



**VÁROSI ÉS BARLANGI AEROSZOLOK
VIZSGÁLATA PIXE ÉS MIKRO-PIXE
MÓDSZERREL**

doktori (PhD) értekezés tézisei

Kertész Zsófia

Debreceni Egyetem TTK -
ATOMKI
Debrecen, 2000

Bevezetés

A légköri aeroszokok, és különösképpen az antropogén eredetű részecskék, számos globális környezeti problémával - klímaváltozás, ózonlyuk, levegőszennyezés és egészségügyi hatások - állnak kapcsolatban. Ahhoz, hogy megérthessük hatásaikat, valamint légkörfizikai és légkörkémiaili folyamatokban játszott szerepüket ismerni kell a légköri aeroszol mennyiségét, méreteloszlását és összetételét, valamint ezek időbeli és térbeli változásait.

Az alacsony kimutathatósági határokkal jellemzett multieleemes analitikai módszer, a PIXE (részecske indukált röntgenemisszió) különösen jól alkalmazható a légköri aeroszol kutatásokban, amikor is nagyszámú, kis anyagmennyiségű minta gyors, komplex vizsgálatát kell elvégezni.

Az aeroszol elemi összetételének vizsgálata mellett egyre inkább az érdeklődés előterébe került az egyedi szemcsék elemzése, azok fizikai, kémia és morfológia jellemzőinek meghatározása. A fény- és elektronmikroszkópiaili vizsgálatokat hasznosan egészíti ki a PIXE módszert pártázó mikronyaláb technikával kombináló ún. mikro-PIXE módszer. Ennek segítségével széles rendszám tartományban, az elektron mikroszondánál akár két nagyságrenddel jobb detektálási érzékenységgel, közel 1 μm -es térbeli feloldással lehet információt nyerni az aeroszol minta, és azon belül az egyedi szemcsék tulajdonságairól.

Célkitűzés

Bekapcsolódva a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének (ATOMKI) Elektrosztatikus Gyorsítók Osztályán folyó légköri aeroszol kutatásokba, PhD munkám célja városi és barlangi aeroszol vizsgálata volt az osztályon végzett PIXE és mikro-PIXE analízisek alapján. Ehhez új, méret szerinti szeparációt valamint megadott időfeloldású, folytonos mintavételt lehetővé tevő technikák (kaszád impaktor, "streaker") bevezetése vált szükségessé, és munkám során került sor ezek első alkalmazására.

A városi aeroszol vizsgálatok a debreceni régióra jellemző aeroszol méret szerinti eloszlásának, elemösszetételének, szezonális változásának,

valamint szennyező forrásainak meghatározására irányultak Debrecenben és egy háttérterületen (Hortobágyi Nemzeti Park) gyűjtött aeroszol minták alapján.

A barlangi kutatás célja az volt, hogy kiterjesztve a légkörkutatáshoz kifejlesztett standard mintavételezési technikák alkalmazását a közel 100 %-os relatív páratartalmú barlangi környezetre, meghatározzuk a barlangi aeroszolak - s benne a külső, antropogén eredetű szennyezők - összetételét, méreteloszlását, a barlangjáratok mentén való eloszlását és terjedését, szezonális változásait és forrásait.

Kísérleti módszer

A városi aeroszol vizsgálatához gyűjtött aeroszol minták Debrecenben, az ATOMKI udvarán lévő mintavételi állomásról, valamint a Hortobágyi Nemzeti Park területén lévő, háttérterületnek számító mintavételi helyről származnak. A barlangi aeroszol vizsgálatok helyszíne Budapesten a sűrűn lakott Rózsadomb alatt fekvő, a nagymértékű beépítettség miatt komolyan veszélyeztetett, barlangterápiás célokra használt Szemlő-hegyi-barlang volt.

A mintavételek során használtunk integrális egyfokozatú, az egyszerű méret szerinti szeparálást lehetővé tevő kétfokozatú mintavevőket, az aeroszol méreteloszlásának megállapításához hétfokozatú kaszkád impaktort, valamint az aeroszolkoncentrációban bekövetkező gyors időbeli változások nyomonkövetésére egy „streaker” mintavevőt.

Az aeroszolminta teljes tömegét egy 1 µg pontosságú Sartorius mikromérleggel határoztuk meg.

A minták PIXE analízise az ATOMKI 5 MeV névleges feszültségű Van de Graaff gyorsítójának jobb 45°-os nyalábcsatornáján lévő PIXE mérőkamrában történt, a minták besugárzásához 30-40 nA áramú 2 MeV-es protonnyalábot használtunk. A mikro-PIXE méréseket ugyanennek a gyorsítónak 0°-os nyalábcsatornáján üzemelő pásztázó proton mikroszondán végeztük. Ez utóbbi eljárásnál 1-2 µm átmérőjű 20-30 pA áramú 2 MeV-es protonnyalábbal bombáztuk a mintát. A mintákon először 100x100 µm²-es vagy 250x250 µm²-es területeken pásztázó üzemmódban elemterképeket

vettünk fel, majd az ily módon fösszeteveik által lokalizált összes szemcsén teljes röntgenspektrumot felvevő PIXE pontméréseket végeztünk.

A spektrumok kiértékelése, az elemkoncentrációk meghatározása a PIXYKLM számítógépes programmal történt.

Az adatok további értelmezését (természetes és mesterséges eredetű komponensek szétválasztása, a források meghatározása, egyedi szemcse vizsgálatoknál a szemcsék csoportosítása, stb.) a dúsulási tényezők módszerének, valamint az adathalmazon alkalmazott statisztikai módszerek (főkomponens analízis, hierarchikus klaszteranalízis) segítségével végeztük.

Eredmények

Új tudományos eredményeim, az értekezés témakörében megjelent közlemények hivatkozási számának feltüntetésével, az alábbi tézispontokba foglalhatók össze:

Városi aeroszolra:

- 1) A városi (Debrecen) és háttérterületen (Hortobágyi Nemzeti Park) egyidőben gyűjtött, finom és durva frakcióra szeparált aeroszol minták vizsgálata alapján meghatároztuk a régióra jellemző aeroszol méret szerinti eloszlását, elemösszetételét, szezonális változásait, valamint forrásait. Megállapítottuk, hogy a háttérterületi koncentráció értékek általában kisebbek, mint a városi aeroszol elemkoncentrációi, és a különbségek a durva frakcióban nagyobbak. A talaj eredetű elemek (Al, Si, Ca, Ti, Fe) koncentrációi a durva frakción mindkét mintavételi helyen nyáron nagyobbak, míg az antropogén forrásokból származó elemek (S, Cl, V, Cu, Zn, Pb) koncentráció eloszlásában téli maximum van. Az elemkoncentrációk lokális szélirányoktól való függésének vizsgálatából megállapítottuk, hogy a talaj eredetű elemek eloszlásában egy É-D tengelyű aszimmetria figyelhető meg, amely a régió talajtani szerkezetével magyarázható. Főkomponens analízis segítségével meghatároztuk a régió aeroszolkoncentrációját adó források számát: a háttérterületi minták esetében három, míg a városi aeroszolra négy forrás volt elkülöníthető. A durva módusban a legerősebb forrás a talaj,

ezután következik a gépjárműforgalom, a szén- és olajtüzelés a harmadik, míg a negyedik vegyes ipari forrás. A háttérterületi aeroszolra a második és harmadik forrás egybeolvad. Finom módusú aeroszol esetében az első két forrás sorrendje felcserélődik. **(3)**

- 2) Az újonnan üzembe helyezett két új, az intézetben eddig még nem használt mintavevő, a kaszkád impaktor és a streaker segítségével vizsgálatokat végeztem a debreceni aeroszol méreteloszlásának, valamint gyors időbeli változásainak nyomonkövetésére. Az egyes elemekre kapott átlagos méreteloszlások alapján megállapítottam, hogy a talajeredetű elemek méreteloszlásában egy módus van: a durva módus, amely Debrecen homokos talajtani adottságainak megfelelően a 8 μm feletti méretfrakciókban jelenik meg, míg az antropogén eredetű elemek méreteloszlásában az akkumulációs módus dominál a 0,25-0,5 μm -es mérettartományban. A streaker mintavevő segítségével nyomonkövettem az 1998-as augusztus 20-i virágkarnevált magába foglaló héten a debreceni aeroszolban a felduzzadt ünnepi forgalom, a felvonulás és tűzijáték miatt bekövetkezett gyors időbeli változásokat, valamint ennek lokális időjárási paramétereiktől való függését. **(4)**
- 3) A városi és a háttérterületen kétfokozatú mintavevővel valamint impaktorral gyűjtött mintákon a durva frakción végzett egyedi szemcse vizsgálatok és hierarchikus klaszteranalízis segítségével megállapítottuk az egyes részecskecsoportok elemösszetételét, lehetséges kémiai összetételét és forrásait. Az analízis során két nagy részecskecsoport különült el: a szilíciummal és a kalciummal jellemezhető részecskecsoportok, amelyek további kisebb csoportokra oszlottak. Így különbséget tudunk tenni a környék különböző talajtípusai között (kvarc részecskéket tartalmazó homok, alumínium-szilikát ásványokból álló lösz, a Hortobágyra jellemző sós talajok), és szét tudtuk választani a városra és a környékére jellemző részecsketípusokat. A részecskecsoportok különböző méretfrakciókon való eloszlásának vizsgálatából megállapítottam, hogy a nagyobb mérettartományokban (8 μm felett) főleg a Si tartalmú részecsketípusok a jellemzőek, míg a Ca tartalmú részecskék inkább a kisebb méretfrakciókban (2-8 μm)

találhatóak. Az antropogén eredetű szennyezők (S, Cl, V, Cu, Zn) nyomokban minden méretű és fajtájú részecskén megtalálhatóak, jelezve, hogy ezek rátapadnak a természetes eredetű szemcsék felszínére. **(1, 5)**

Barlangi aeroszol:

- 4) A mintavétel és méréssorozatok során bebizonyítottam, hogy a légköri kutatáshoz kifejlesztett mintavételi technikák kis változtatásokkal alkalmazhatók a nagy relatív páratartalmú barlangi környezetben, és a PIXE módszer jó használható az ily módon nyert aeroszol minták elemösszetételének meghatározására.
- 5) A mérések eredményeképpen megállapítottam, hogy a külső levegő, és vele együtt a szennyezések behatolnak a barlangba, és a barlangi légáramlásokkal egészen a barlang mélyéig eljutnak, bár a légköri szennyezés koncentrációja egyre csökken a barlangban megtett távolsággal. A terápiás teremben már csak minimális mennyiségben vannak jelen a kívülről jövő szennyeződések. Jóllehet az alkalmazott nagy érzékenységű analitikai módszernek köszönhetően a budapesti levegő antropogén eredetű szennyezettségének nyomai kimutathatók a Szemlő-hegyi-barlangban, a mért koncentrációk a fokozottan védett lakott területekre érvényes határérték 1/10 részénél is kisebbek. A S, Cl, Cu, Zn, Br és Pb mint nyomjelzők, teljes bizonyossággal tudósítanak a külszíni és barlangi levegő kölcsönhatásáról, és indikálják a fokozott beáramlás helyeit. **(2, 6, 7)**
- 6) Információt nyertem a Szemlő-hegyi-barlang terápiás termeiben a barlangi aeroszol összetételére és méreteloszlására, aminek ismerete különösen fontos a barlangterápia szempontjából. Megállapítottam, hogy a két mintavételi helyen nagy különbség van az egyes elemek koncentrációjában és méreteloszlásában. A tornateremként használt Agyagos-teremben a Si, míg a terápia helyszínén, az Óriás-folyosóban a Ca a domináns elem. Megfigyelhető volt, hogy a Ca jóval nagyobb koncentrációban van jelen a barlangban, mint a városi aeroszolban. A természetes eredetű elemek méreteloszlásában a durva módusú csúcs a

barlangi agyagszemcsékre jellemző 4-8 µm-es méretfrakcióban jelenik meg, míg az antropogén eredetű elemek esetében a finom frakciós csúcs eltolódik a 0,5-2 µm-es mérettartományba. A részecskeméret növekedése a közel 100%-os relatív páratartalomnak köszönhető, mivel ebben a környezetben az aeroszol részecskék kondenzációs magvakként viselkednek, így szemcseméretük időben növekszik. A barlang gyógyhatásának szempontjából fontos Ca nagyobb tömegben főleg a durva frakcióban van jelen, de koncentrációja a finom frakcióban is jelentős, több mint tízszerese a városi aeroszolban mért értéknek. Eloszlása a 0,5-4 µm mérettartományban viszonylag egyenletes, így a tüdő valamennyi régiójába eljut. **(2, 6, 7)**

- 7) Vizsgáltam a barlangban található néhány feláramlási ponton a barlangi „geoaeroszol” elemi összetételét egyszerű kiülepedéssel gyűjtött mintákon. A geoaeroszol elemi összetevői között S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Ba volt található, valamint ezeknél közel tízszeres mennyiségben Zn. A geoaeroszol magas Zn tartalma azt jelzi, hogy a barlang néhány repedésen keresztül közvetlen kapcsolatban van valamelyik budai termálforrás csoporttal. Habár a geoaeroszlok nem befolyásolják jelentősen a barlangi aeroszol összetételét, eredetüknek, terjedésüknek és térbeli eloszlásuknak vizsgálata segíthet a budai termálkarsztrendszer keletkezésének és formakincsének kialakulásában közrejátszó folyamatok megértésében. **(2, 7)**
- 8) Az impaktorról gyűjtött mintákon végzett egyedi szemcse vizsgálatokból megállapítottam, hogy a barlangi szilárd aeroszol fő forrásai a különböző alumínium-szilikát ásványokból álló barlangi agyag és a barlang falát alkotó Ca tartalmú aragonit és kalcit kristályok. A külső szennyeződések nyomait is megtaláltam a barlangi aeroszol részecskéken: a S, Cl, V, Zn, Pb tartalmú vegyületek előszeretettel tapadnak meg Ca (valószínűleg CaCO₃) tartalmú szemcséken. **(5)**

Hasznosítási lehetőségek

A városi levegő minőségének egyik fontos jellemzője a CO₂, a NO_x, stb. koncentrációi mellett a levegőben lévő aeroszol mennyisége és összetétele. Méréseink szerint Debrecen városában, a Nagyerdő övezetben levő mintavételi helyen mind a finom, mind a durva módusú aeroszol (szálló por) mennyisége éves átlagban alig marad el az Európai Unió által bevezetésre váró levegőminőségi határértékektől. Ez a tény hosszútávú intézkedéseket tesz szükségessé a város vezetősége részéről. A városi aeroszolkoncentráció felmérése és folyamatos monitorozása segítséget nyújthat a várostervezés irányvonalainak kijelölésében.

Mivel az aeroszol egészségre gyakorolt hatása jelentős, és ez a hatás erősen összefügg az aeroszolt alkotó részecskék mértével és összetételével, ezért egészségügyi szempontból az aeroszol koncentrációjának meghatározása mellett fontos az aeroszol anyag és az alkotó komponensek méreteloszlásának az ismerete is.

A barlangi aeroszokok vizsgálata közelebb vezethet a karsztbarlangok tisztító hatásának és a barlangterápia hatásmechanizmusának megismeréséhez, valamint ezen túlmenően hozzájárulhat a budai termálkarszt barlangok keletkezésében és formakincsük kialakulásában közrejátszó folyamatok jobb megértéséhez.

A barlangi klímaparaméterek (hőmérséklet, páratartalom, légnyomás, Rn aktivitáskoncentráció, aeroszolkoncentráció és összetétel) barlangi és külszíni egyidejű mérése elvezet a barlang és környezete között fennálló kölcsönhatás leírásához.

Az aeroszol komponenseinek és a barlangokban viszonylag nagy koncentrációban jelenlévő Rn α -bomló lánytermékek méreteloszlásának ismerete szükséges a barlangterápia és a Rn okozta sugárterhelés szempontjából is fontos komplex tudómodell felállításához.

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

- 1) I. Rajta, G. W. Grime, **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, E. Koltay: Characterisation of single aerosol particles from Debrecen region, Hungary, using microPIXE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 136-138 (1998) 324-328.
- 2) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, I. Hunyadi: Study of aerosols collected in a speleotherapeutical cave situated below Budapest, Hungary, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150 (1999) 384-391.
- 3) Borbély-Kiss, **Zs. Kertész**, E. Koltay, Gy. Szabó, K. Tar: Composition of urban and rural samples collected in the Great Hungarian Plain, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 150 (1999) 339-344.
- 4) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, Á. Z. Kiss, E. Koltay, Gy. Szabó: Preliminary study of elemental mass size distribution of urban aerosol collected in Debrecen, Hungary, Journal of Aerosol Science, Suppl. 30 (1999) 273-274.
- 5) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, I. Rajta, I. Uzonyi and Á. Z. Kiss: Analysis of single aerosol particles collected in urban and cave environment by proton microprobe, in Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161-163(2000), 808-813.
- 6) **Kertész Zs.**, Hunyadi I., Borbélyné Kiss I., Géczy G.: Antropogén szennyezők nyomai a Szemlő-hegyi-barlang levegőjében, A környezeti ártalmak VI. konferenciájának kiadványa, Szerk. Szabó Tibor és Miriszlai Ernő, Zalaegerszeg, 1996. pp. 93-103.
- 7) **Zs. Kertész**, I. Borbély-Kiss, I. Hunyadi: Effect of urban atmosphere in the Szemlőhegy-cave based on nuclear analytical studies of cave aerosols, Proceedings of the International Meeting on Caves of Natural Origin under Cities and Urban Area, 5-10 October, Budapest, Hungary, pp. 57-66.