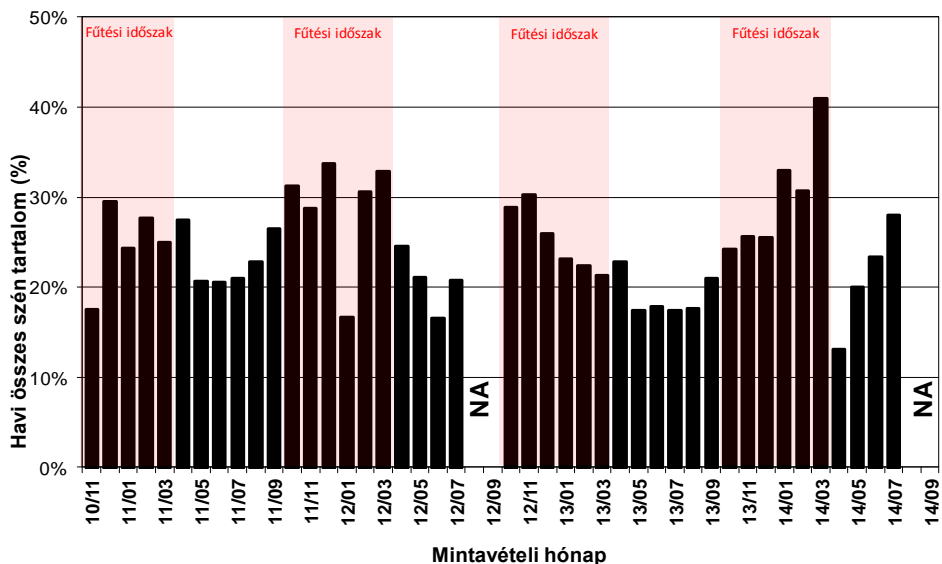
koncentráció oka lehet (akár csak a teljes $PM_{2,5}$ frakció esetében) a szmoghelyzet kialakulását segítő meteorológiai viszonyok (szélszálló, hideg idő) és források összesített hatása. Az év októberének végén, novemberének elején szmogriadót rendeltek el Debrecenben, amikor a tömegkoncentráció legkevesebb 8 napig meghaladta a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -os riasztási küszöbértéket. A 2014-es év februárja elején szintén riasztást adtak ki a kialakult szmoghelyzet miatt.

A magyarországi K-pusztai háttér megfigyelő állomás 2002 és 2004 között, a téli és nyári időszakok átlagértékei rendre $10,7$ és $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ voltak (Gelencsér et al., 2007). A téli időszakra mi is hasonló eredményt kaptunk, de nyáron K-pusztán közel kétszer annyi szén mértek, mint mi Debrecenben. Ezt az eltérést több dolog is magyarázhatja: az erdős borítottság miatt a vegetáció nyári szervesanyag kibocsátása elősegíti a másodlagos szerves aeroszol keletkezését. Továbbá az eltérés oka lehet még az eltérő mintavételi időszak, vagy a kampányszerű, illetve folyamatos mintavételi módszerek különbözősége.

A Debreceni megfigyeléseinkkel ellentétben Heal et al. (2011) a 2007 nyara és 2008 tavasza között gyűjtött 24 órás, városi háttér (Birmingham, Egyesült Királyság) $PM_{2,5}$ minták összes szén koncentráció eredményeiben nem talált szezonálisitást. A minták ($n=75$) szén tömegkoncentrációi az $1,2$ és $26,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -es tartományban, szezonális nélkül változtak (Heal et al., 2011). Ennek oka lehet a csak rövid időszakokat lefedő, kampányszerű mintavételezés is, ami alátámasztja az eddig még kevés helyen végzett folyamatos mintavételek jelentőségét a hosszú távú változások megfigyelésének érdekében.

Debrecenben a $PM_{2,5}$ frakción belül a széntartalmú frakció éves átlagai $21,4$ és $27,1$ % között változott. Ugyanez a téli időszakban $24,8$ és $30,1$ % közötti részesedéssel szerepel, míg $19,0$ és $23,2$ % közöttivel a nyáriban (45. ábra). A fűtési időszakra ez az átlagosan $6,3\%$ -kal magasabb érték a szénforrások nagyobb hozzájárulását jelenti az aeroszol többi részét alkotó, számunkra kimutathatatlan alkotókkal szemben. Ez alapján azt mondhatjuk, hogy a vizsgált időszakban a légköri $PM_{2,5}$ széntartalma az év fűtési és fűtés nélküli szakaszaiban viszonylag kiegyenlített. A különbségben mégis nagy szerepet játszhat a télen megjelenő fűtés, közte a lakossági fatüzelés hatása is. Bár télen a másodlagos széntartalmú aeroszolrészecskék elővegyületeit kibocsátó biológiai forrás intenzitása csökken, de a természetes modern források még ilyenkor is jelentős hozzájárulást adnak, ahogy arra más kutatások is rávilágítottak (Szidat et al., 2009).

Eredmények



45. ábra: a debreceni légköri aeroszol havi átlagos összes széntartalma (%) a vizsgált időszakban.

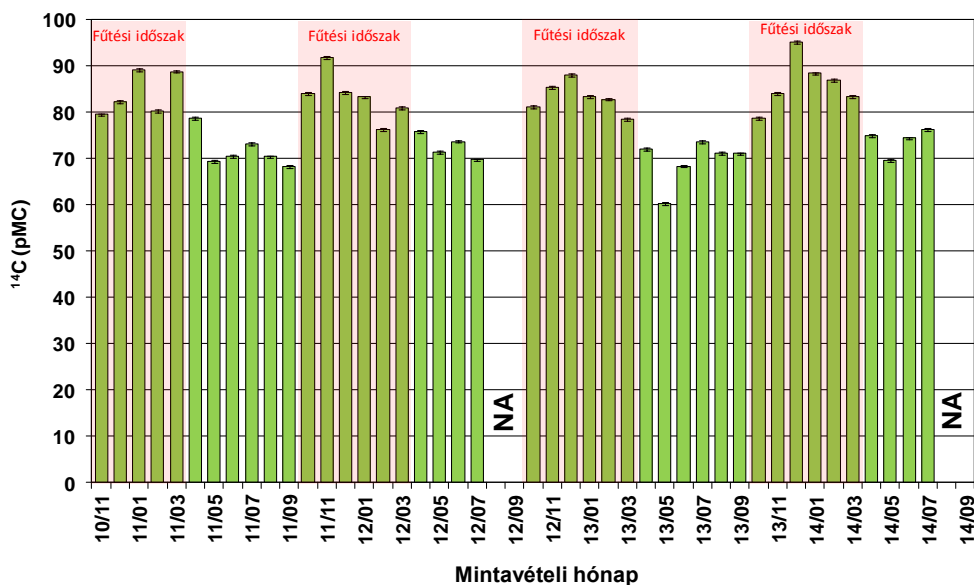
Putaud 2010-ben megjelent publikációjában a közép-európai természetes és városi háttér területek között nem talált lényeges eltérést a szén tömegkoncentrációban. A kémiai összetételt tekintve rávilágított, hogy a szerves anyag a PM_{2,5} frakció egyik fő összetevője és Közép-Európában az összes szén hozzájárulás a természetes helyszíneken megfigyelt átlagos 19 %-ról a forgalmas területek felé haladva az átlagos 35 %-ra nő, ahol az utolsó érték megfelel az általam mért debreceni eredményeknek is (Putaud et al., 2010).

4.11. A debreceni széntartalmú aeroszol modern és fosszilis szén tartalma

Az aeroszolban található széntartalmú anyagokat modern (friss biológiai és biomassza tüzelőanyag), illetve fosszilis frakciókra oszthatjuk. Az általam vizsgált PM_{2,5} aeroszol összes széntartalmát először égetés útján CO₂-á konvertáltam, a CO₂ gázt grafitizáltuk, majd céltárgyba való préselését követően a MICADAS típusú AMS segítségével határoztuk meg a minták ¹⁴C/¹²C izotóparányát. A 46. ábrán a PM_{2,5} frakciójú széntartalmú aeroszolra kapott ¹⁴C eredményeket ábrázoltam havi felbontásban pMC egységben kifejezve. A mérések során az eredmények normalizálása a NIST OxII oxálsav standardra történt. A 100 pMC-s, természetesnek tekintett szinttől alacsonyabb értékek fosszilis, vagyis ¹⁴C-mentes hozzájárulásra utalnak.

Eredmények

A négyéves vizsgálati periódus alatt a havi aeroszolminták éves fajlagos ^{14}C koncentrációja 76,6 és 79,9 pMC között változott. A négyéves időszak alatt az éves maximum értékek 88,0 és 95,3 pMC, míg a minimumok 60,3 és 69,8 pMC között változtak.



46. ábra: A négyéves vizsgálati periódus alatt a havi aeroszol minták ^{14}C tartalma

A pMC értékeket a forrásmeghatározás érdekében átszámítottam az aeroszolkutatásban elterjedten használt Fraction Contemporary (f_c) mennyiségre, ami már magában foglalja a 10-20 éves (atombomba-effektussal terhelt) tűzifa használatának magasabb fajlagos ^{14}C tartalmára való korrekciót is. Az f_c érték a százalékos megoszlás számításánál is alkalmazható.

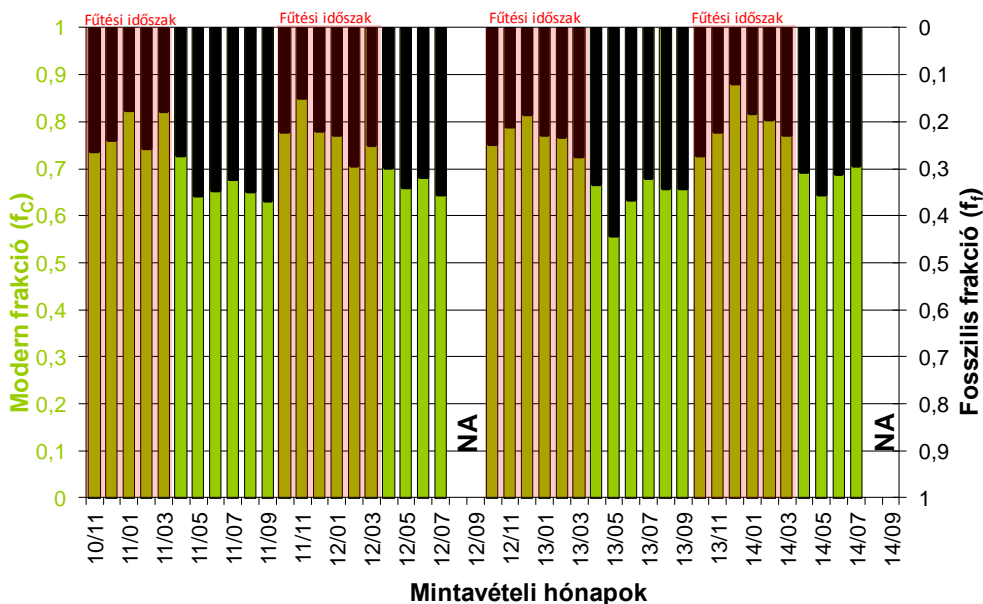
10. táblázat: A gyűjtött $\text{PM}_{2,5}$ minták összes szénében található modern szén f_c értékek éves és időszakos átlagai

	2011	2012	2013	2014+	Átlag
Éves átlag	0,73	0,73	0,71	0,74	0,73
Minimum	0,63	0,65	0,56	0,65	-
Maximum	0,85	0,82	0,88	0,82	-
Téli átlag	0,78	0,77	0,77	0,80	0,78
Nyári Átlag	0,66	0,67	0,64	0,68	0,67

A számított fosszilis, illetve modern frakciók f_c értékek alapján történő megoszlását a 47. ábrán, illetve összefoglalóan a 10 táblázatban mutatom be. A

Eredmények

2010-es év novemberétől egészen 2014 szeptemberéig az f_C értékek éves átlaga 0,71 és 0,74 (71 és 74 %) között változott, megfigyelhető téli-nyári szezonálitással. A modern eredetű szén részesezése november-január hónapokban érte el a maximumokat olyan 0,82-0,88 (82-88 %) közötti f_C értékek körül, így a fosszilis szén hozzájárulás ezekben a hónapokban volt a legkisebb. A modern szén minimumok (egyben a fosszilis szén maximumok) az év nyári hónapjaira estek minden egyes évben, 0,56 és 0,65 (56-65 %) közötti f_C értékeket adva, amihez az éves maximális fosszilis hozzájárulások társultak. Ha a fűtési és fűtésmentes időszakokat tekintjük, akkor télen az f_C értéke 0,77 és 0,80 (77 és 80 %), míg nyáron 0,64 és 0,68 (64 és 68 %) között változott, ami nagyon közel eső téli és nyári, rendre 0,78-as, valamint 0,67-es időszakos f_C átlagokat jelentett a négy évre.



47. Ábra: a modern és fosszilis szén megoszlási arányát reprezentáló f_C értékek alakulása a vizsgált időszakban, a debreceni aeroszolban

Az eredmények alapján elmondható, hogy minden hónapban a modern források túlsúlya jellemző Debrecenre, téli, illetve nyári időszaktól függetlenül. A fűtési időszakban a természetes növényi vegetáció nyugalmi állapotának ellenére a modern szén aránya jelentősen megnő a $PM_{2,5}$ frakciójú aeroszolban. A vizsgált négyéves időszakban a modern eredetű szénforrások hatása legerősebben a téli, vagyis fűtési időszakokban jelentkezett. E jelenség magyarázata, hogy bár a szén modern, mégis csak részben természetes, biológiai eredetű, nagyobb részt valószínűleg antropogén forrásból, a lakossági fatüzelésből származik. Ezt az

eredményt megerősíti az Angyal és munkatársai által, debreceni durva frakciójú aeroszol részecskéken végzett proton-indukált röntgen emissziós vizsgálatait, ahol télen erős korrelációt mutattak ki a kálium és kén elemek között, és ennek forrásául a lakossági biomassza égetést állapították meg (Angyal et al., 2011).

A téli időszakban a természetes eredetű szénforrások intenzitása lecsökken (Hurtado et al., 2014), míg az antropogén forrásból származó modern szén mennyisége megnövekszik. A lakossági fatüzelésre még napjainkban is jellemző, hogy az égető berendezések, kazánok gyakran nem megfelelő határfokkal működnek, valamint a kémények nincsenek megfelelő szűrőzéssel ellátva, így nagy mennyiségű égéstermék eredetű aeroszol kerül a légkörbe. Fontos megjegyezni, ahogyan Szidat és munkatársai (2009) is rámutattak, a természetes biológiai és az antropogén fatüzeléstől származó modern eredetű aeroszolt nem lehet ^{14}C méréssel egyértelműen megkülönböztetni (hiszen mindkét forrás modern szenet eredményez). A modellezésen túl a levoglükozán meghatározása, mint a fatüzelés nyomjelzője, segíthet a téli időszakban gyűjtött minták antropogén eredetű hozzájárulásának becslésében, ám ezek a számítások nagy hibával terheltek (Szidat et al., 2009).

Kőszén, illetve olajtüzelés esetén fosszilis, míg fatüzelés esetén modern eredetű szenet tartalmazó aeroszol keletkezik. A nyári időszakban a természetes és emberi eredetű modern szén részesedése csökken a szinte kizárólag antropogén forrással rendelkező fosszilissal (közlekedés, ipar) szemben, de valószínűleg ez inkább a modern eredetű antropogén kibocsátások csökkenésének a következménye. Jól mutatja ezt, hogy míg télen a fosszilis részesedésnek 12 és 18 % körüli minimuma van, addig a több mint kétszeres, 32 és 36 % körüli maximum a nyári időszakban jelentkezik. A tavasz végi, nyár eleji időszakokban a vegetáció biológiai aktivitása már jelentős. Ekkor a lakossági fűtés már elhanyagolható, így az aeroszol szenének modern részesedéséért valószínűleg már a lokális és a regionális vegetáció elsődleges aeroszol és a másodlagos szerves aeroszol elővegyületeinek kibocsátása a felelős, a mezőgazdasági növényégetés mellett (Poupkou et al., 2010). Ezzel szemben ősszel és télen, ahogy a vegetáció és mikroorganizmusok aktivitása lecsökken, a természetes eredetű forrás hangsúlyos szerepét ismét erősen befolyásolja az antropogén eredet, ami a fatüzelés során nagy mennyiségben bocsát a légkörbe modern elsődleges részecskéket, illetve SOA elővegyületeket. Az égési folyamatok mechanizmusát figyelembe véve valószínű, hogy ilyenkor a szerves anyagok mellett nagyobb mennyiségű, modern eredetű elemi szén (korom) is a légkörbe jut.

Gelencsér és munkatársai 2007-ben megjelent munkájukban a magyarországi K-pusztá háttér állomáson nyári és téli időszakokban epizódszerűen gyűjtött $\text{PM}_{2,5}$ frakciójú aeroszolt vizsgáltak ^{14}C -es módszerrel. Míg télen $78 \pm 0,6$ pMC addig

Eredmények

nyáron $88 \pm 1,2$ pMC-s ^{14}C eredményeket kaptak. Ez télen is magas modern részesezésre utal, valószínűsíthetően a biomassza égetésből származóan, de a nyári magasabb modern hozzájárulás, feltételezhetően az intenzív másodlagos aeroszol elővegyületek kibocsátása miatt alakult ki. A kutatás szerint a SOA szerepe télen sem hanyagolható el, ugyanis a tűzifában található szerves anyagok egy része az égést követően képes másodlagos aeroszolt formálni. Ebben a kutatásban, párhuzamosan más európai állomások mintáit is vizsgálták nyári és téli időszakok szerint. Az eredmények alapján elmondható, hogy a portugáliai, franciaországi és németországi minták fajlagos ^{14}C koncentrációja 62 és 92 pMC között változott, tehát helytől és időszaktól függetlenül a modern szénfrakció jelenléte a domináns a $\text{PM}_{2,5}$ frakciójú aeroszolban (Gelencsér et al., 2007).

Szidat 2004-ben végzett átfogó kémiai elemzéseket a Zürichben (Svájc) gyűjtött PM_{10} frakciójú széntartalmú aeroszolon és arra jutott, hogy míg az összes széntartalom f_c értéke – az elemi szénhez hasonlóan – viszonylag kiegyensúlyozott volt a mintavételi periódus alatt (f_c : 0,60-0,67), addig a szerves széné nagyobb határok között mozgott (f_c : 0,67-0,84). Tanulmányukban hangsúlyozza, hogy csupán az összes szén ^{14}C -es vizsgálata nem nyújt elegendő felbontású eredményeket a pontos forrásmegoszlás vizsgálatokhoz, ahhoz legalább szerves és elemi szén szintű koncentráció és ^{14}C adatok szükségesek (Szidat et al., 2004).

A Birminghamben (Egyesült Királyság) gyűjtött finom frakciójú aeroszolminták összes szénének f_c értékei 0,27 és 0,66 ($n=26$) között változtak 0,5 átlagértéket adva, ami sokkal nagyobb fosszilis hozzájárulásra utal, mint amit mi Debrecenben a vizsgált 4 évben tapasztaltunk. Ebben az esetben nem találtak kimutatható szezonális változásokat az f_c értékekben. Értékelésük szerint a kapott modern hozzájárulás egyrészt a biológiai illékony szerves vegyületektől származó másodlagos aeroszolnak, másrészt pedig az emberi eredetű fatüzelés elsődleges aeroszol kibocsátásának tulajdonítható (Heal et al., 2011).

Az európai nagyarányú modern hozzájárulásokkal szemben, a Sun és munkatársai által 2012-ben közölt kínai háttérterületre kapott eredmények alapján, a 12 órán keresztül gyűjtött $\text{PM}_{2,5}$ ($n=24$) f_c értékei napi, illetve szezonális eltérésekkel 0,35 és 0,40 között változtak, alacsonyabb téli értékekkel. Ez rendkívüli fosszilis hozzájárulást mutat az egész év során, amit a nagymértékű antropogén szénégetéssel magyaráznak. A modern hozzájárulás forrását télen a biomassza égetés következményének tulajdonították (Sun et al., 2012).

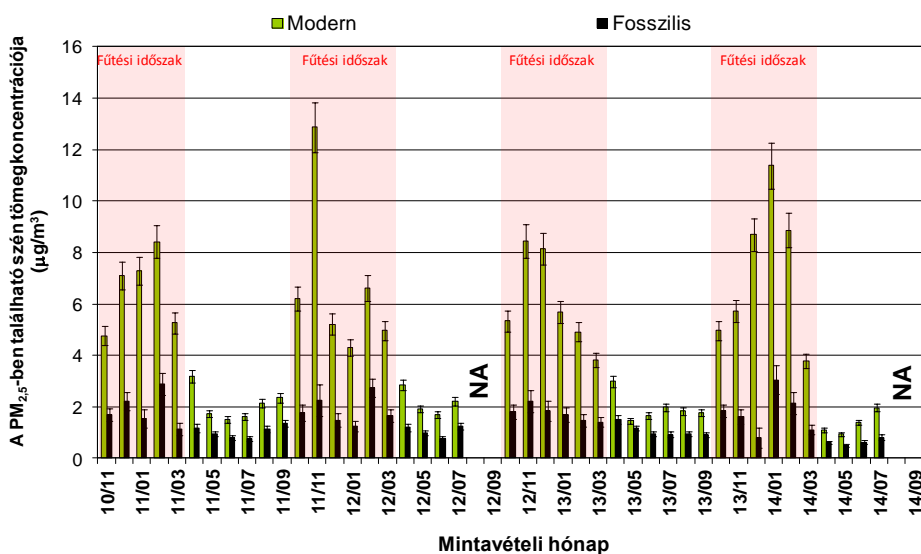
Az Uchida és munkatársai által Tokióban (Japán) végzett kutatás alapján a téli és nyári időszakban vett PM_{10} frakciójú aeroszol szerves szénének fajlagos ^{14}C koncentrációja rendre $41,7 \pm 1,4$ és $61,5 \pm 1,2$ pMC között változott. Ez jelzi az ázsiai ország rendkívül jelentős fosszilis tüzelőanyag felhasználását egész évben, amit

Eredmények

nyáron a természetes vegetáció kis mértékben képes kompenzálni (Uchida et al., 2010). Mint ahogy a bemutatott példákon is látszik, ahol intenzív a kőszén és a kőolaj felhasználása, ott a nagyarányú fosszilis hozzájárulás az aeroszol vizsgálatok eredményein is megmutatkozik.

4.12. A modern és fosszilis széntartalmú aeroszol tömegkoncentrációjának alakulása Debrecenben

A modern és fosszilis eredetű részesevést reprezentáló f_C értékek és a havi minták szén tömegkoncentrációinak ismeretében kiszámítható a modern, illetve fosszilis hozzájárulások tömegkoncentrációja. A 48. ábra az egyes hónapokra számolt modern és fosszilis eredetű szén tömegkoncentráció értékeit mutatja.



48. ábra: A hónapokra számolt modern és fosszilis eredetű szén tömegkoncentrációk a debreceni városi aeroszolban

A modern és a fosszilis tömegkoncentrációkra szintén jellemző, hogy téli maximummal, illetve nyári minimummal rendelkeznek. A 2011 és 2014 évek között, az éves maximum modern szén koncentrációk a november és február közötti hónapokban ($8,5-12,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), a minimumok pedig májusban és júniusban ($0,9-1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) voltak megfigyelhetők. A maximum és minimum értékek között 2012-ben egy ötszörös, míg 2014-ben egy tizenkétszeres faktor volt megfigyelhető. Ez is mutatja, hogy szezonálisan milyen változó az aeroszolban található modern szén abszolút koncentrációja. Az éves átlagkoncentrációk $3,8$ és $4,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ közötti

értékeknek adódtak, tehát a téli maximum és nyári minimum értékek az év során kiegyenlítették egymást. Ha a fűtési szezonokat vesszük alapul, azok 6,1 és 7,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -es értékeket mutatnak, míg az 1,4 és 2,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ közötti alacsonyabb értékek a fűtés nélküli időszakokban voltak megfigyelhetők. A négy év nyári átlagértékei hozzávetőleg 30%-a a télieknek, kivéve az utolsó évben, amikor ez csupán 20%-nak adódott, tehát télen egy ötszörös faktorral magasabb szén koncentráció adódott a nyári eredményhez képest. Ennek egyik okaként a 2014-es év elején jelentkező szmoghelyzet azonosítható, míg 2014 májusában nagyon alacsony, csupán 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -es modern szén tömegkoncentrációt mutattam ki. A nagyrészt antropogén eredetű fosszilis frakciót tekintve a téli átlagok 1,7 és 1,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ között, míg a nyáriak a 0,7 és 1,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ értékek között változtak a vizsgált 2011-2014-es években. A teljes időszakot tekintve a fosszilis szén tömegkoncentrációja 2014 januárjában volt a legmagasabb, aminek értéke 3,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ volt. A legalacsonyabb értéket szintén ennek az évnek a májusában tapasztaltam (0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Azon túl, hogy télen a levegőben jóval magasabb modern szén koncentráció volt jellemző és nyáron is megfigyelhető egy mérsékelt kiemelkedés, a fosszilis frakció esetében is hasonló jelenséget figyeltem meg. A szezonális változásban valószínűleg nagy szerepet játszik, hogy a modern szénnek természetes és antropogén forrásai is vannak, ellentétben a fosszilisvel, ami majdnem teljesen antropogén eredetű (Major et al., 2015).

A négyéves periódus alatt minden hónapban a légköri $\text{PM}_{2,5}$ frakcióban a modern szén több volt, mint a fosszilis szén. Ez a különbség a téli hónapokban mutatkozik meg leglátványosabban. A téli maximum idején a modern eredetű széntartalmú aeroszol koncentrációja akár 5-6-szorosa, de akár ettől is többszöröse (2014-ben 0,9-11,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) lehet a nyárra jellemző minimum értékének. Hasonlóan a téli fosszilis szén hányad a nyári minimum értéknek a hatszorosára (0,5-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) is nőhet. Tehát a modern szén abszolút légköri koncentrációja szezonálisan hasonló ingadozásokat, de magasabb tömegkoncentrációkat mutat, a fosszilishez képest. A négy vizsgált évben a mérések eredményei azt mutatják, hogy éves szinten a levegő modern frakció koncentrációja átlagosan közel háromszorosa a fosszilisének, amit a téli értékek határoznak meg. Ez szintén megerősíti, hogy a természetesen kívül, az antropogén eredetű modern szénforrás (lényegében a lakossági fűtélés) igen jelentős hozzájárulást ad a légkör modern szén aeroszolterheléséhez Debrecenben. Vizsgálataim alapján a modern frakció télen átlagosan 21,1 %, míg nyáron 14,0 %-át adta a teljes $\text{PM}_{2,5}$ frakciónak. A fosszilis frakció a vizsgált időszakban télen átlagosan 5,7 %-t tette ki, míg nyáron 7,0 %-kal volt jelen a finom aeroszolban.

A források jobb megértése érdekében tervezzük, hogy a jövőben az összes szénfrakciót szerves és elemi szén al-frakcióira különítjük el a ^{14}C -es vizsgálatokhoz.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A klímakutatások eredményei azt mutatják, hogy a légkörben előforduló széntartalmú anyagok jelentős hatással vannak az éghajlat lokális-globális léptékű változására. A légköri CO₂ és finom frakciójú széntartalmú aeroszol fajlagos radiokarbon (¹⁴C) koncentrációjának vizsgálata nagyban segíti a lokális és regionális források felderítését, valamint a transzportfolyamatok megértését. A fosszilis és nem fosszilis (modern) eredetű források hozzájárulásainak megválaszolásában a ¹⁴C-os vizsgálatok meghatározó szerepet játszhatnak, ugyanis segítségével a két forrástípus egyértelműen megkülönböztethető.

Doktori munkám során a debreceni légköri CO₂ gáz és PM_{2,5} széntartalmú aeroszol ¹⁴C-os mintaelőkészítési módszereinek fejlesztésével, valamint e két komponens fosszilis és modern hozzájárulásainak rövid és hosszú távú változásainak vizsgálatával foglalkoztam. Debrecen megfelelő városi helyszínt biztosított a CO₂ és aeroszoliminták gyűjtésére, valamint a Hertelendi laboratórium ¹⁴C-os mérések terén elért tapasztalata lehetővé tette a forrásokkal kapcsolatos vizsgálatokat.

A fosszilis eredetű többlet CO₂ kvantitatív meghatározásához, az alkalmazott modell alapján a cél-, és a referenciaterületen is szükséges volt mérni a levegő CO₂ koncentrációját és annak fajlagos ¹⁴C koncentrációját. E célból egy nagypontosságú légköri CO₂ mérőállomást építettünk fel és üzemeltünk be a vizsgálni kívánt városi környezetben. Párhuzamosan pedig a háttér légköri CO₂ megfigyelő állomásra folyamatos működésű ¹⁴C-os mintavevőket telepítettünk, mellyel többéves mintavételi programot hajtottam végre. A mért légköri CO₂, valamint a hozzá tartozó fajlagos ¹⁴C koncentráció adatok felhasználásával a célterületre vonatkozó fosszilis többlet CO₂ koncentráció kiszámítható volt.

A Hegyhátsálon működő, magastornyos légköri CO₂ háttérállomáson folyamatos és szisztematikus CO₂ mintavételi programot indítottam el és tartottam fenn ¹⁴C-es mérésekhez, két különböző magassági szinten (10 m és 115 m). Ez a rendszer 2008 óta, havi felbontású háttérterületi ¹⁴C adatokat biztosít a Kárpát-medence és Közép-Európa fosszilis többlet CO₂ terhelés számításához. A mintavételezés és mérés analitikai jellemzőit (bizonytalanság és reprodukálhatóság) meghatároztam. A városi levegő vizsgálatához Debrecenben 2008-tól folyamatos és szisztematikus légköri CO₂ koncentrációmérés és mintavételi programot valósítottam meg egy újonnan kifejlesztett, nagypontosságú légköri mérőállomás segítségével. Az unikális állomás átfogó tesztjeit elvégeztem, a CO₂ koncentrációmérések bizonytalanságát meghatároztam.

Többéves, folyamatos CO₂ koncentráció adatsor mérésével megállapítottam, hogy a városban (Debrecen) és a háttérterületen (Hegyhátsál) mért CO₂ koncentráció rövid idejű változása és hosszú távú trendje hasonlóan alakul. A 2009-es és 2014-es évek között a debreceni levegő éves CO₂ koncentrációja átlagosan +2,6 ppm/éves növekedéssel 406 ppm-ről 419 ppm-re emelkedett. A háttérterületen a 10 és 115 m-es szinteken rendre 5 és 13 ppm-mel alacsonyabb éves átlagok figyelhetők meg. Mérésekkel megállapítottam, hogy a hegyhátsáli háttérterület levegőjében a ¹⁴C fajlagos koncentrációja ($\Delta^{14}\text{C}$) a vizsgált 6 évben átlagosan 4-5 ‰/évvel csökkent, a fosszilis kibocsátások hatásaként. A vizsgált debreceni levegő fajlagos ¹⁴C koncentrációja a 2009-es 29 ‰-ről 3 ‰-re csökkent, aminek sebessége hasonló volt a háttérterületen tapasztaltnak. Eredményeim alapján, a háttérterületen mért havi $\Delta^{14}\text{C}$ értékek átlagosan 10-12 ‰-kel magasabbak voltak a városi levegőhöz képest, télen nagyobb, nyáron kisebb különbségek mellett. Kimutattam, hogy a hazai háttérállomás 115 m-es szintjén nyáron alig észlelhető a fosszilis CO₂ szennyezés a Jungfraujoch (Svájci Alpok, 3450 m a.s.l.) magashegységi szabad troposzférikus állomáshoz viszonyítva. Jungfraujoch-hoz képest a 10 m-es szinten a téli fűtési időszakokban átlagosan 5 ppm, nyáron mindössze 2 ppm körüli fosszilis többlet CO₂ koncentráció adódott a teljes 6 éves időszak alatt. A vizsgált városi eredmények ennek kétszeresét adták, azaz télen átlagosan 11 ppm fosszilis többlet CO₂-ot, míg nyáron átlagosan 4 ppm-et. A CO₂ koncentráció különbségek átlagait tekintve megállapítottam, hogy télen a debreceni CO₂ többlet szinte teljes egészében fosszilis eredetűnek adódik a hegyhátsáli 10 m-es szinthez képest (7 ppm-nyi fosszilis az átlagosan 8 ppm-nyi különbségből).

A PM_{2,5} frakciójú aeroszol szénizotópos méréseihez a zártcsöves, MnO₂-os égetési eljárás átfogó tesztelésén túl, adaptáltam egy automatizált összes széntartalom mérési módszert (EA-IRMS technika), ami egyben a minták megbízható, on-line szén stabilizotóp-arány mérését is lehetővé teszi. Az EA-IRMS módszert a hagyományos zártcsöves előkészítési módszerrel összemértem, bizonyítottam annak megbízhatóságát és megállapítottam a bizonytalanságot az összes széntartalom és a szén stabilizotóp-arány mérések esetében.

A légköri PM_{2,5} frakciójú aeroszol szénizotóp vizsgálataihoz a szisztematikusan és folyamatosan mintagyűjtést 2010-ben indítottuk el. Többéves, folyamatos méréssel megállapítottam, hogy a debreceni PM_{2,5} frakciójú aeroszol téli/fűtési időszakokra vonatkozó tömegkoncentrációja két-háromszorosa volt a nyári átlagos értékeknek a vizsgált 2011 és 2014 közötti években. Ezen belül a széntartalmú frakció rendre 27 és 21 %-os részesedéssel szerepel a téli és nyári időszakokban. Az összes szén koncentrációja a fűtési és fűtés nélküli időszakokban rendre 8,5 és 2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ átlagokat adott, tehát a téli koncentrációk átlagosan egy háromszoros faktoral

magasabbak a nyári értékeknél. Eredményeim alapján a debreceni városi aeroszolban a modern eredetű szén részesezése a téli hónapokban volt magasabb (átlagosan $78\pm 2\%$) minden egyes évben, így a fosszilis szén hozzájárulása ezekben a hónapokban kevesebb volt ($22\pm 2\%$). Kimutattam, hogy a modern szén részesezése a nyári hónapokra lecsökkent ($67\pm 2\%$), amihez így megnövekedett fosszilis arány társult ($33\pm 2\%$). A fenti jelenséget a téli fatüzeléssel levegőbe jutó, nagy mennyiségű modern szén hatásával magyarázom, amire számos nemzetközi példa is utal. Megállapítottam, hogy a modern eredetű frakció téli átlagos tömegkoncentrációja akár három-ötszöröse, míg a fosszilis szén téli tömegkoncentrációja csupán két-háromszorosa a nyárra jellemző átlagértékeknek.

Mint ahogy a dolgozatomban is kiderült, a légköri CO_2 gáz és $\text{PM}_{2,5}$ széntartalmú aeroszol modern és fosszilis frakciójának koncentrációi eltérő skálán, mégis hasonló szezonális szerint változnak téli magasabb, nyári alacsonyabb értékekkel, ezért együttes vizsgálatuk nagy segítséget nyújthat a lehetséges források még pontosabb megismerésében.

6. SUMMARY

Based on the results of previous investigations, the various types of carbonaceous material present in the atmosphere have a significant influence on the local and global climate change. The radiocarbon-based (^{14}C) investigation of atmospheric CO_2 gas and fine-fraction carbonaceous aerosol can help in identifying local and regional contributors and, moreover, support the understanding of transport processes. In research on the magnitude of fossil and non-fossil (modern) contributions, radiocarbon measurements have played a significant role, since these two types of sources can obviously be differentiated through its application.

In my PhD dissertation, I dealt with development of preparation methods of atmospheric CO_2 and $\text{PM}_{2.5}$ carbonaceous aerosol samples collected in Debrecen and I estimated their fossil and modern contributions identified by means of ^{14}C as a tracer. Debrecen represented a proper urban environment for the collection of CO_2 and aerosol samples. In addition, the large experience of Hertelendi Laboratory in the field ^{14}C measurements enabled my research regarding the different sources.

For calculation of concentration of fossil derived CO_2 surplus, according to the applied model, the concentration of atmospheric CO_2 and its specific ^{14}C content have to be measured at both the investigated and the reference sites. With this purpose, a high precision atmospheric CO_2 measuring system was designed and established in Debrecen for long-term observations. Additionally, two ^{14}C samplers were installed at the Hegyhátsál background atmospheric CO_2 monitoring station, where I performed a long-term sampling program. Using the absolute atmospheric CO_2 concentration and its specific ^{14}C content, the relative fossil CO_2 surplus concentrations in both Debrecen and Hegyhátsál could be calculated.

At two elevations (10 m and 115 m) of the high-tower atmospheric background site of Hegyhátsál, I initiated and maintained a continuous and systematic CO_2 sampling program for ^{14}C investigations. This system has been providing continuous high resolution background ^{14}C data for the calculation of fossil CO_2 surplus for the Carpathian Basin and Central Europe since 2008. I determined the analytical characteristics (reproducibility and accuracy) of the sampling and measurement processes. Since 2008, I have completed a continuous and systematic CO_2 measuring and sampling program for the fossil carbon investigations in the urban environment of Debrecen, by means of a newly-designed high-precision atmospheric CO_2 station. I performed comprehensive tests of the station and determined the accuracy of the CO_2 concentration measurements.

Based on the six-year-long, continuous CO_2 dataset, I established that the short-term variation and long-term trend of the CO_2 concentration measured at the

Summary

urban and the background sites are very similar. The annual mean concentration of CO₂ increased from 406 ppm to 419 ppm with an average growth of 2.6 ppm per year between 2009 and 2014. At the 10 and 115 m elevations of the background site, lower concentrations of 5 and 13 ppm were observed, respectively. By means of measurements, I determined that the specific ¹⁴C content in the air of the background site Hegyhátsál continuously decreased in the investigated six years by the annual mean value of 4-5 ‰, due to fossil emissions. The specific ¹⁴C concentration (expressed in Δ¹⁴C) in the air of Debrecen decreased from 29 ‰ to 3 ‰ between 2009 and 2014. The rate of decrease was similar to the one measured at Hegyhátsál. Based on my results, the monthly Δ¹⁴C values measured for the background site were on average 10-12 ‰ higher relative to the parallel investigated urban air, showing higher differences in the winter and lower differences in the summer periods. I found that any fossil CO₂ surplus was hardly observable at the 115 m elevation of Hegyhátsál relative to the free tropospheric mountain reference site of Jungfraujoch (3450 m a.s.l., The Swiss Alps). At the 10 m elevation relative to Jungfraujoch, an average fossil CO₂ surplus of 5 and 2 ppm could be observed in the winter and summer periods for the six-year-long period, respectively. The fossil surplus results measured in the urban air were 2 times higher, specifically 11 ppm in winter compared to the 4 ppm in summer. Considering the means of the absolute CO₂ differences in Hungary, I determined that the CO₂ excess concentration observed in Debrecen relative to the 10 m elevation of Hegyhátsál has an almost entirely fossil origin (7 ppm fossil in the 8 ppm excess) during winter months.

In addition to the comprehensive testing of the sealed tube MnO₂ combustion method of the fine aerosol, I adapted an automated measurement method (EA-IRMS technique) suitable for the total carbon determination of aerosols. This enables reliable and online stable isotopic ratio measurements of the samples. I compared the new EA-IRMS method with the sealed tube combustion method; I proved its reliability and determined the accuracy of the total carbon and carbon stable isotopic ratio measurements.

By means of an inter-annual dataset, I determined that the mass concentration of PM_{2.5} in winter was two or three times as high as in the summer times between the investigated years of 2011 and 2014. The carbonaceous fraction made up 27 and 21 % of the aerosol in winter and summer, respectively. The mass concentrations of total carbon were 8.5 and 2.8 μg m⁻³ in the heating and heating-free periods, respectively; therefore the values of winters are on average 3 times higher than the summer values. Based on my results, the mass concentration of modern fraction in urban aerosol of Debrecen was on average higher in the heating periods (mean of 78±2 %), hence the fossil contribution was lower (22±2 %) in these months. In each

Summary

year, the modern carbon fraction decreased by the summer period (67 ± 2 %) accompanying higher fossil fractions (33 ± 2 %). I explain this phenomenon by the effect of a large amount of modern carbon is released into the air by winter wood burning; this effect is supported by international research. I determined that the mass concentration of the modern carbon in the heating periods can be three or five times higher than in summer. In contrast, the wintertime mass concentration of the fossil fraction is just two or three times higher than the summertime average.

As I presented in my dissertation, the concentration of fossil and modern fractions both in atmospheric CO_2 gas and $\text{PM}_{2.5}$ carbonaceous aerosol varies in a similar way but at a different scale: higher values in winter and lower values in summer. Thus, investigation of these two atmospheric agents together may give strong support to the better identification of the possible sources.

7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt köszönöm témavezetőmnek Dr. Molnár Mihálynak a kutatómunkámban nyújtott rendkívüli segítőkészséget, amellyel hozzájárult a tudományos gondolkodásmódom formálásához.

Köszönöm Dr. Svingor Évának és Dr. Palcsu Lászlónak, hogy a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium volt és jelenlegi laborvezetőjeként támogatta kutatómunkámat.

Köszönöm Veres Mihálynak, az Isotoptech Zrt. vezérigazgatójának, hogy jelentős mértékben hozzájárult ahhoz, hogy kutatásaimat ilyen magas színvonalú és modern körülmények között végezhettem.

Nagyon nagy köszönettel tartozom Kállai Mariannak, Gönczi Renátának, Orsovszki Juditnak, Orsovszki Gergelynek és Gyökös Brigittának a gondos mintapreparálásban, valamint Sándorné Mogyorósi Magdolnának és Dr. Rinyu Lászlónak a gázproporcionális méréseknél nyújtott segítségükért.

Köszönet illeti Dr. Futó Istvánt, Horváth Anikót és Túri Mariannát a stabilizotóp-arány mérésekben nyújtott segítségükért.

Köszönettel tartozom Szádai Jánosnak és Jakab Mihálynak a debreceni légköri állomás tervezésében és fenntartásában nyújtott segítségükért.

Továbbá köszönöm szépen a Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium minden munkatársának, aki valamilyen formában egy kicsit is hozzájárult a kutatásom elvégzéséhez, vagy a dolgozat elkészítéséhez.

Köszönettel tartozom Furu Enikőnek és Dr. Kertész Zsófiának, illetve az Ionnyaláb-alkalmazások Laboratórium munkatársainak, akik valamilyen formában segítettek a légköri aeroszol mintavételben.

Köszönöm Dr. Haszpra Lászlónak a légköri CO₂-dal kapcsolatos kutatásban nyújtott segítségét, és hogy hasznos tanácsokkal látott el a dolgozat készítése kapcsán.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Professzor Dr. Ingeborg Levinnek, hogy rendelkezésemre bocsátotta a Jungfrauoch állomás ^{14}C adatait és engedélyezte a felhasználásukat, valamint Professzor Dr. Irka Hajdasnak az aeroszol mintapreparálásban nyújtott segítségét.

Szeretném még megköszönni Dr. Sohler Dórának, a dolgozat bírálóinak és a bizottság tagjainak a fokozatszerzési eljárásban nyújtott segítségüket.

Végül szeretném szívből megköszönni édesanyának és páromnak a sok türelmet és kitartó támogatást, illetve egész családomnak a mindenkori segítségüket. Nélkülük e dolgozat nem készülhetett volna el.

A kutatást az OTKA F69029 számú projekt támogatta. A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg.

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

8. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

Az értekezés témakörében, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. M. Molnár, L. Haszpra, É. Svingor, **I. Major**, I. Švetlík. *Atmospheric fossil fuel CO₂ measurement using a field unit in a Central European city during the winter of 2008/09*. Radiocarbon 52 (2010) 2-3: 835-875. **IF: 2,703²⁰¹⁰**
2. M. Molnár, **I. Major**, L. Haszpra, I. Švetlík, É. Svingor, M. Veres. *Fossil fuel CO₂ estimation by atmospheric ¹⁴C measurements and CO₂ mixing ratios in the city of Debrecen, Hungary*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 286 (2010) 2: 471-476. **IF: 0,777²⁰¹⁰**
3. **I. Major**, B. Gyökös, M. Túri, I. Futó, Á. Filep, A. Hoffer, E. Furu, A. J. T. Jull, M. Molnár. *Evaluation of an automated EA-IRMS method for total carbon analysis of atmospheric aerosol at HEKAL*. Journal of Atmospheric Chemistry. (2017). DOI 10.1007/s10874-017-9363-y (online elérhető) **IF: 1,550²⁰¹⁶**
4. **I. Major**, E. Furu, L. Haszpra, Zs Kertész, M. Molnár. *One-year-long continuous and synchronous data set of fossil carbon in atmospheric PM_{2.5} and carbon dioxide in Debrecen, Hungary*. Radiocarbon 57 (2015) 5: 991-1002. **IF: 4,565²⁰¹⁵**

Az értekezés témakörében megjelent egyéb közlemények

1. Molnár M., **Major I.**, Haszpra L. *Módszerfejlesztés a légköri szén-dioxid emberi eredetű hányadának meghatározására*. V. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, 2009. március 29-31, Kolozsvár. Szerk.: Mócsy Ildikó, Szacsvai Kinga, Urák István, Zsigmond Andrea Rebecka. Ábel Kiadó (2009) 439-444.
2. Molnár M., Haszpra L., **Major I.**, Svingor É., Veres M. *Development of a mobile and high-precision atmospheric CO₂ monitoring station*. European Geosciences Union (EGU) General Assembly 2009. Vienna, Austria, 19-24 April 2009. Proceedings. Geophysical Research Abstracts CD-ROM 11 (2009) 10271-10271.

3. **I. Major**, E. Furu, R. Janovics, I. Hajdas, Zs. Kertész, M. Molnár. *Method development for the ^{14}C measurement of atmospheric aerosol*. Acta Physica Debrecina 46 (2012) 83-95.
4. **Major I.**, Bán S., Balogh Cs., Molnár M. *Magas aeroszol koncentrációjú időszakokban gyűjtött minták C-14 vizsgálata*. 11. Magyar Aeroszol Konferencia. Debrecen, 2013. október 28-30. Előadások. Eds: Kertész Zs., Szikszai Z., Angyal A., Furu E., Szoboszlai Z., Török Z. Debrecen, MTA Atommagkutató Intézete 0 (2013) 64-65.
5. **Major I.**, Vodila G., Furu E., Kertész Zs., Haszpra L., Hajdas I., Molnár M. *Development of radiocarbon-based methods to investigate atmospheric fossil carbon pollution*. European Geosciences Union (EGU) General Assembly 2013. Vienna, Austria, 7-12 April, 2013. Proceedings. Geophysical Research Abstracts CD-ROM 15 (2013) 7648 (1).
6. **Major I.**, Gyökös B, Furu E., Futó I., Horváth A., Kertész Zs., Molnár M. *Szezonális légköri aeroszol szénizotóp összetétel változások Debrecenben*. 10. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Kolozsvár, Románia, 2014. március 27-29. Szerk.: Mócsy Ildikó, Szacsvai Kinga, Urák István, Zsigmond Andrea Rebeka. Ábel Kiadó (2014) 439-444.
7. **Major I.**, Gyökös B., Filep Á., Futó I., Hitzenberger R., Molnár M. *Elemanalizátorral csatolt tömegspektrométeres minta előkészítési és mérési módszer fejlesztése légköri aeroszol teljes széntartalmának meghatározására*. 12. Magyar Aeroszol Konferencia. Szeged, 2015. március 18-20. Szerk.: Filep Á. etc. Szeged, MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport 0 (2015) 22-23.
8. **Major I.**, Gyökös B., Túri M., Futó I., Filep Á., Hoffer A., Molnár M.: *Testing of an automated online EA-IRMS method for fast and simultaneous carbon content and stable isotope measurement of aerosol samples*. European Geosciences Union (EGU) General Assembly 2016. Vienna, Austria, 17-22 April, 2016. Proceedings. Geophysical Research Abstracts 18 (2016) 3843.

Egyéb, a dolgozat témaköréhez szorosan nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent közlemények

1. Z. Szikszai, Zs. Kertész, E. Bodnár, **I. Major**, I. Borbíró, Á. Z. Kis, J. Hunyadi. *Nuclear microprobe investigation of the penetration of ultrafine zinc oxide into intact and tape-stripped human skin*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 2160-2163. **IF: 1,042**²⁰¹⁰
2. M. Molnár, R. Janovics, **I. Major**, J. Orsovski, R. Gönczi, M. Veres, A. G. Leonard, S. M. Castle, T. E. Lange, L. Wacker, I. Hajdas, A. J. T. Jull. *Status report of the new AMS C-14 preparation lab of the Hertelendi Laboratory of Environmental Studies, Debrecen. Hungary*. Radiocarbon 55 (2013) 2-3: 665-676. **IF: 1,037**²⁰¹³
3. L. Rinyu, M. Molnár, **I. Major**, T. Nagy, Á. Kimák, M. Veres, L. Wacker, H. A. Synal. *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 (2013) 1: 270-275. **IF: 1,186**²⁰¹³
4. I. Salma, Z. Németh, T. Weidinger, W. Maenhaut, M. Claeys, M. Molnár, **I. Major**, T. Ajtai, N. Utry, Z. Bozóki. *Source apportionment of carbonaceous chemical species to fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic emissions by a coupled radiocarbon-levoglucosan marker method*. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions. doi:10.5194/acp-2017-406, 2017. (folyóirathoz benyújtva)

Egyéb közlemények

1. R. Janovics, M. Molnár, I. Svetlik, **I. Major**, L. Wacker. *Advanced in radiocarbon measurement of water samples*. Acta Physica Debrecina 45 (2011) 58-68.
2. M. Molnár, L. Rinyu, R. Janovics, **I. Major**, M. Veres. *Az új debreceni C-14 AMS laboratórium bemutatása*. Archeometriai Műhely 9 (2012) 147-160.

3. **I. Major**, M. Molnár, A. J. T. Jull, M. Veres: *Pre-treatment of archaeological bone samples for ^{14}C measurement in the Hertelendi Laboratory*. Acta Physica Debrecina 47 (2013) 95-107.
4. Molnár M., Koltai G., **Major I.**, Orsovszki G., Siklósy Z., Leél-Őssy Sz., Török Zs., Kertész Zs., Svetlik I. *A Baradla-barlangban a cseppkövekre kirakódott korom vizsgálatának tanulságai*. 11. Magyar Aeroszol Konferencia. Debrecen, 2013. október 28-30. Előadások. Eds: Kertész Zs., Szikszai Z., Angyal A., Furu E., Szoboszlai Z., Török Z. Debrecen, MTA Atommagkutató Intézete 0 (2013) 66-67.
5. M. Molnár, **I. Major**, A. J. T. Jull. „*Clock in the rock*”- *in-situ C-14 rock surface exposure dating applications*. 10. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia. Kolozsvár, Románia, 2014. március 27-29. Szerk.: Mócsy Ildikó, Szacsvai Kinga, Urák István, Zsigmond Andrea Rebeka. Ábel Kiadó (2014) 439-444.
6. Kiss V., Fábrián Sz., Hajdu T., Köhler K., Kulcsár G., **Major I.**, Szabó G. *Contributions to the relative and absolute chronology of the Early and Middle Bronze Age in Western Hungary based on radiocarbon dating of human bones*. International Colloquium from Targu Mures on Bronze Age Chronology in the Carpathian Basin. Targu Mures, Romania, 2-4 Oct., 2014. Proceedings. Eds: Németh R.E et al. Targu Mures, MEGA (Bibliotheca Musei Marisiensis. Seria Archaeologica VIII) 0 (2015) 23-36.
7. **Major I.**, Furu E., Somodi G., Kertész Zs., Molnár M. *Debreceni aeroszolminták 3 évet átfogó szerves és elemi széntartalom meghatározása thermo-optikai módszerrel*. 13. Magyar Aeroszol Konferencia. Pécs, 2017. április 19-20. Szerk.: Schmeller G. Pécs 0 (2017) 59-60.

Teljes listák:

<http://w3.atomki.hu/p2/authors/aut18680.htm>

<http://w3.atomki.hu/p2/authors/aut18680.htm#Table>

9. IRODALOMJEGYZÉK

- Ajtai, T., Filep, Á., Schnaiter, M., Linke, C., Vragel, M., Bozóki, Z., Szabó, G., Leisner, T. (2010). A novel multi-wavelength photoacoustic spectrometer for the measurement of the UV–vis-NIR spectral absorption coefficient of atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 41, 1020–1029.
- Ammerlaan, B. A. J., Jedynska, A. D., Henzing, J. S., Holzinger, R. (2015). On a possible bias in elemental carbon measurements with the Sunset thermal/optical carbon analyser caused by unstable laser signal. *Atmospheric Environment*, 122, 571-576.
- Andreae, M. O., Merlet, P. (2001). Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 15 (4), 955–966.
- Andreae, M. O., Jones, C. D., Cox, P. M. (2005). Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. *Nature*, 435 (7046), 1187-1190.
- Andres, R. J., Boden, T. A., Breon, F.-M., Ciais, P., Davis, S., Erickson, D., Gregg, J. S., Jacobson, A., Marland, G., Miller, J., Oda, T., Olivier, J. G. J., Raupach, M. R., Rayner, P., Treanton, K. (2012). A synthesis of carbon dioxide emissions from fossil-fuel combustion. *Biogeosciences*, 9, 1845–1871.
- Angyal, A., Kertész, Z., Szikszai, Z., Szoboszlai, Z., Furu, E., Csedreki, L., Daróczy L. (2011). Study of emission episodes of urban aerosols by ion beam analytical techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 269, 2399–2403.
- Arneth, A., Monson, R. K., Schurgers, G., Niinemets, U., Palmer, P. I. (2008). Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 (16), 4605–4620. doi: 10.5194/acp-8-4605-2008.
- Arnott, W. P., Moosmüller, H., Rogers, C. F., Jin, T. F., Bruch, R. (1999). Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: instrument description, *Atmospheric Environment*, 33 (17), 2845–2852.
- Arrhenius, S. (1896). On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philosophical Magazine and Journal of Science Series 5*, 41, 237-276.
- Asefi-Najafabady, S., Rayner, P. J., Gurney, K. R., McRobert, A., Song, Y., Coltin, K., Huang, J., Elvidge, C., Baugh, K. (2014). A multiyear, globalgridded fossil fuel CO₂ emission data product: Evaluation and analysis of results. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 119, 10213-10231.
- Basu, S., Guerlet, S., Butz, A., Houweling, S., Hasekamp, O., Aben, I., Krummel, P., Steele, P., Langenfelds, R., Torn, M.S., Biraud, S.C., Stephens, B., Andrews, A., Worthy, D. (2013). Global CO₂ fluxes estimated from GOSAT retrievals of total column CO₂. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4535-4600. doi: 10.5194/acpd-13-4535-2013.

- Batjes, N. H. (1996). Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *European Journal of Soil Science*, 47 (2), 151–163.
- Beer, C., Reichstein, M., Tomelleri, E., Ciais, P., Jung, M., Carvalhais, N., Rödenbeck, C., Arain, M. A., Baldocchi, D., Bonan, G.B., Bondeau, A., Cescatti, A., Lasslop, G., Lindroth, A., Lomas, M., Luysaert, S., Margolis, H., Oleson, K. W., Rouspard, O., Veenendaal, E., Viovy, N., Williams, C., Woodward, F. I., Papale, D. (2010). Terrestrial gross carbon dioxide uptake: global distribution and covariation with climate. *Science*, 329 (5993), 834–838.
- Berner, R. A., Kothavala, Z. (2001). GEOCARB III: a revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science*, 301, 182-204.
- Birch, M. E., Cary, R. A. (1996). Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology*, 25, 221-241.
- Boden, T. A., Marland, G. Andres, R. J. (2011). Global, regional, and national fossil-fuel CO₂ emissions. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., USA. doi: 10.3334/CDIAC/00001_V2011.
- Burger, K. (1999). Az analitikai kémia alapjai. Semmelweis Kiadó, Budapest.
- Burrows, S. M., Butler, T., Jöckel, T. P. H., Kerckweg, A., Pöschl, U., Lawrence, M. G. (2009). Bacteria in the global atmosphere. Part 2. Modeling of emissions and transport between different ecosystems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 9281–9297.
- Cachier, H., Brémond, M. P., Buat-Ménard, P. (1989). Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus*, 41B(3), 379–390.
- Cachier, H. (1998). Carbonaceous combustion particles, in *Atmospheric Particles*, edited by R. M. Harrison and R. E. Van Grieken, John Wiley, Hoboken, New York, USA. 295–349.
- Callendar, G. S. (1938). The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 64, 223-240.
- Carmi, I., Yakir, D., Yechieli, Y., Kronfeld, J., Stiller, M. (2013). Variations in soil CO₂ concentrations and isotopic values in a semi-arid region due to biotic and abiotic processes in the unsaturated zone. *Radiocarbon*, 55 (2–3), 932–942.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., Purcell, R. G. (1993). The DRI thermal-optical reflectance carbon analysis system—Description, evaluation and applications in United States air quality studies, *Atmospheric Environment*, 27A (8), 1185–1201.
- Chow, J. C., Watson, J. G. (2002). PM_{2.5} carbonate concentrations at regionally representative Interagency Monitoring of Protected Visual Environment sites. *Journal of Geophysical Research*, 107, 8344.

- Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtschev, I., Gelencsér, A., Maenhaut, W. (2004). Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmospheric Environment*, 38, 4093–4098.
- Clayton, G. D., Arnold, J. R., Patty, F. A. (1955). Determination of sources of particulate atmospheric carbon. *Science*, 122 (3173), 751–753.
- Coplen, T. B., Brand, W. A., Gehre, M., Gröning, M., Meijer, H. A. J., Toman, B., Verkouteren, R. M. (2006). New guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ measurements. *Analytical Chemistry*, 78, 2439–2441.
- Crosson, E. (2008). A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor, *Applied Physics B*, 92, 403–408, doi: 10.1007/s00340-008-3135-y, 2008.
- Cucchiella, R., Falini, G., Ferri, M., Stracquadianioc, M., Trombini, C. (2009). Mathematical form factor studies on the effect of water on airborne particles morphology using a bi-dimensional TEM image processing. *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 181–186.
- Currie, L. A., Stafford, T. W., Sheffield, A. E., Klouda, G. A., Wise, S. A., Fletcher, R. A., Donahue, D. J., Jull, A. J. T., Linick, T. W. (1989). Microchemical and molecular dating. *Radiocarbon*, 31 (3), 448–463.
- Currie, L. A. (2000). Evolution and multidisciplinary frontiers of ^{14}C aerosol science. *Radiocarbon*, 42 (1), 115–126.
- DKP: Debrecen Megyei Jogu Város Környezetvédelmi Programja 2009-2014. (2014). Plánum 97 Kft. Debrecen. 4-14.
- Falkowski, P., Scholes, R. J., Boyle, E., Canadell, J., Canfield, D., Elser, J., Gruber, N., Hibbard, K., Hogberg, P., Linder, S., Mackenzie, F. T., Moore, B., Pedersen, T., Rosenthal, Y., Seitzinger, S., Smetacek, V., Steffen, W. (2000). The global carbon cycle: a test of our knowledge of Earth as a system. *Science*, 290, 291–296.
- Finnigan ConFlo III Operating Manual. (2003). Thermo Electron Corporation. Published by Product Marketing, Thermo Electron Corporation, Bremen, Germany. 6.6 paragraph 6 (19)-6 (21).
- Frankenberg, C., Pollock, R., Lee, R. A. M., Rosenberg, R., Blavier, J.-F., Crisp, D., O'Dell, C., Osterman, G., Roehl, C., Wennberg, P., Wunch, D. (2015). The Orbiting Carbon Observatory (OCO-2): spectrometer performance evaluation using pre-launch direct sun measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 301-313. doi:10.5194/amt-8-301-2015.
- Fry, C. (2008). The impact of climate change: the world's greatest challenge in the twenty-first century. New Holland Press.

Irodalomjegyzék

- Fung, K. (1990). Particulate carbon speciation by MnO₂ oxidation. *Aerosol Science and Technology*, 12 (1), 122–127.
- Gelencsér, A. (2004). Carbonaceous Aerosol. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library (Book 30). Springer.
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M. (2007). Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S04. doi:10.1029/2006JD008094.
- Gelencsér, A. (2015). Füstbe ment bolygó. Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém.
- Gantt, B., Meskhidze, N., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Ceburnis, D., O'Dowd, C. D. (2011). Wind speed dependent size-resolved parameterization for the organic mass fraction of seaspray aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 8777–8790.
- Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T., D'Angiola, A., Denier van der Gon, H., Frost, G. J., Heil, A., Kainuma, M., Kaiser, J., Kinne, S., Klimont, Z., Kloster, S., Lamarque, J.-F., Liousse, C., Matsui, T., Meleux, F., Mieville, A., Ohara, T., Raihi, K., Schultz, M., Smith, S. J., Thomson, A. M., van Aardenne, J., van der Werf, G. (2011). Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980–2010 period. *Climatic Change*, 109, 163-190. doi: 10.1007/s10584-011-0154-1
- Graven, H. D. (2008). Advancing the use of radiocarbon in studies of global and regional carbon cycling with high precision measurements of ¹⁴C in CO₂ from the Scripps CO₂ Program. PhD Thesis. University of California, San Diego, USA.
- Graven, H. D., Guilderson, T. P., Keeling, R. F. (2012). Observations of radiocarbon in CO₂ at seven global sampling sites in the Scripps flask network: analysis of spatial gradients and seasonal cycles. *Journal of Geophysical Research*, 117, D02303, doi:10.1029/2011JD016535.
- Guenther, A., Hewitt, N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P. (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*, 100, 8873-8892.
- Guilderson, T. P. (2012). Gas-Hybrid Source ¹⁴C AMS. Application to terrestrial ecosystem, biological, and environmental research. Report of Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA.
- Haszpra, L., (1995). Carbon dioxide concentration measurements at a rural site in Hungary. *Tellus*, 47B, 14–22.
- Haszpra, L., (2005a). Emlékezés C. D. Keelingre, a szén-dioxid kutatás kiemelkedő személyiségére. *Légekör*, 50 (3), 18-19.

Irodalomjegyzék

- Haszpra, L., Barcza, Z., Davis, K. J., Tarczay, K. (2005b). Long-term tall tower carbon dioxide flux monitoring over an area of mixed vegetation. *Agricultural and Forest Meteorology*, 132, 58–77.
- Haszpra, L. (2007). A légköri szén-dioxid mérések negyed évszázada Magyarországon (1981-2006). *Légkör*, 52, 4-8.
- Haszpra, L., Barcza, Z., Hidy, D., Szilágyi, I., Dlugokencky, E., Tans, P. (2008). Trends and temporal variations of major greenhouse gases at a rural site in Central Europe. *Atmospheric Environment*, 42, 8707–8716.
- Heal, M. R., Naysmith, P., Cook, G. T., Xu, S., Duran, T. R., Harrison, R. M. (2011). Application of ^{14}C analyses to source apportionment of carbonaceous PM_{2.5} in the UK. *Atmospheric Environment*, 45, 2341–2348.
- Hertelendi, E., Csongor, É., Záborszky, L., Molnár, J., Gál, J., Györfi, M., Nagy, S. (1989). A counter system for highprecision ^{14}C dating. *Radiocarbon*, 31 (3), 399–406.
- Hertelendi E. (1990). Developments of methods and equipment for isotope analytical purposes and their applications. CSc dolgozat. Magyar Tudományos Akadémia.
- Hinds, C. H. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd Edition.
- Houghton, R. A., van der Werf, G. R., DeFries, R. S., Hansen, M. C., House, J. I., Le Quéré, C., Pongratz, J., Ramankutty, N. (2012). Carbon emissions from land use and land-cover change. *Biogeosciences*, 9, 5125–5142.
- Huntzicker, J. J., Johnson, R. L., Shah, J. J., Cary, R. A. (1982). Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method, in *Particulate Carbon—Atmospheric Life Cycle*, edited by G. T. Wolff, and R. L. Klimisch, pp. 79–88, Plenum Press, New York–London.
- Hurtado, L., Rodríguez, G., Lopez, J., Castillo, J. E., Molina, L., Zavala, M., Quintana, P. J. E. (2014). Characterization of atmospheric bioaerosols at 9 sites in Tijuana, Mexico. *Atmospheric Environment*, 96, 430-436.
- Hutyra, L., Yoon, B., Alberti, A. (2011). Terrestrial carbon stocks across a gradient of urbanization: A study of the Seattle, WA region, *Global Change Biology*, 17, 783–797.
- IPCC AR5a: Myhre, G., D. Shindell, F.-M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura and H. Zhang, (2013). Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

- IPCC AR5b: Ciais, P., C. Sabine, G. Bala, L. Bopp, V. Brovkin, J. Canadell, A. Chhabra, R. DeFries, J. Galloway, M. Heimann, C. Jones, C. Le Quéré, R.B. Myneni, S. Piao and P. Thornton, (2013). Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Janovics, R. (2015). Radiokarbon alapú mérési módszerek fejlesztése és alkalmazásai nukleáris környezetellenőrzéshez. PhD dolgozat. Debreceni Egyetem Kiadó. Debrecen. <https://dea.lib.unideb.hu>.
- Janzen, H. H. (2004) Carbon cycling in earth systems – a soil science perspective. *Agroecology Ecosystems and Environment*, 104, 399–417.
- Kawamura, K., Ikushima, K. (1993). Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 27, 2227–2235.
- Keeling, C. D. (1960). The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere. *Tellus*, 12, 200-203.
- Kertész, Z., Szoboszlai, Z., Angyal, A., Dobos, E., Borbély, K. I. (2010). Identification and characterization of fine and coarse particulate matter sources in a middle-European urban environment. *Nuclear Instruments And Methodes B*, 268, 1924–1928.
- Khatiwala, S., Primeau, F., Hall, T. (2009). Reconstruction of the history of anthropogenic CO₂ concentrations in the ocean. *Nature*, 462, 346–349.
- Krivácsy, Z., Sávári, Z., Temesi, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S., Jennings, S. G. (2001). Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites. *Atmospheric Environment*, 35 (36), 6231–6244.
- Künzli, N., Kaiser, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak, F. Jr., Puybonnieux-Textier, V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J. C., Sommer, H. (2000). Public health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet*, 356 (9232), 795–801.
- Lack, D. A., Moosmuller, H., McMeeking, G., Chakrabarty, R. K., Baumgardner, D. G. (2014). Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406, 99–122.
- Lavanchy, V. M. H., Gäggeler, H. W., Nyeki, S., Baltensperger, U. (1999). Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch. *Atmospheric Environment*, 33 (17), 2759–2769.

- Levin, I., Kromer, B., Schoch-Fischer, H., Bruns, M., Münnich, M., Berdau, B., Vogel, J., C., Münnich, K. O. (1985). 25 years of tropospheric ^{14}C observations in Central Europe. *Radiocarbon*, 27 (1), 1–19.
- Levin, I., Schuchard, J., Kromer, B., Münnich, K.O. (1989). The continental European Suess effect. *Radiocarbon*, 31, 431–440.
- Levin, I., Graul, R., Trivett, N. B. A. (1995). Long term observations of atmospheric CO_2 and carbon isotopes at continental sites in Germany. *Tellus*, 47B, 23–34.
- Levin, I., Heshaimer, V. (2000). Radiocarbon - a unique tracer of global carbon cycle dynamics, *Radiocarbon*, 42, 69–80.
- Levin, I., Kromer, B., Schmidt, M., Sartorius, H. (2003). A novel approach for independent budgeting of fossil fuel CO_2 over Europe by $^{14}\text{CO}_2$ observations. *Geophysical Research Letters*, 30 (23), 2194. doi:10.1029/2003GL018477.
- Levin, I. and Karstens, U. (2007). Inferring high-resolution fossil CO_2 records at continental sites from combined $^{14}\text{CO}_2$ and CO observations. *Tellus*, 59B (2), 245–250.
- Levin, I., Naegler, T., Kromer, B., Diehl, M., Francey, R. J., Gomez-Pelaez, A. J., Steele, L. P., Wagenbach, D., Weller, R., Worthy, D. E. (2010). Observations and modelling of the global distribution and long-term trend of atmospheric $^{14}\text{CO}_2$. *Tellus*, 62B, 26–46. doi:10.1111/j.1600-0889.2009.00446.x.
- Levin, I., Hammer, S., Eichelmann, E., Vogel, F. (2011). Verification of greenhouse gas emission reductions: the prospect of atmospheric monitoring in polluted areas. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 369, 1906–1924.
- Lewis, C. W., Klouda, G. A., Ellenson, W. D. (2004) Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime $\text{PM}_{2.5}$ ambient aerosol in Nashville, TN, *Atmospheric Environment*, 38, 6053–6061.
- Libby, W. F. (1946). Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation. *Physical Review*, 69 (11-12), 671-672.
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J. M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., Stocker, T. F. (2008). High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature*, 453, 379–382.
- Major, I., Furu, E., Haszpra, L., Kertész, Zs., Molnár, M. (2015). One-year-long continuous and synchronous data set of fossil carbon in atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ and carbon dioxide in Debrecen, Hungary. *Radiocarbon*, 57, 991-1002.
- Major, I., Gyökös, B., Túri, M., Futó, I., Filep, Á., Hoffer, A., Furu, E., Jull, A. J. T., Molnár, M. (2017). Evaluation of an automated EA-IRMS method for total carbon analysis of atmospheric aerosol at HEKAL. *Journal of Atmospheric Chemistry*. DOI 10.1007/s10874-017-9363-y.

Irodalomjegyzék

- Manning, M. R., Lowe, C. M., Melhuish, W. H., Sparks, R. J., Wallace, G., Brenninkmeijer, C. A. M., McGill, R. C. (1990). The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies. *Radiocarbon*, 32 (1), 37–58.
- Marland, G., Hamal, K., Jonas, M. (2009). How uncertain are estimates of CO₂ emissions? *Journal of Industrial Ecology*, 13 (1), 4–7. doi:10.1111/j.1530-9290.2009.00108.x.
- Matsumoto, K., Hayano, T., Uematsua, M. (2003). Positive artifact in the measurement of particulate carbonaceous substances using an ambient carbon particulate monitor, *Atmospheric Environment*, 37 (33), 4713–4717.
- Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémia Kiadó. Budapest.
- Miles, N. L., Richardson, S. J., Davis, K. J., Lauvaux, T., Andrews, A. E., West, T., Bandaru, V., Crosson, R. R. (2012). Large amplitude spatial and temporal gradients in atmospheric boundary layer CO₂ mole fractions detected with a tower-based network in the US Upper Midwest, *Journal of Geophysical Research*, 117, G01019. doi:10.1029/2011JG001781.
- Molnár, M., Haszpra, L., Svingor, É., Major, I., Švetlík, I. (2010a). Atmospheric fossil fuel CO₂ measurement using a field unit in a Central European city during the winter of 2008/09. *Radiocarbon*, 52 (2-3), 835-875.
- Molnár, M., Major, I., Haszpra, L., Švetlík, I., Svingor, É., Veres, M. (2010b). Fossil fuel CO₂ estimation by atmospheric ¹⁴C measurements and CO₂ mixing ratios in the city of Debrecen, Hungary. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286 (2), 471-476.
- Molnár, M., Janovics, R., Major, I., Orsovski, J., Gönczi, R., Veres, M., Leonard, A. G., Castle, S. M., Lange, T. E., Wacker, L., Hajdas, I., Jull, A. J. T. (2013). Status report of the new AMS ¹⁴C sample preparation lab of the Hertelendi Laboratory of the Environmental Studies (Debrecen, Hungary). *Radiocarbon*, 55 (2–3), 665–76.
- Murphy, D. M., Cziczó, D. J., Froyd, K. D., Hudson, P. K., Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., Peltier, R. E., Sullivan, A., Thomson, D. S., Weber, R. J. (2006). Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles. *Journal of Geophysical Research*, 111, D23S32. doi:10.1029/2006JD007340.
- Nagy, Z., Pintér, K., Czóbel, Sz., Balogh, J., Horváth, L., Fóti, Sz., Barcza, Z., Weidinger, T., Csintalan, Zs., Dinh, N. Q., Grosz, B., Tuba, Z. (2007). The carbon budget of a semiarid grassland in a wet and a dry year in Hungary. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 121, 21-29.
- NIR: National Inventory Report for 1985-2012. (2014). Hungarian Meteorological Service. Greenhouse Gas Inventory Division. Hungary, May 2014.
- NNDC: National Nuclear Data Center. (2017). Letöltés: 2017.03.21. <https://www.nndc.bnl.gov/chart/reCenter.jsp?z=6&n=8>.

Irodalomjegyzék

- Novakov, T., Menon, S., Kirschtetter, W., Koch, D., Hansen, J. E. (2005). Aerosol organic carbon to black carbon ratios: Analysis of published data and implications for climate forcing. *Journal of Geophysical Research*, 110 (D21205), doi:10.1029/2005JD005977.
- Owen, T., Cess, R. D., Ramanathan, V. (1979). Enhanced CO₂ Greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on Early Earth. *Nature*, 277, 640–642.
- Rafter, T. A., Fergusson, G. J. (1957). „Atom Bomb Effect” - Recent increase of carbon-14 content of the atmosphere and biosphere. *Science*, 126 (3273), 557-558.
- Ramanathan, V., Ramana, M. V., Roberts, G., Kim, D., Corrigan, C., Chung, C., Winker, D. (2007). Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption. *Nature*, 448, 75–78.
- Rinyu, L., Molnár, M., Major, I., Nagy, T., Veres, M., Kimák, Á., Wacker, L., Synal, H.-A. (2013). Optimization of sealed tube graphitization method for environmental ¹⁴C studies using MICADAS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 294 (1), 270–275.
- Rotty, R. M. (1983). Distribution of and changes in industrial carbon-cycle production. *Journal of Geophysical Research in Oceans*, 88, 1301–1308.
- Poupkou, A., Giannaros, T., Markakis, K., Kioutsioukis, I., Curci, G., Melas, D., Zerefos, C. (2010). A model for european biogenic volatile organic compound emissions: Software development and first validation. *Environmental Modelling & Software*, 25, 1845-1856.
- Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, Cyrus, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F. (2010). A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44 (10), 1308–1320.
- UNFCC: United Nations Framework Convention on Climate Change (1997). Kyoto Protocol to the UNFCC.
- Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H. J., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H. M., Giesen, K.-P., Hitenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H. (2001). Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I. *Atmospheric Environment*, 35, 2111–2121.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., (2006). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. John Wiley and Sons, New York, USA.

- Siemens: Ultramat 6 and Oxymat 6. (2006) Analyzers for IR-absorbing gases and oxygen. Manual Edition 05/2006.
- Skerlak, B., Sprenger, M., Wernli, H. (2014). A global climatology of stratosphere–troposphere exchange using the ERA-Interim data set from 1979 to 2011. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 913–937.
- Stuiver, M., Polach, H. (1977). Discussion: reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon*, 19 (3), 355–363.
- Suess, H. E. (1955). Radiocarbon concentration in modern wood. *Science*, 122, 415.
- Sun, X., Hua, M., Guo, S., Liu, K., Zhou, L. (2012). ^{14}C -based source assessment of carbonaceous aerosols at a rural site. *Atmospheric Environment*, 50, 36–40.
- Sundquist, E. T. (1986). Geologic analogs: Their value and limitations in carbon dioxide research. In: The Changing Carbon Cycle J. R. Trabalka and D. E. Reichle (eds.), Springer-Verlag, New York. 371–402.
- Synal, H.-A., Stocker, M., Suter, M. (2007). MICADAS: a new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 259 (1), 7–13.
- Sze, S. K., Siddique, N., Sloan, J. J., Escribano, R., (2001) Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmospheric Environment*, 35 (3), 561–568.
- Szidat, S., Jenk, T.M., Gaggeler, H.W., Synal, H.-A., Fisseha, R., Baltensperger, U., Kalberer, M., Samburova, V., Reimann, S., Kasper-Giebl, A., Hajdas, I. (2004). Radiocarbon (^{14}C)-deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zurich, Switzerland. *Atmospheric Environment*, 38 (24), 4035–4044.
- Szidat, S., Jenk, T. M., Synal, H.-A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., Baltensperger, U. (2006). Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ^{14}C . *Journal of Geophysical Research*, 111, D07206. doi:10.1029/2005JD006590.
- Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H.-A., Hallquist, M., Shannigrahi, A. S., Yttri, K. E., Dye, C., Simpson, D. (2009). Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Goteborg, Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1521–1535.
- Tans, P. P., De Jong, A. F. M., Mook, W. G. (1979). Natural atmospheric ^{14}C variation and the Suess effect. *Nature*, 280, 826–827.
- TIGCE: Trends in global CO₂ emissions: 2014 Report, PBL Netherlands Environmental Assessment Agency The Hague. (2014). ISBN: 978-94-91506-87-1 PBL publication number: 1490 JRC Technical Note number: JRC93171.
- Turnbull, J. C., Sweeney, C., Karion, A., Newberger, T., Lehman, S. J., Tans, P. P., Davis, K. J., Lauvaux, T., Miles, N. L., Richardson, S. J., Cambaliza, M. O., Shepson, P. B.,

Irodalomjegyzék

- Gurney, K., Patarasuk, R., Razlivanov, I. (2015). Toward quantification and source sector identification of fossil fuel CO₂ emissions from an urban area: Results from the INFLUX experiment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, doi:10.1002/2014JD022555.
- Tyndall, J. (1861). On the absorption and radiation of heat by gases and vapours. *Philos. Mag.*, 22, 169–194 és 273–285.
- Uchida, M., Kumata, H., Koike, Y., Tsuzuki, M., Uchida, T., Fujiwara, K., Shibata, Y. (2010). Radiocarbon-based source apportionment of black carbon (BC) in PM₁₀ aerosols from residential area of suburban Tokyo. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268, 1120–1124.
- Uchirin G, Hertelendi E. (1992). Development of a reliable differential carbon-14 sampler for environmental air and NPP stack monitoring. Final Report of the OMFB contract No. 00193/1991 (in Hungarian).
- van der Laan, S., Karstens, U., Neubert, R. E. M., van der Laan-Luijkx, I. T. and Meijer, H. A. J. (2010). Observation-based estimates of fossil fuel-derived CO₂ emissions in the Netherlands using $\Delta^{14}\text{C}$, CO and ²²²Radon. *Tellus*, 62B (5), 389-402. doi: 10.1111/j.1600-0889.2010.00493.x.
- Vető, I., Futó, I., Horváth, I., Szántó, Zs. (2004). Late and deep fermentative methanogenesis as reflected in the H-C-O-S isotopy of the methane-water system in deep aquifers of the Pannonian Basin (SE Hungary). *Organic Geochemistry*, 35, 713–723.
- VM rendelet: 4/2011 (I.14.) VM rendelete a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről, 2011. Magyar Közlöny 4, 487-533.
- Vodila, G., Palcsu, L., Futó, I., Szántó, Zs. (2011). A 9-year record of stable isotope ratios of precipitation in Eastern Hungary: Implications on isotope hydrology and regional palaeoclimatology. *Journal of Hydrology*, 400, 144–153.
- Wacker, L., Christl, M., Synal, H.-A. (2010). Bats: A new tool for AMS data reduction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268, 976–979.
- www.carboeurope.org
- www.carbones.eu/wcmqs/product/maps/
- www.esrl.noaa.gov
- hpcg.purdue.edu/FFDAS/
- www.icos-ri.eu
- www.iup.uni-heidelberg.de