



1949

**Lakott területek aeroszol terhelésének vizsgálata mikroanalitikai
módszerekkel**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

a szerző neve:

Fodorné Furu Enikő Emese

témavezető neve:

Dr. Kertész Zsófia

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2020

Készült
a Debreceni Egyetem
Kémia Doktori Iskolájának
Koordinációs és Analitikai kémia doktori programja keretében
az Atommagkutató Intézetben.

A disszertáció alapját képező 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.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács Kémia Doktori Iskola K/2 programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi/műszaki doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából. Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2020. december 18.

Fodorné Furu Enikő Emese
jelölt

Tanúsítom, hogy Fodorné Furu Enikő Emese doktorjelölt 2011 - 2014 között a fent megnevezett Doktori Iskola K/2 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 javasolom.

Debrecen, 2020. december 18.

Dr. Kertész Zsófia
témavezető

Lakott területek aeroszol terhelésének vizsgálata mikroanalitikai módszerekkel

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

Írta: **Fodorné Furu Enikő Emese** okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémia doktori iskolája
(Koordinációs és Analitikai kémia doktori programja) keretében

Témavezető: Dr. Kertész Zsófia

A doktori szigorlati bizottság:

elnök:	Dr. Gáspár Vilmos.....
tagok:	Dr. Posta József.....
	Dr. Imre Kornélia.....

A doktori szigorlat időpontja: 2016. november 17.

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:	Dr.
tagok:	Dr.
	Dr.
	Dr.
	Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2021... ..

„Aerem corrumpere non licet”
„A levegőt szennyezni nem szabad.”

2000 éves római szenátusi törvény

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	1
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1. A légköri aeroszol	3
2.1.1. A légköri aeroszol keletkezése	5
2.1.2. A légköri aeroszol egészségügyi hatásai	7
2.1.3. A légköri aeroszol szerepe a globális éghajlatváltozásban	8
2.1.4. Légköri aeroszol szennyezés városokban	10
2.1.5. A légköri aeroszol lehetséges forrásai	14
2.1.6. A légköri aeroszol forrásainak meghatározása	16
2.1.6.1. Receptormodellek	18
2.1.6.2. Pozitív Mátirx Faktorizáció	21
2.1.7. Mintavételi és analitikai eljárások	22
2.2. A PIXE módszer	24
2.2.1. A HR-PIXE módszer	30
3. Anyag és módszertan	34
3.1. A légköri aeroszol mintavétele	34
3.2. Az alkalmazott PIXE mérőrendszer	36
3.2.1. Koncentráció meghatározás PIXE röntgenspektrumok kiértékelésével	38
3.3 Az alkalmazott HR-PIXE mérőrendszer	41
3.4. Alkalmazott statisztikai módszerek	43
3.4.1. Pozitív Mátirx Faktorizáció alkalmazása	43
3.4.2. polarPlot módszer	46
3.4.3. Spearman korrelációs módszer	46

4. Eredmények	48
4.1. Budapest és Debrecen aeroszol terhelésének összehasonlító vizsgálata	48
4.1.1. Városi aeroszol mintavétele és vizsgálata	50
4.1.2. Városi aeroszol tömeg- és elemkoncentrációjának alakulása	53
4.1.3. Városi aeroszol elemkoncentrációk időbeni alakulása	60
4.1.4. Városi aeroszol források meghatározása	64
4.1.5. Városi aeroszol források változásai	68
4.2. Klór kémiai formájának meghatározása légköri aeroszol mintákban	72
4.2.1. A légköri klór forrásai	72
4.2.2. Klórtartalmú aeroszol mintavétele és vizsgálata	72
4.2.3. Klór kémiai formájának meghatározása	74
4.2.3.1. Klór $K\alpha$ vonalának mérése	74
4.2.3.2. Klór $K\beta$ vonalának mérése	77
4.3. Villamos nyomvonal építésének hatása Debrecen levegőminőségére	80
4.3.1. Új villamos nyomvonal építése Debrecenben	80
4.3.2. Aeroszol mintavétel az új villamos nyomvonal építése mentén	82
4.3.3. Aeroszol tömegkoncentráció alakulása a villamos nyomvonal építése közben	82
4.3.4. Aeroszol elemkoncentráció alakulása a villamos nyomvonal építése közben	87
Összefoglalás	96
Summary	100
Köszönetnyilvánítás	104
Publikációk	105
Irodalomjegyzék	111

1. Bevezetés és célkitűzés

A nagyvárosok levegőszennyezettsége sokféle természetes és antropogén kibocsátás eredménye. A sokféle forrásból származó légszennyezők nagymértékben befolyásolják a földi bioszférát, az emberi egészséget valamint a természetes és épített környezetet. A városok környezeti viszonyait főként a beépítettségük jellemzi. A sűrűn egymás mellett álló házak meghatározzák a légtömegek cserélődésének mechanizmusát. Köztük sokkal nehezebben cserélődik a levegő, ezáltal az emberi tevékenység nyomán a légkörbe jutó hő- és vízmennyiség, valamint a szennyező anyagok megrekedhetnek a magas falak között, így befolyásolják a levegő minőségét. A szennyező anyagok közül a szálló por (Particulate matter: PM) van a legnagyobb hatással az emberi egészségre, mely elsősorban a légző- és a keringési rendszert érinti [1, 2]. A PM egészségkárosító hatása jelentősen függ az egészségi állapottól és az életkortól. Az egészségkárosodás bekövetkezésének kockázata a szennyezés mértékének függvényében növekszik, és jelenleg nem ismeretes olyan küszöbkoncentráció, amelynél ne kellene a PM egészségkárosító hatásaival számolni. Számos tanulmány bizonyítja, hogy a szálló por mind rövid, mind hosszú távon káros az egészségre [3, 4]. Ennek következményeként egyre sürgetőbb kérdéssé vált az aeroszol részecskék forrásainak meghatározása, melyek ismerete elengedhetetlen hatékony kockázat csökkentő stratégiák kidolgozásához.

Bekapcsolódva az Atommagkutató Intézet Ionnyaláb-fizikai Laboratóriumában folyó légköri aeroszol-kutatásokba, PhD munkám célja lakott területek aeroszol szennyezésének valamint a szennyezés eredetének meghatározása és jellemzése volt. Kutatómunkám során elvégeztem Budapest és Debrecen aeroszol-terhelésének összehasonlító vizsgálatát 2009-10 telén párhuzamosan gyűjtött minták elemzésével. Meghatároztam az aeroszol koncentrációját valamint elemi összetételét, majd azonosítottam az aeroszol forrásokat. Új analitikai technika bevezetésével vizsgáltam az aeroszol mintákban lévő részecskék kémiai formáit. Vizsgáltam továbbá hogy egy nagyszabású építkezésnek, mint például új villamos nyomvonal építése Debrecenben, milyen rövid- és hosszútávú hatásai vannak egy város levegőminőségére.

Dolgozatom első része áttekintést nyújt a kutatás irodalmi háttéréről (2. fejezet), az alkalmazott mintavételi, analitikai és statisztikai módszerekről (3. fejezet.). Az értekezésem második felében bemutatom a kutatómunkám során elért eredményeimet (4. fejezet). A 4.1. fejezet a Budapesten és Debrecenben gyűjtött aeroszol minták összehasonlító elemzését részletezi. A HR-PIXE módszer segítségével a Budapesten és Debrecenben gyűjtött légköri aeroszol minták kémiai formájának a meghatározását a 4.2. fejezet tartalmazza. Befejezésül a 4.3. fejezetben ismertetem a 2011-2014 között a debreceni 2-es villamos nyomvonal megépítésének hatását Debrecen levegőjének minőségére.

2. Irodalmi áttekintés

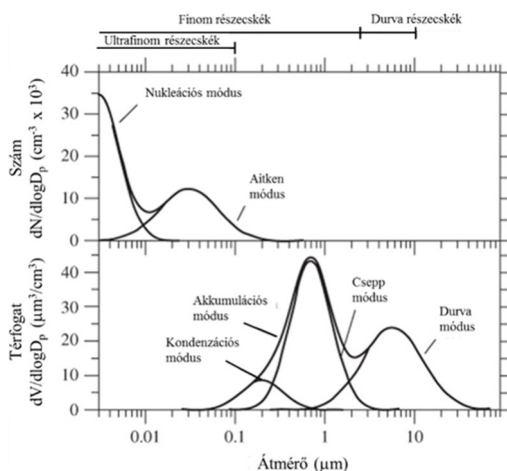
2.1. A légköri aeroszol

Az aeroszol egy olyan diszperz rendszer, amelynek a diszpergáló közege gáz, diszpergált részecskéi kolloidális méretű finoman elosztatott szilárd vagy folyadék részecskék [5]. Ha a gáznemű közeg levegő, akkor légköri aeroszorról beszélünk [6]. Az aeroszol légköri folyamatokban való részvételét számos tulajdonsága befolyásolja, melyek közül a legfontosabb a részecske mérete. Az aeroszol részecskék méretéből következtetni lehet képződésük jellegére, forrásaikra, éghajlati- és egészségügyi hatásaikra. Mivel az aeroszol részecskék mérete és alakja változatos, így egységes fizikai jellemzésük nem lehetséges. Ezért vezették be a különböző egyenértékű gömbátmérő- és alakú tényezők fogalmát, melynek segítségével a részecskéket gömb alakúnak lehet tekinteni és ezáltal a számítások egyszerűbbé válnak. Számos definíció használatos, melyek közül a leggyakrabban használtak a következők:

- Aerodinamikai átmérő: d_{ae} azon egységnyi sűrűségű gömb átmérője, amelynek az ülepedési sebessége megegyezik a vizsgált részecskéjével [5, 7].
- Egyenértékű felületátmérő: d_s azon gömb átmérője, amelynek a részecskéjével azonos külső felülete van.
- Egyenértékű térfogatátmérő: d_v azon gömb átmérője, amelynek a részecskével azonos térfogata van (gömb alakú részecske esetén 1,00 szorzófaktor, kocka esetén 1,08 szorzófaktor).
- Egyenértékű területátmérő: d_A azon gömb átmérője, amelynek legnagyobb keresztmetszetének ugyanaz a területe, mint a részecske áramlási irányára merőleges vetületének területe.

A légköri aeroszol mérete néhány nanométertől egészen 100 μm nagyságig terjedhet. Az emberi egészség szempontjából a 10 μm -nél kisebb részecskék a legjelentősebbek, mivel az ennél nagyobb méretűek nem érik el az emberi légzési szervrendszert [8]. A 10 μm -nél kisebb részecskéket tipikusan két méretfrakcióra bonthatjuk. A 2,5 – 10 μm közötti részecskék a durva módusba vagy durva frakcióba, míg a 2,5 μm -nél kisebb részecskék a finom módusba vagy finom frakcióba tartoznak. Más megközelítés szerint a durva frakciót az 1 μm -nél nagyobb részecskék

alkotják. Az $1\ \mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék a finom frakcióban helyezkednek el, amit további mérettartományokra lehet bontani (1. ábra).



2.1.1. ábra. A légköri részecskék általános méreteloszlása [9].

Az 2.1.1. ábra a légköri részecskék általános méreteloszlását mutatja be. A $0,01\ \mu\text{m}$ -nél kisebb méretű részecskék alkotják a nukleációs tartományt, ahol a részecskék *in situ* keletkeznek gázfázisú kémiai reakciók során nukleációval¹. A $0,01$ - $0,1\ \mu\text{m}$ közötti tartományt Aitken-módusnak nevezzük, ahol a részecskék koagulációval keletkeznek. A nukleációs és Aitken-tartományt együttesen ultrafinom tartománynak nevezzük. Akkumulációs módusnak ($0,1$ - $1\ \mu\text{m}$) nevezzük azt a tartományt ahol a részecskék gázfázisú másodlagos szulfát, nitrát és szerves részecskék kondenzációjával illetve ultrafinom részecskék koagulációjával épülnek fel. Ezt a módust további két tartományra lehet bontani; a kondenzációs tartományra ($0,1$ - $0,5\ \mu\text{m}$) és a csepp módusra ($0,5$ - $1\ \mu\text{m}$) [9, 10].

¹ gócképződés

2.1.1. A légköri aeroszol keletkezés

Keletkezésük alapján a légköri aeroszolt többféle módon csoportosíthatjuk. Eredetük szerint megkülönböztetünk természetes és antropogén forrásból származó aeroszol részecskéket. A természetes eredetű aeroszol adja az összkibocsátás jelentős részét (2.1.1.1. táblázat).

2.1.1.1. táblázat. Az aeroszol és az aeroszol prekursorok globális természetes kibocsátása [11].

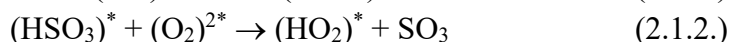
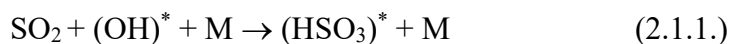
Forrás	Mennyiség, Tg/év	
	Min	Max
Tengeri permet	1400	6800
beleértve a tengeri primer szerves aeroszol (POA)	2	20
Ásványi por	1000	1000
Földi elsődleges biológiai aeroszol részecskék (PBAP)	50	1000
beleértve a sporákat is		28
Dimetil-szulfát (DMS)	10	40
Monoterpének	30	120
Izoprének	410	600
Biogén illékony szerves vegyületek (BVOC) által termelt szekunder szerves aeroszolak (SOA)	20	380

Keletkezési mechanizmusuk alapján beszélhetünk elsődleges részecskékről, melyek közvetlenül jutnak a levegőbe, illetve másodlagos részecskékről, melyek a kibocsátott gázfázisú vegyületek fotokémiai reakcióját követően nukleációval, illetve kondenzációval képződnek a légkörben [12].

A természetes eredetű elsődleges aeroszol közé soroljuk a talajerózió, a felszíni kőzetek mállása és a szél munkája által keletkezett port, valamint a vulkáni tevékenységből származó részecskéket. Továbbá a bioaeroszolt (pollenek, sporák, baktériumok, növényi és állati törmelékek), valamint a tengeri aeroszolt is [13]. A természetes eredetű másodlagos aeroszol közé tartoznak a növényzet által kibocsátott illékony szerves gázokból képződő szerves aeroszol részecskék [14], illetőleg az óceáni környezetben az egyes algafajok által kibocsátott dimetil-szulfid oxidációjával keletkező szulfát tartalmú aeroszol [15]. A másodlagos aeroszol közvetett módon gáz halmazállapotú ún. prekursorok segítségével megvalósuló kémiai reakciók

során kerülnek a légkörbe. A kondenzációs folyamatok során, ezen vegyületek reakcióba léphetnek más gázokkal, melynek során olyan gőz halmazállapotú anyagok keletkeznek, amelyek adott légköri viszonyok mellett képesek kondenzálódni. Erre jó példa az ammónium-szulfát $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ kialakulása. A folyamat prekursora a kén-dioxid (SO_2) és a dimetil-szulfát $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2]$, melyek a légkörben oxidációval kénsavvá alakulnak. A kénsav (H_2SO_4) alacsony gőznyomása miatt azonnal kondenzálódik, kénsav cseppekké alakul át. A kondenzálódott kénsavcseppek a levegőben lévő szilárd halmazállapotú ammónium ionnal (NH_4^+), vagy légnemű ammóniával (NH_3) egy semlegesítési reakció során ammónium-szulfáttá alakulnak. Az ammónium-szulfát egy vízben jól oldódó vegyület, ezért a felhőképzésben jelentős szerepe van [16, 17].

Nukleációs folyamat során homogén, légnemű légköri összetevőkből (SO_2 , VOC^2) fotokémiai oxidációval kisebb egyensúlyi gőznyomású, kondenzációra alkalmas gőzök képződnek. Ezen gőzök a légkörben lévő összetevőkkel (H_2O , NH_3 , NH_2R , NHR_1R_2 , VOC^3) kölcsönhatva eredményezik a szilárd vagy folyékony fázis megjelenését. A nukleáció akkor homogén, amikor csak a kondenzálandó gőzök vesznek részt a folyamatban. A kondenzáció létrejöhet már meglévő aeroszol részecskéken, kondenzációs magvakon is, ekkor heterogén nukleációról beszélünk. Erre tipikus példa a kén-dioxid oxidációja OH- gyökök hatására. A folyamat két lépésben megy végbe [6]:



A második lépésben az így keletkezett kén-trioxid vízgőzzel kénsavat hoz létre:



² illékony, szerves vegyületek

Az antropogén eredetű aeroszol részecskék számos módon kerülhetnek a levegőbe. A keletkezési forrásaik alapján megkülönböztetünk pont vagy terület forrásokat, helyhez kötött vagy mobil forrásokat, illetve kültéri vagy beltéri forrásokat. Mobil források elsősorban a gépjárművek, de ide sorolhatóak a repülőgépek és a hajók, valamint a kisebb kibocsátók, mint például a fűnyírók. A helyhez kötött források közé tartoznak például az ipari létesítmények, erőművek, finomítók stb. A beltéri források főként a főzéshez, a fűtéshez és a dohányzáshoz kapcsolódnak. Ezeknek a forrásoknak az erőssége a lakók környezetétől és életmódjától függ. Például, a beltéri égésből származó szennyezés kevésbé járul hozzá az aeroszol terheléshez olyan beltéri környezetben, amely nem igényel fűtést. Másrészt olyan környezetben, ahol nyílt tüzek működnek, vagy ahol dohányoznak, a beltéri szennyezés koncentrációja nagyságrendekkel magasabb lehet, mint a kültéri környezetben. A beltéri nyílt tüzelés súlyos problémát jelent a fejlődő országokban, ahol sok helyen ez a legmegfizethetőbb vagy az egyetlen elérhető módja a főzésnek és/vagy a fűtésnek [18].

2.1.2. A légköri aeroszol egészségügyi hatásai

Régóta ismert tény, hogy a légköri aeroszol szennyezés jelentős negatív hatással bír az emberi szervezetre [19]. Számos tanulmány kimutatta, hogy a légszennyezés hozzájárul a halálozások és a kórházi betegfelvétel növekedéséhez [20]. A légköri aeroszolnak az emberi szervezetre gyakorolt hatásainak következtében számos tünetegyüttes léphet fel az émelygéstől, a különböző légzési- és bőr irritáción keresztül a rák kialakulásáig. Ezen tünetek kialakulását számos élettani tulajdonság befolyásolja, ilyen például az életkor, a táplálkozási szokások, emellett a betegség(ek)re való hajlam is jelentős szerepet játszhat. Az aeroszol részecskék elsősorban a léggéssel jutnak az emberi szervezetbe és a tüdőn keresztül a véráramba kerülve fejtik ki hatásukat. Elsősorban asztmát, krónikus légúti megbetegedéseket (pl.: légcsőgyulladás, tüdőhegesedés), daganatos légzőszervi betegségeket és koszorúér betegségeket okozhatnak [21, 22]. A légköri aeroszol biológiai hatását kettős mechanizmussal írják le. Első lépésben a tüdőben kiülepedett részecskék aktiválják a sejteket, miáltal oxidatív vegyületek és molekulák (szabadgyökök, hidrogén-

peroxid, valamint peroxid származékok) keletkeznek. A folyamat során a légutak és a léghólyagok sejtjei károsodnak, ezáltal a szervezet érzékenyebbé válik a légúti vírusos vagy bakteriális fertőzésekre. Mindezek mellett a légzési funkció csökkenése miatt légzőszervi betegségek alakulnak ki, vagy a már meglévő tünetek súlyosbodnak [23]. Második lépésben az aeroszol expozíció után órákon belül általános gyulladáshoz vezető reakciók és keringési zavarok léphetnek fel. A kisméretű részecskék bekerülhetnek a vérkeringésbe és befolyásolják a vér tulajdonságait. Ennek eredményeképp növelhetik a vérplazma viszkozitását és a vérnyomást, továbbá az érlemezés kialakulásának veszélyét. Az utóbbiban szenvedők esetében megnőhet a trombózis, a szívritmia, de az infarktus kialakulásának az esélye is [24].

Korábbi tanulmányok szerzői vizsgálták a légköri aeroszol részecskék egészségkárosító hatásának a mérettel való összefüggését is, és azt találták, hogy mind az ultrafinom és/vagy finom, mind a durva részecskék jelentős egészségkárosító hatást válthatnak ki. Az egészségügyi hatás megállapításának kérdésében segítséget nyújthat az USA 90 városára kiterjedő szisztematikus vizsgálat eredménye, mely megállapította, hogy a PM_{10} tömegkoncentrációjának $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ értékű növekedése átlagosan 0,3%-kal, míg a $PM_{2,5}$ tömegkoncentrációjának ugyanilyen mértékű növekedése 4%-kal növeli meg a napi halálozások relatív kockázatát [25].

2.1.3. A légköri aeroszol szerepe a globális éghajlatváltozásban

Az ipari forradalom óta megnőtt az emberiség szükségleteinek és igényeinek kielégítése során kibocsátott üvegházhatású gázok globális koncentrációja. A nagyobb koncentráció miatt a földfelszíni hősugárzás nagyobb mértékben nyelődik el a levegőben és kisebb mértékben jut az űrbe, mely jelentősen befolyásolja a Föld energiaháztartását. Ezért bevezetésre került a sugárzási kényszer fogalma [26], amely megadja, hogy a Föld energiaháztartásában szerepet játszó komponensek koncentrációjának megváltozása milyen hatást okoz a felszín közeli légréteg sugárzási egyenlegére. Mértékegysége W/m^2 , előjele pedig az adott összetevő melegítő vagy hűtő hatását adja meg.

Az emberi tevékenység a légköri aeroszol koncentrációját is megnöveli, amely szintén befolyásolhatja a Föld energiamérlegét. Az aeroszol az éghajlatra gyakorolt hatását kétféle mechanizmus útján fejt ki, ezeket direkt és indirekt mechanizmusként írja le a vonatkozó szakirodalom [27-29]. Direkt hatásukat a Naptól érkező rövidhullámú sugárzásnak, illetve a földfelszín által visszavert hosszuhullámú sugárzás szórásán valamint elnyelésén keresztül fejtik ki. A direkt hatás elsősorban az antropogén eredetű aeroszolnak köszönhető, mint például a szulfát tartalmú részecskék, a fosszilis tüzelőanyagok égetéséből származó szerves szén- illetve korom részecskék, a biomassza égetéséből származó részecskék, de ide tartoznak a természetes eredetű ásványi por részecskék is [27-29].

Az aeroszol részecskék indirekt hatásukat a felhők optikai és mikrofizikai tulajdonságainak megváltoztatásán keresztül fejtik ki. A Föld felszínének kb. 65%-át borítják a különböző típusú felhők. A felhők a troposzférában lévő aeroszol részecskéken képződnek, melyek kondenzációs- vagy jégkristály magvakként szolgálnak. A felhőképződésben leginkább a finom frakciójú (2,5 μm -nél kisebb átmérőjű) aeroszol részecskék vesznek részt. Nagyszámú antropogén eredetű részecske és azonos mennyiségű vízgőz kölcsönhatásának következtében több és kisebb effektív átmérőjű felhőcsepp alakul ki. Az így keletkezett felhők „fehérebbek”, több napfényt vernek vissza a világűrbe, ezáltal nő a planetáris albedó³, így a felszín hűtését eredményezik. Ezt nevezik első közvetett vagy Twomey-hatásnak [30]. Az ily módon kialakuló felhők élettartalma megnő, viszont a „meleg” csapadékot hozó arányuk csökken (második közvetett hatás vagy Albrecht-hatás) [31], mely szintén a felszín hűtését eredményezi.

³ A Földre vonatkozó átlagos albedó, mely a Naptól a teljes Földfelszínre érkező összenergia visszaverődési hányadát adja meg.

2.1.4. Légköri aeroszol szennyezés városokban

Az ipari forradalom során a korábbinál veszélyesebb mértékű levegőszennyezés alakult ki. Már 1775-ben felismerték, hogy a londoni kéményseprők körében megnövekedett rákbetegségek okozta elhalálások száma egyértelműen az égéstermékkel való közvetlen kapcsolat eredménye volt. Ezt a jelenséget elsőnek egy angol orvos ismerte fel és nevezte el szmognak, az angol füst és köd szavak összeolvasztásával [32]. A levegőben lévő szennyezőanyagok minőségétől függően megkülönböztetünk ún. *London – típusú vagy redukáló* [33] szmogot, amit elsősorban a fosszilis tüzelőanyagok (főleg szén) égetése során a levegőben kerülő SO₂ és a korom vált ki. Az emelkedő és gyorsan hűlő levegő eléri a telítettségi állapotot, ami a koromszemcséken kondenzációhoz vezet, és a SO₂ oldódásával savas kémhatású lesz. Főleg a mérsékelt övezetben, a téli hónapokban, magas relatív páratartalomnál, -3 és +5 °C közötti hőmérsékleten alakul ki. A szmog másik típusa a *Los Angeles – típusú vagy oxidáló (fotokémiai)* szmog [33]. Keletkezéséért elsősorban a járművek által kibocsátott szennyezőanyagok (NO_x, szénhidrogének, CO) a felelősek. A szennyező anyagok az erős UV-sugárzás hatására fotokémiai reakciókat indítanak el, amelynek során NO₂ és ózon(O₃), majd szabad gyökök, hidrogén-peroxid és PAN (peroxi-acetil-nitrát) keletkeznek. A folyamat rendszerint a reggeli csúcsforgalom idején kezdődik, a koncentráció maximumot a déli órákban éri el.

A London-típusú szmoghoz hasonló mértékű levegőszennyezés manapság a dinamikusan fejlődő országok nagyvárosaira jellemző [34]. A fejlett országokban, a télen kialakuló részben elsődlegesnek tekinthető légszennyezési epizódok jelentősen különböznek a klasszikus London-típusú szmogtól mind forrásaiban, kémiai összetételében és területi kiterjedésében egyaránt. A téli levegőszennyezés elsősorban sűrűn lakott, iparosodott területeken fordul elő. A szennyezettség mértékét általában növeli a kedvezőtlen földrajzi fekvés, a hőmérsékleti inverzióval együtt járó hosszan tartó stabil légállapot, illetve a mikro-meteorológiai tényezők.

A levegő szennyezettségének egyik mértéke a belélegezhető aeroszol (szálló por, PM₁₀) koncentrációja. A PM₁₀ a levegőminőségi szabályozás egyik központi eleme, továbbá a légszennyezés forrásaira vonatkozó információt is hordoz. Egy tipikus városi környezet egyik domináns

szennyező forrása a gépjármű-közlekedés. A járművek közvetlen kibocsátása, a fékbetétek és a gumiabroncsok kopása, illetve a korábban kiülepedett részecskék (por) felverése a PM₁₀ koncentrációját nagymértékben befolyásolja. Egy másik tipikusan városi szennyező forrás a háztartási tüzelés, ami csak az elmúlt évtizedekben került a figyelem középpontjába. A városi PM₁₀ mintákon elvégzett ¹⁴C/¹²C izotóparány vizsgálatok eredményei, valamint a levoglukozán⁴ (a biomassza égetés nyomjelzője) [35] koncentráció értékei alapján a biomassza égetés (fatüzelés) hozzájárulása a PM₁₀ tömegkoncentrációjához akár az 50%-ot is meghaladhatja a fűtési szezonban. Ezekben az időszakokban a biomassza égetés hozzájárulása kétszerese a közlekedésből származó széntartalmú részecskék (dízelpor, szerves részecskék) hozzájárulásának a széntartalmú aeroszol esetében [36, 37].

2.1.4.1. táblázat. Legfontosabb légszennyező anyagok [1].

Külső levegőben	
Klasszikus Szennyezők	NO ₂ SO ₂ aeroszol részecskék (PM) troposzférikus ózon egyéb fotokémiai oxidánsok
Szerves vegyületek	akrilonitril, benzol, butadién, szén-diszulfid CO, 1,2-diklór-etán diklór-etán, formaldehid policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) poliklórozott bifénilek (PCB) poliklórozott dibenzo-dioxinok és dibenzofuránok sztirol, tetraklór-etilén, toluol, triklór-etilén vinil-klorid
Szerveetlen vegyületek	As, Cd, Cr, azbeszt, fluorid, Mn, Ni, Pb, Pt, V, hidrogén-szulfid
Beltéri levegőben	
	dohányfüst mesterséges szálak (főként üvegszálak) radon

⁴ 6 szénatomból álló gyűrűs szerkezetű szerves vegyület, mely szénhidrátok pirolíziséből keletkezik

Az emberek egészségének védelmét szolgálják az ún. egészségügyi határértékek, amelyeket az ismert vagy a valószínűsíthetően veszélyes légszennyező anyagokra állapítanak meg. Az emberi egészségre vonatkozó határértékek azt a koncentrációt jelzik, amelynél kisebb koncentráció értékeknél nem várható nemkívánatos, káros, esetleg indirekt hatás. Az ENSZ Egészségügyi Világszervezete az emberi egészséget károsan befolyásoló légszennyező komponensek közül harmincöt anyagot említ, melyeket a 2.1.4.1. táblázat összegez [1].

Az aeroszol részecskékhez köthető egészségügyi kockázatok vizsgálata, a határértékek megállapítása nem egyszerű feladat az igen összetett kémiai összetételük és a méretbeli nagymértékű változékonyságuk miatt. A 2.1.4.2. táblázatban a légszennyező anyagokra vonatkozó cél- és határértékeket mutatom be [38].

2.1.4.2. táblázat. A légszennyező anyagokra vonatkozó cél- és határértékek [38].

Szennyezőanyag	Átlagszámítási időszak	Koncentráció ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Jogi vonatkozás
PM ₁₀	24 óra	50 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), egy évben legfeljebb 35-ször léphető túl	2005. január 1-jétől teljesítendő határérték
	1 év	40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
PM _{2,5}	1 év	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2010. január 1-jétől teljesítendő célérték 2015. január 1-ig teljesítendő határérték
Kén-dioxid (SO ₂)	1 óra	350 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), egy évben legfeljebb 24-szer léphető túl	2005. január 1-jétől teljesítendő határérték
	24 óra	125 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), egy évben legfeljebb 3-szor léphető túl	
Nitrogén-dioxid (NO ₂)	1 óra	200 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), egy évben legfeljebb 18-szor léphető túl	2010. január 1-jétől teljesítendő határérték
	1 év	40 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Ólom (Pb)	1 év	0.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2005. január 1-jétől teljesítendő határérték
Szén-monoxid (CO)	legmagasabb napi 8 órás középérték	10 (mg/m^3)	2005. január 1-jétől teljesítendő határérték
Benzol	1 év	5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2010. január 1-jétől teljesítendő határérték
Ózon	legmagasabb napi 8 órás középérték	120 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), 3 év alatt átlagosan 25 napon léphető túl	2010. január 1-jétől teljesítendő célérték
Arzén	1 év	6 ng/m^3	2012.12.31-ig teljesítendő célérték
Kadmium (Cd)	1 év	5 ng/m^3	2012.12.31-ig teljesítendő célérték
Nikkel (Ni)	1 év	20 ng/m^3	2012.12.31-ig teljesítendő célérték
Policiklusos aromás szénhidrogének (PAH)	1 év	1 ng/m^3	2012.12.31-ig teljesítendő célérték

A légköri aeroszol elnevezését többféleképpen találhatjuk meg a szabályozást és a határértékeket tartalmazó kormányrendeletben. A TSPM (*Total Suspended Particulate Matter*) a részecskék összes tömegkoncentrációját (összes lebegő portartalom), míg a PM₁₀ és a PM_{2,5} a rendre 10 µm-nél és 2,5 µm-nél kisebb részecskék tömegkoncentrációját jelenti. A WHO 2005. évi levegőminőségi iránymutatásai átfogó útmutatásokat kínálnak az egészségre veszélyt jelentő fő légszennyező anyagok küszöbértékeiről és határértékeiről. Az iránymutatások szerint azáltal, hogy a PM₁₀ mennyiségét 70 µg/m³-ről 20 µg/m³ értékre csökkentjük, mintegy 15% -kal csökkenthetjük a légszennyezés okozta haláleseteket. A WHO levegőminőségre vonatkozó iránymutatási értékeit éves és 24 órás periódusokra adja meg:

- **PM₁₀** esetében: az éves határérték 20 µg/m³, a 24 órás határérték 50 µg/m³.
- **PM_{2,5}** esetében: az éves határérték 10 µg/m³, a 24 órás határérték 25 µg/m³.

Az irányadó értékek mellett a levegőminőségi ajánlások ideiglenes célokat is előírnak a PM₁₀ és a PM_{2,5} koncentrációkra, amelyek célja a fokozatos csökkentés. Amennyiben az átmeneti célok elérése bekövetkezik, akkor a levegőszennyezés által okozott akut és krónikus egészségügyi hatások kockázatának jelentős csökkenése várható. A végső célnak azonban az irányértékek elérésének kellene lennie. A WHO levegőminőségi iránymutatásainak becslése szerint az évi átlagos PM_{2,5} koncentráció 35 µg/m³-ről 10 µg/m³-re való csökkentése sok városban megvalósítható, ami elősegítheti a légszennyezéshez kapcsolható halálesetek számának csökkenését. Ugyanakkor még az Európai Unióban is, ahol a PM koncentrációja sok városban megfelel az iránymutatásnak, a becslések szerint az átlagos várható élettartam 8,6 hónappal alacsonyabb, mint egyébként lennie kellene. Az uniós jog értelmében a határérték a hatálybalépésének napjától jogilag kötelező érvényű, a jogszabály által megengedett túllépések függvényében. A célérték elérése érdekében minden olyan intézkedést meg kell tenni, amely nem jár aránytalan költségekkel, így ez kevésbé szigorú, mint a határérték.

2.1.5. A légekőri aeroszol lehetséges forrásai

A források sokszínősége miatt a kutatók számára időnként nehézséget okoz a 2.1.6. fejezetben részletezett forrás-meghatározásra alkalmazott modellek által kapott eredmények értelmezése. A helyi jellegzetességek (pl. tipikus meteorológiai szituációk vagy speciális emissziós források a régióban) ismerete nagyban segíti a helyes következtetések levonását. A legnyilvánvalóbb probléma a szulfát (SO_4^{2-}) forrásának a meghatározása körül van. A különböző tanulmányok különböző forrásokat társítanak hozzá, melyek a következők: ipari kibocsátás, másodlagos aeroszol, regionális háttér, határon átnyúló szennyezés, vagy általános szennyezés. Annak érdekében, hogy az eredmények összehasonlíthatóak legyenek, a szerzők a forrásokat a közös nyomelemek kombinációjának függvényében határozzák meg. Viana és munkatársai által, 2008-ban publikált összefoglaló cikk alapján Európában a következő négy fő forrás azonosítható mind a PM_{10} mind a $\text{PM}_{2,5}$ méretfrakcióban[39]:

- 1) **Közlekedés**, melynek elsődleges nyomjelző elemei a C, Fe, Ba, Zn, Cu. Ezek leggyakrabban Br-tartalmú és NO_3^- - tartalmú részecskékkel, kevésbé Cr-tartalmú vagy Mn-tartalmú részecskékkel kombinálódhatnak. A közlekedéshez kapcsolható egyéb források is azonosíthatóak, mint például az út porából származó talajalkotó elemek (Al, Si, Ca, Fe), a fékek kopásából (Cu, Ba, Sb), illetve a kenőolaj égetésből származó részecskék (Zn, Ca) [40, 41].
- 2) **Talaj**, amely Al, Si, Ca, Fe nyomjelzőkkel írható le. Ezen elemek kombinálódhatnak egyéb talajt alkotó elemekkel (Ti, Mg, Sr) is, melyek azonban nem minden forrásprofilban és méretfrakcióban jelennek meg. Fontos megjegyezni, hogy a különböző közlemények nem határozzák meg pontosan azon elemek mennyiségét, melyek a tömeg-hozzájárulást adják. Egyes tanulmányok szerint a tömeghez a Ca, Si, és az Al mennyisége járul hozzá, míg mások szerint csupán a Ca. Ezen anomália az egyes földrajzi területek eltérő talajösszetételével magyarázható. A földkéreg eredetű elemek meghatározásához speciális elemanalitikai technikákra van szükség, mint például az röntgenfluoreszcencia spektrometria (XRF), a részecske indukált röntgenemisszió (PIXE)

módszerek, illetve savas feltáráson (HF:HNO₃:HClO₄) alapuló technikák.

- 3) A Na, Cl, Mg –ot tartalmazó csoport elsődlegesen a tengeri só forrásaként azonosítható. A négy fő forrás közül ez a forrás mutatja a legkisebb változékonyságot a nyomjelző elemek tekintetében. A fő alkotók leginkább a Na, Ca és/vagy Mg, jóval ritkábban Br-, K- valamint SO₄²⁻ tartalmú részecskék. A Mg-ot mint a tengeri só nyomjelzőjét a közép- és észak-európai tanulmányok említik, míg a nyugat-európai közleményekben a dolomitok kopásához társítják.

- 4) A V/Ni/SO₄²⁻ és SO₄²⁻/NO₃⁻/NH₄⁺ -mal nyomjelzett forrás. A forrás alapját a SO₄²⁻ alkotja, melynek azonosítása a legösszetettebb probléma a kutatások során. Attól függően, hogy milyen elemekkel kombinálódik, két külön forrást lehet hozzárendelni. Amennyiben a V/Ni/SO₄²⁻ mellett Pb, és Cu is jelen van, regionális szennyezőként lehet azonosítani. Ha azonban V/Ni/SO₄²⁻ mellett NH₄⁺ és Na, OC⁵ és K, vagy Zn és Pb tartalom jelenik meg, akkor hosszútávú transzportból vagy antropogén szennyezésből származó forrásként értelmezhetjük. A legtöbb szerző a V/Ni/SO₄²⁻ - tartalmat az olajégetés vagy ipari kibocsátás nyomjelzőjeként azonosítja a V/Ni arány alapján. A V, és a Ni természetes úton fordulnak elő a kőolajban. A ritkábban előforduló SO₄²⁻/NO₃⁻/NH₄⁺ kombinációt a legtöbb kutatók másodlagos aeroszolként, regionális háttérként vagy hosszútávú transzportként azonosítja. Lényeges szempont azonban, hogy a részecskék képződésének és kombinálódásának összetett mechanizmusa miatt a két fent vázolt forrás között nehéz egyértelmű különbséget tenni.

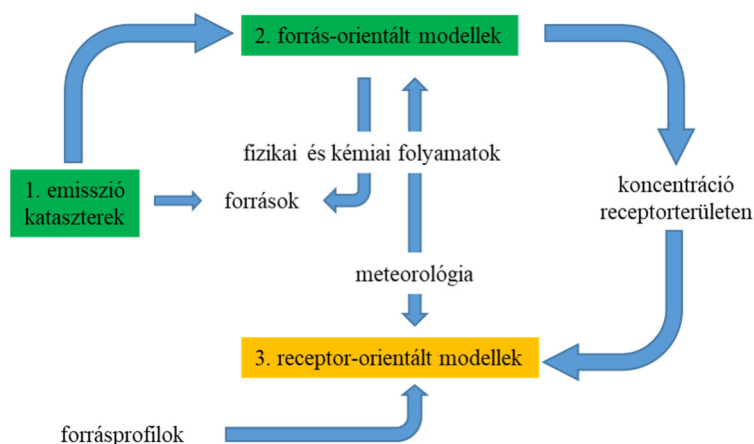
A fenti négy nagy csoporton kívül még számos olyan helyspecifikus forrás került azonosításra, amelyek pl. a lokális ipari emisszióhoz és a biomassza égetéshez kapcsolhatóak.

⁵ szerves szén

2.1.6. A légköri aeroszol forrásainak meghatározása

Forrásmeghatározásnak (Source Apportionment, SA) nevezzük azt a tevékenységet, amely során információt gyűjtünk a szennyező forrásokról valamint az adott szennyezettségi szinthez való hozzájárulásuk mértékéről. A légszennyező forrásokkal kapcsolatos információk nélkülözhetetlenek a levegőminőségi stratégiák megtervezéséhez, valamint közvetlen vagy közvetett módon a levegőminőségről szóló irányelvek végrehajtásához is.

A levegőszennyező források azonosítására és hozzájárulásuk számszerűsítésére különböző megközelítéseket lehet alkalmazni (2.1.6.1 ábra).



2.1.6.1 ábra. A szennyező források azonosítására szolgáló megközelítések sematikus ábrája.

A forrásmeghatározásra alkalmazott modellek három csoportba sorolhatók:

- 1) A megfigyelt adatok feldolgozásán alapuló módszerek, melyeknek fő előnye az egyszerűség, illetve hogy az adatokon végzett matematikai műveletek alacsony torzítást okoznak. A modellek segítségével azonosíthatóak a forráshelyek a mért komponensek és a szélirány korrelációjának segítségével [42]. Meghatározható a regionális és a városi háttér hozzájárulása, továbbá a regionális háttér, a városi háttér és a megfigyelt utcák közötti forrásmegoszlás [43]. Számszerűsíthetőek a természetes PM hozzájárulások [44].
- 2) Szóródási modelleken alapuló módszerek, melyek az aeroszol-emisszióját, képződését, transzportját és kiülepedését szimulálják [45, 46]. Ezek a modellek részletes emissziós adatokat igényelnek, amelyek nem mindig állnak rendelkezésre, és korlátozza őket az adatok pontossága. A módszer előnye, hogy olyan forгатókönyvek készíthetők, amelyek képesek megbecsülni az emisszió csökkentési stratégiák hatását az antropogén részecskéknek koncentrációi által.
- 3) A receptor területek kémiai adatainak statisztikai értékelésén alapuló módszerek (receptormodellek - RM). A receptormodellek alapvető elve, hogy feltételezi a tömeg és kémiai összetétel megmaradását és a tömegegyensúly analízis segítségével megvalósítják a források azonosítását, valamint eloszlásukat is [47].

A receptormodellek a receptorterületek helyi levegőminőségére koncentrálnak. Ezzel szemben a forrás-orientált diszperziós modellek a forrás és a receptor között lejátszódó folyamatokra (transzport, hígulás, ögedés, stb) helyezik a hangsúlyt.

2.1.6.1. Receptormodellek

A receptormodellek a légköri aeroszol források meghatározására leginkább alkalmazott SA modellek. Azon a feltételezésen alapulnak, hogy érvényes a tömegmegmaradás a kibocsátó forrás és a vizsgálati hely között. Így a tömegegyensúly analízis alkalmazható a légköri szennyező anyagok forrásainak azonosítására [48]. A receptormodellekre az alábbi tulajdonságok a jellemzőek:

- A receptor területen mért koncentrációk alkalmazása.
- A kémiai tömegmegmaradás elvének betartása.
- Alapjukat a multilineáris egyenletek megoldása adja.
- Első körben nem veszik figyelembe a fizikai és kémiai folyamatokat.
- Nincs szükség emissziós kataszterekre; csak néhány speciális RM-hez szükséges forrásprofilok ismerete.
- Nincs szükség komplex meteorológia és kémiai folyamatok modellezésére.
- Nem igényel nagy számítási kapacitást.
- Főként aeroszol forrásainak meghatározására alkalmazzák, ritkábban szénhidrogének és szerves gázok forrásaira.
- Városi és regionális szinten is alkalmazható.

Az receptormodellek a következő tömegmegmaradási egyenlet megoldásával azonosítják a forrásokat

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} * f_{kj} + e_{ij} \quad 2.1.6.1.1.$$

ahol x_{ij} az i -edik mintában a j -edik elem mért koncentrációja, p a faktorok száma, g_{ik} az i -edik forrás járuléka a k -edik minta összkoncentrációjához, f_{kj} a k -edik elem j -edik forrásból származó koncentrációja, e_{ij} pedig a maradvány (azaz a mért és az illesztett érték közötti különbség).

A receptromodellek nagy adatbázisokból dolgoznak, amely nagyszámú minta sok kémiai összetevőjét (pl. elemkoncentrációkat) tartalmazza. Minél nagyobb az adatmátrix, annál nagyobb az esélye annak hogy a modell felismer jól elkülönülő faktorokat, amelyek forrásként azonosíthatók.

Amennyiben a források száma és jellege (profilok / ujjlenyomatok) a vizsgált területen ismertek (f_{kj}), akkor az egyetlen ismeretlen a 2.1.6.1.1. egyenletben a források járuléka az egyes mintákhoz (g_{ik}). A tömegmegmaradás-egyenlet ilyen módon történő megoldását először Winchester és Nifong [49], valamint Miller és munkatársai javasolták [50]. A problémát tipikusan egy effektív-variancia legkisebb négyzetek megközelítésével oldották meg, amelyet általában kémiai tömeg-egyensúly (CMB) modellnek hívnak [51, 52]. Azóta számos modellt és módszertant fejlesztettek és továbbra is fejlesztenek ki.

Karagulian és társai által készített tanulmány szerint, amely a részecskék forrásainak meghatározása tekintetében a receptromodellek felhasználásáról összegzett felmérést Európában 2001 és 2010 között, 79 tanulmány és 243 beszámoló felhasználásával [53], kimutatta, hogy a témáról szóló tudományos publikációk száma növekedést mutatott az elmúlt évtizedben, és egyre több modell áll rendelkezésre. A vizsgálatok számának megugrása egybeesik a PM_{10} -re vonatkozó határérték (1999/30/EK) és a $PM_{2,5}$ -re vonatkozó célérték hatálybalépésével. A tanulmányok kb. 60% -át városi háttérterületen, 16% -át forrás-orientált helyszíneken (elsősorban egyetlen forrás által érintett helyszín), 15% -át vidéki háttérterületeken végezték el. A tanulmányok többségében pozitív mátrix faktorizációs és kémiai tömeg-egyensúly modelleket használtak a 2001-2010 közötti időszakban. A legtöbb tanulmányt Spanyolországban, Olaszországban és az Egyesült Királyságban végezték.

Belis és társai a 2012-ig publikált forrás meghatározásával foglalkozó tanulmányok eredményeinek részletes elemzését hajtották végre [54]. Az összes SA-eredmény összehasonlítása és a hasznos következtetések levonása érdekében a forrásokat hat fő kategóriába sorolták, amelyek lefedik az egyes vizsgálatokban leggyakrabban megfigyelt forrásokat. Ezek a források: a tengeri / közúti só, kéreg / ásványi por, másodlagos szerves aeroszol (SIA), közlekedés, pontforrások és a biomassza

égetése. Ezen túlmenően kimutatták, hogy számos új EU-tagállam területén a szén (vagy szénpótló anyagok) égetésével történő lakossági fűtés a PM szennyezés egyik fő forrása [55].

Az receptormodellek fő típusait a 2.1.6.1.1. táblázat mutatja be. A leggyakoribb receptormodellek részletesebb leírása és megvitatása a következő tanulmányokban található meg [39, 54, 56, 57].

2.1.6.1.1. táblázat. A receptormodellek típusa [54].

Típus	Példa
Feltáró módszerek	Dúsítási tényező, nyomjelző módszer, járulékos megközelítés
Kémiai tömeg-egyensúly	EPA CMB 8.2
Eigen-vektor alapú modellek	PCA, UNMIX
Faktor analízis	FA, APCFA
Pozitív mátrix faktorizáció	PMF2, EPA PMF v3, EPA PMF v5
Hibrid pályán alapuló modellek	CPF, PSCF
Hibrid kibővített modellek	A PMF használata ME-2-vel korlátozásokkal, COPREM

Jelmagyarázat: CMB (kémiai tömegegyensúly); PCA (főkomponens-analízis); UNMIX (többváltozós faktoranalízisre épülő modell); FA (faktoranalízis); APCFA (abszolút főkomponens faktoranalízis); PMF (pozitív mátrix faktorizáció); ME (multilineáris motor); CPF (feltételes valószínűségfüggvény); PSCF (potenciális forrás hozzájárulási függvény); COPREM (korlátozott fizikai receptormodell).

CMB modell feltételezi az összes releváns forrás összetételének (forrásprofil) ismeretét. Abban az esetben, ha a forrásprofil változása minimális a kibocsátás helye és a receptor terület között, akkor a CMB tekinthető az ideális receptormodellnek. Ezek a követelmények azonban szinte soha nem teljesülnek teljes mértékben, ezért a tiszta CMB megközelítések gyakran problémásak. A CMB egyik fontos jellemzője, hogy a másodlagos aeroszolt nem a kibocsátási forrás profiljának alkotóelemeként, hanem egyedi kémiai vegyületekként kell feltüntetni.

A főkomponens / faktor elemzés (pl. PCA, PMF, UNMIX) megpróbálja a forrásokat csak a receptor helyén történő megfigyelések alapján felosztani. Ezek gyakran használt eszközök, mivel az ilyen típusú elemzések elvégzéséhez szükséges szoftver széles körben elérhető, és nem szükséges a források és a forrásprofilok részletes előzetes ismerete. A PMF modellt illetően az egyik fő különbség a többi modellhez képest, hogy figyelembe veszi a változók bizonytalanságait. A PMF a hibák becslését használja az adatokban, lehetővé téve a hiányzó adatok és a kiugró értékek súlyozását [58].

A CMB és a FA előnyeinek kombinálása és hátrányainak csökkentése érdekében hibrid modelleket fejlesztettek ki (pl. COPREM), amely a megoldások bizonyos irányítását kínálja a paraméterek „rögzítésével” vagy „felszabadításával” [59].

2.1.6.2. Pozitív Mátirx Faktorizáció

A légköri aeroszol lehetséges forrásainak meghatározására az EPA (Environmental Protection Agency, US) által kifejlesztett pozitív mátrix faktorizációs (PMF) receptormodell továbbfejlesztett 5.0-ás verzióját használtam [60]. A PMF-modell célja, ugyanúgy mint a többi többváltozós receptormodelleké, a faktorok számának (p), a forrásprofiloknak (f) és az egyes faktorok az adott minta tömegéhez való hozzájárulásának (g) meghatározása (lásd 2.1.6.1.1. egyenlet). A minták kémiai összetétele gondosan megválasztott fizikai és/vagy kémiai módszerekkel határozható meg. A mért adatokból olyan adatbázis hozható létre, mely tartalmazza az egyes forrásokra jellemző nyomjelző összetevőket (forrás „ujjlenyomata”), melyek segítségével meghatározhatóak a források és azok járuléki matematikai eljárások segítségével.

A PMF egy olyan többváltozós faktoranalízis, mely egy kizárólag pozitív elemű mátrixot, két (szintén pozitív elemű mátrix) szorzataként állít elő. A kiindulási mátrix a mérések adatait (egy $i * j$ dimenziós X adatmátrix, amelyben i a minták száma, j pedig a mért elemi/kémiai összetevők), míg a számított mátrixok a faktorok profiljait és az egyes faktorokban lévő koncentrációkat tartalmazzák, így lehetővé válik a források azonosítása [61, 62]. Ezen közelítés segítségével a negatív forrás hozzájárulásokat automatikusan kizárhatjuk.

A 2.1.6.2.1.-es egyenlet megoldása globális minimumkereséssel történik, a mért érték súlyozott hibájának beszámításával,

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (2.1.6.2.1.)$$

ahol u_{ij} a mért érték hibája és Q a célfüggvény. A modell a hibák többre-többre kezelésére nyújt lehetőséget, mely során megadható a mérés konkrét hibája, továbbá lehetőség van a detektálási határ figyelembevételére is.

2.1.7. Mintavételi és analitikai eljárások

Légköri aeroszol minták vételére számos módszer alkalmazható. Az, hogy melyiket választjuk, nagymértékben függ hogy az aeroszol mely tulajdonságát akarjuk vizsgálni (pl. méret, típus, összetétel) [63]. A leggyakoribb mintavételi technika szűrésen alapul. A tanulmányok 43% -ban a nagy térfogatáramú (30 m³/h) mintavevő szerepel 24 órás standard mintavételi idővel. Ez a legáltalánosabban használt mintavételi időtartam annak érdekében, hogy a napi határérték és a részecske koncentráció összehasonlítható legyen. 2006-2007 között azonban előtérbe kerültek a 24 órás kis térfogatáramú mintavevő készülékek és a publikációkban fellelhető kutatások 31%-ban ezt a mintavevőt alkalmazták, míg a nagy térfogatáramú mintavételi módszer használata 13%-ra csökkent. Ugyanebben az időszakban új mintavételi eszközök és módszerek tűntek fel (pl. streaker, részecskeszámláló, méret szerinti eloszlás), melyek használatáról a közlemények 50%-a számol be.

Az alkalmazott analitikai technikák tekintetében az ionkromatográfia (IC) a legáltalánosabban elterjedt módszer az ionok meghatározására, amellyel a tanulmányok 22%-a foglalkozik. A fő és nyomelemek meghatározására alkalmas egyéb analitikai technikák (pl. ICP-AES: induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria, ICP-MS: induktív csatolású plazma tömegspektrometria, PIXE: részecske indukált röntgenemissziós spektrometria, XRF: röntgenfluoreszcencia), a közlemények 9-12%-ban jelentek meg [64]. A szerves (OC) és az elemi (EC) szén megkülönböztetését csak a vizsgálatok 5% -ban hajtották végre. Az OC / EC elemzések alacsony százalékos aránya, a szerves aeroszol megkülönböztetésének nehézségeire vezethető vissza. Újszerű alkalmazásként elengedhetetlen kiemelni az aeroszol minták radiokarbon - C14 meghatározását tömegspektrometria (AMS) módszerrel. Ez a módszer lehetővé teszi az elsődleges és a másodlagos szerves frakciók, valamint a fosszilis és a nem fosszilis szén megkülönböztetését.

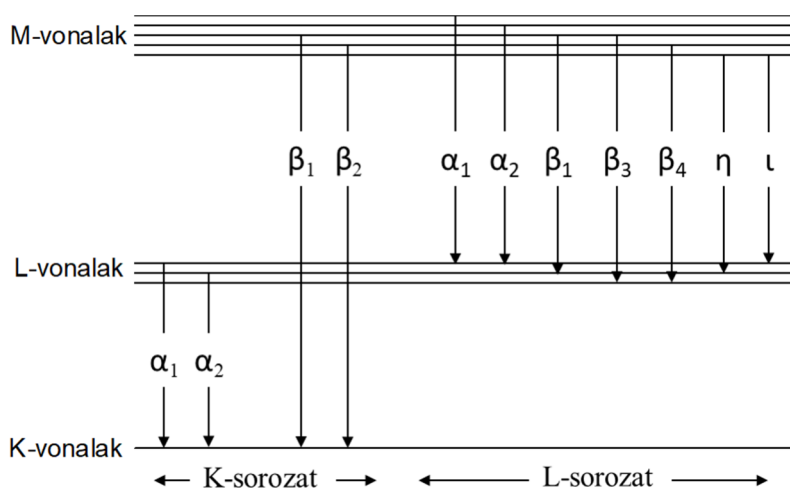
2.2. PIXE módszer

Légköri aeroszol minták elemanalitikai elemzésére a töltött részecskékkel keltett röntgenemissziós (PIXE) módszert alkalmaztam. A röntgensugárzás 1895-ben történő felfedezése után hamar ismertté vált a röntgensugárzás energiája és a sugárzást kibocsátó anyag (elem) atomszerkezete közötti szoros kapcsolat, azonban a megfelelő röntgenspektrométerek hiánya miatt még több évtizednek kellett eltelnie, hogy a módszert rutinszerűen lehessen alkalmazni az analitikában. Az 50-es években megjelenő töltött részecskegyorsítók lehetővé tették a töltött részecskékkel (pl. H^+ , He^{2+}) keltett röntgenemissziós vizsgálatokat, majd a 60-as években megjelenő lítium-driftelt szilícium (Si(Li)) detektornak köszönhetően a röntgenspektroszkópia ugrásszerűen fejlődésnek indult. 1970-ben Johansson és munkatársai bemutattak egy hatékony, érzékeny, multielemes nyomelem analitikai módszert, mely röntgensugárzás keltésén és a Si(Li) detektorral való röntgendetektálás kombinációján alapul [65]. Ez a módszer a PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*, részecske indukált röntgenemisszió). A PIXE módszert számos területen alkalmazzák. Levegő-szennyezettségi vizsgálatoknál, a környezetben, az emberi és állati szervezetben előforduló toxikus és nem toxikus elemeknek a kimutatására, valamint régészeti tárgyak elemösszetételnek a meghatározására is alkalmas. A világ számos PIXE laboratóriuma közül az egyik az Atommagkutató Intézet Ionnyaláb-fizikai Laboratóriumában működik.

A PIXE egy röntgen-spektroszkópiai módszer, mely során az analizálandó mintát részecske gyorsítóban előállított töltött részecskenyalábbal sugározzák be. A besugárzás során a töltött részecske a minta valamely atomját ionizálja, annak egy belső héjáról kiüt egy elektront, így ennek helyén lyuk keletkezik. Az elektron kiütése során az atom egy magasabb energiaszintre kerül, gerjesztett állapot alakul ki. Alapállapotba történő visszatérés során a lyuk egy magasabb energiájú héjról származó elektronnal töltődik be. A gerjesztett állapotból az atom kétféle módon kerülhet vissza alapállapotba. Az egyik, amikor a vizsgált atomra jellemző karakterisztikus röntgensugárzás, röntgenfoton (amelynek energiája megegyezik a gerjesztett és alapállapot közti energiakülönbséggel) emittálódik (*Moseley-törvény*), illetve ha az energia átadódik egy külső héj

elektronjának és ez az elektron távozik. Az utóbbi folyamatot Auger-átmenetnek, a távozó elektront Auger-elektronnak hívják.

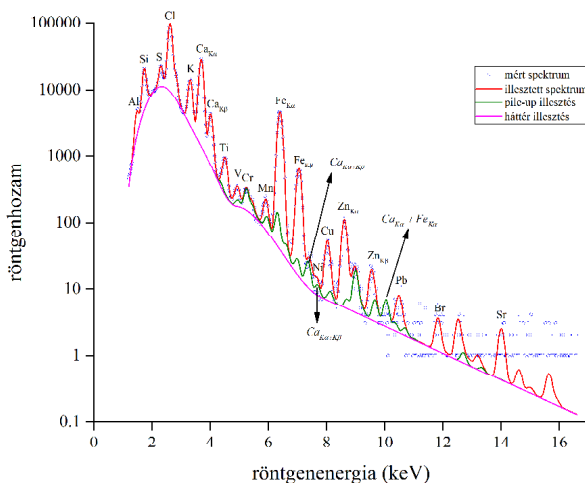
Egy atomon belül több energianívót különböztetünk meg, így az ionizáció egyszerre több héjon is bekövetkezhet. Ezért egyetlen elemből álló minta esetében egyszerre több, eltérő energiájú röntgensugár keletkezik. Attól függően, hogy az elektron melyik héjról távozik, illetve melyik magasabb energiájú héjon lévő elektronnal töltődik fel az üres hely, beszélhetünk $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, $M\alpha$ röntgenvonalakról (2.2.1. ábra).



2.2.1. ábra. Főbb röntgenátmenetek [66].

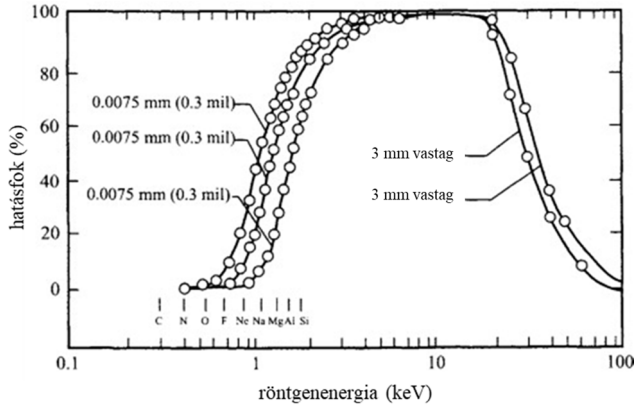
A röntgensugárzás energiája és a kibocsátó elem rendszáma között egyértelmű kapcsolat áll fenn, így a karakterisztikus röntgensugárzás energiájának a mérésével egyértelműen azonosíthatók a mintát alkotó elemek. A karakterisztikus röntgenvonalak detektálására a leggyakrabban lítium-driftelt – Si(Li), újabban pedig szilikon driftelt (SDD) félvezető detektorokat alkalmaznak. A mintából kilépő röntgenfoton a detektor anyagát alkotó szilícium atomok ionizációjával a detektor érzékeny részében elektron-lyuk párokat kelt. A detektorra adott néhány száz voltos feszültség ezeket az elektron-lyuk párokat összegyűjti. A töltésáram feszültség impulzussá majd digitális jellé való alakítása után egy sokcsatornás analízátor megfelelő csatornájába kerülve, beütésként jelenik

meg. A Si(Li) detektor energia feloldása az 5,9 keV energiájú csúcs (Mn K_{α} vonala) félérték-szélességénél van meghatározva, ez általában jobb, mint 140 eV, ami kiválóan alkalmas az egymást követő K-vonalak elkülönítésére. Egy tipikus PIXE spektrum a 2.2.2. ábrán látható módon épül fel.



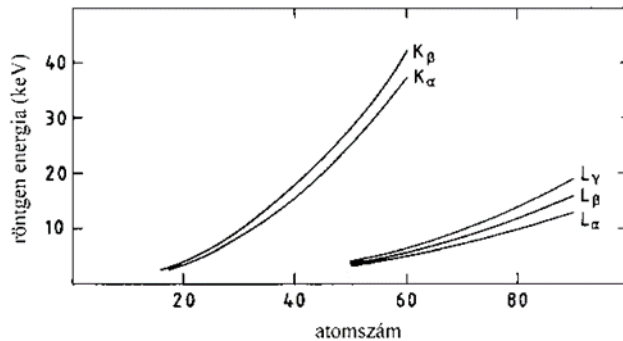
2.2.2. ábra. Durva módusú légmentes aeroszol minta PIXE spektruma (PIXEKLK programmal illesztve).

A Si(Li) félvezető detektor hatásfoka energiafüggő. Kisebb energiákon (0-3 keV) a hatásfok csökkenését a detektorablakban történő abszorpciós veszteség okozza. Nagyobb energiákon (>20 keV) a hatásfok csökkenés oka az, hogy a röntgenfoton kölcsönhatás nélkül (energia átadás nélkül) halad át a detektor aktív rétegén [67]. A 2.2.3. ábrán Si(Li) félvezető detektor energiafüggése látható különböző vastagságú Be ablak és detektor méret esetében.



2.2.3. ábra. Si(Li) félvezető detektor hatásfoka (%) a röntgenenergia (keV) függvényében különböző vastagságú Be ablak és detektor méret esetében [68].

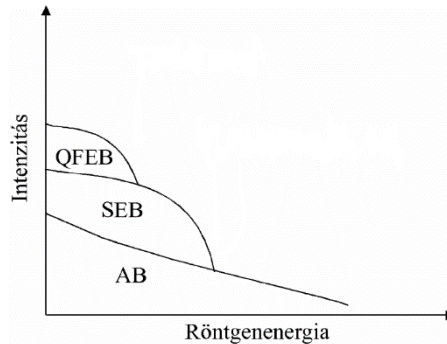
A könnyű és közepesen nehéz elemek esetében ($Z < 47$) a K-röntgenvonalak, míg a nehéz elemek esetében ($Z > 47$) az L-röntgenvonalak használatosak az elemvizeléskor (2.2.4. ábra).



2.2.4. ábra. Karakterisztikus röntgenenergiák a rendszám függvényében [66].

A 2.2.2. ábrán jól látható hogy a karakterisztikus röntgensugár a mintában lejátszódó belső gerjesztési folyamatok eredményeként létrejövő folytonos háttérre ülnek. A 2.2.5. ábrán a folytonos háttér összetevőinek sematikus ábrázolása látható. A QFEB (quasi-free electron bremsstrahlung) a kvázi szabad elektronok fékezési sugárzása, a SEB (secunder electron bremsstrahlung) a szekunder elektronok fékezési

sugárzása, míg az AB (atomic bremsstrahlung) atomi fékezési sugárzás. Az általunk is használt 1-4 MeV-es protonenergia tartományban a lényeges háttér komponensek a SEB és AB. A QFEB 10 MeV körüli protonenergiánál válik jelentőssé.

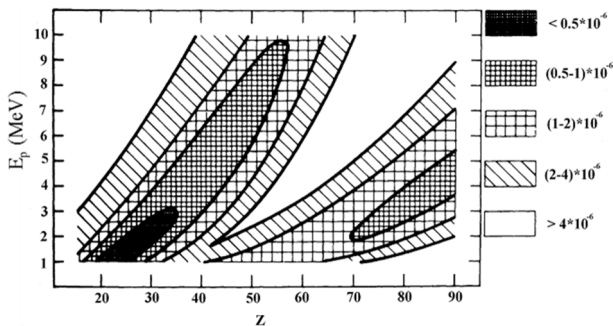


2.2.5. ábra. A folytonos háttért alkotók sematikus ábrázolása[68].

A spektrum nagy energiájú részén még további háttérkomponensek adnak járulékot: a proton fékezési sugárzása és a magreakcióból származó γ -sugárzás Compton-szórása. A folytonos háttér összetételnek ismerete elengedhetetlen a spektrumok értelmezéséhez, kiértékeléséhez. Az egyes elemekre vonatkozó kimutathatósági határ a következő összefüggéssel határozható meg:

$$N_Z^l \geq 3\sqrt{N_h} \quad (2.2.1.)$$

ahol N_Z^l a csúcsban lévő impulzusok száma, N_h pedig a csúcs alatti háttérimpulzusok száma [69]. Ahhoz hogy egy csúcsot karakterisztikus röntgensúcsnak lehessen tekinteni, a csúcsnak 3-szor nagyobbak kell lennie a háttér fluktuációjánál. Így a minimálisan detektálható koncentráció a rendszám függvényében adható meg adott protonenergia alapján. A detektálhatósági határ kifejezhető abszolút módon tömegben (μg), illetve relatív módon koncentrációban (ppm – 10^{-6} g/g).



2.2.6. ábra. Minimálisan detektálható koncentrációk g/g-ban a rendszám (Z) és a proton energia (E_p) függvényében egy vékony szerves minta esetében [66].

A 2.2.6. ábrán egy vékony szerves minta detektálási határérték koncentrációi vannak ábrázolva a protonenergia és a rendszám függvényében [66]. A többi paramétról (nyalábáram, mérési idő, detektor hatásfoka) feltételezzük, hogy megegyeznek a rutinszerű vizsgálatok során használt értékekkel. Az ábrán látható, hogy a PIXE módszer a $20 < Z < 35$ és a $75 < Z < 85$ rendszámtartományban a legérzékenyebb. Az optimális érzékenység kisenergiájú (2–4 MeV) protonbombázás esetén érhető el, ami azt jelenti, hogy a kisenergiájú gyorsítók a legmegfelelőbbek a PIXE módszer alkalmazásához. A módszer relatív érzékenysége 10^{-6} - 10^{-7} g/g, a minimálisan detektálható anyagmennyiség 10^{-9} - 10^{-12} g, a minta jellegétől, vastagságától és a nyalábmérettől függően. A meghatározás bizonytalansága 5-10%. A protonnyaláb fókuszálásával növelhetjük a PIXE módszer térbeli érzékenységét mikronos méretűvé, ekkor mikro-PIXE technikáról beszélünk. A néhány mikrométeres térbeli feloldás során az abszolút detektálási határ eléri a 10^{-15} - 10^{-16} g-ot is.

2.2.1. HR-PIXE módszer

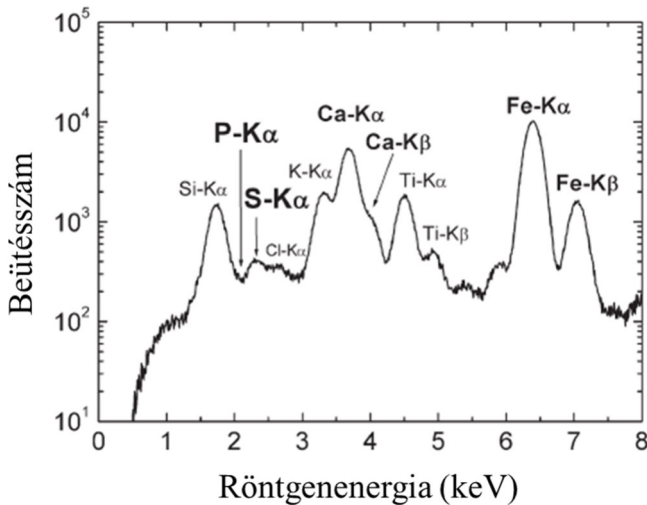
A röntgen-spektroszkópiai technikák alapvető célja, hogy nagy érzékenységgel detektálják a minta elemösszetételét (beleértve a nyomelemeket is) és meghatározzák a vizsgált minta mennyiségi összetételét (pl. XRF, PIXE). A minta elemösszetételének azonosításához a kibocsátott sugárzás energia analízisére van szükség. Az analízishez olyan nagy energiafelbontás szükséges, hogy a minta különböző elemeinek jellemző spektrális hozzájárulása elkülönüljön. Ilyen energiafelbontást különböző energia-diszperzív röntgendetektorokkal lehet elérni (2.2. fejezet). A PIXE, SEM-EDS és az XRF technikák alkalmasak ugyan elemi koncentrációk nagy pontosságú meghatározására, de nem érzékenyek a röntgenkibocsátó atom kémiai környezetére, következésképpen segítségükkel a mintában lévő elemek kémiai összetételét csak közvetett módon lehet meghatározni.

Az elemek kémiai összetételének meghatározására a leggyakrabban alkalmazott röntgen-spektroszkópiai módszerek a röntgenabszorpciós spektroszkópia (XAS) valamint a röntgenemissziós spektroszkópia (XES) [70, 71]. Hasonlóan az abszorpciós spektrumhoz az emissziós spektrumra is hatással van az adott elem kémiai környezete és így módosíthatja az adott elem röntgenemissziós spektrumának különböző jellemzőit. A kémiai környezet hatása általában a vonalak energia eltolódásában, a szatellit vonalak kialakulásában, valamint a kibocsátott vonal szélességének és a relatív intenzitásának változásában jelentkezik [72-75]. Míg a XAS spektroszkópiához elsősorban szinkrotronokban előállított röntgensugárzásra van szükség, addig nagy-feloldású röntgenemissziós spektrometria kisebb laboratóriumokban is megvalósítható, ha egy hullámhossz-diszperzív röntgenspektrométert kombinálnak pl. PIXE technikával. Amennyiben a röntgenemissziós spektrométer energiafelbontása elegendően nagy, az elem kémia állapotának mennyiségi elemzése megvalósítható [72].

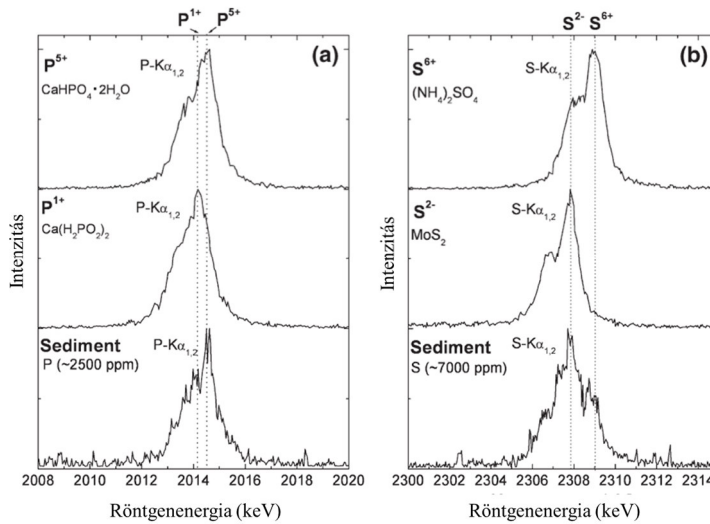
Egy PIXE technikával kombinált hullámhossz-diszperzív röntgenspektrométer esetében a röntgensugarakat a hullámhosszuk szerint detektálják, kihasználva a kristálysík Bragg-diffrakcióját [76]. Egy ilyen spektrométer energiafelbontása két-három nagyságrenddel meghaladhatja az energia-diszperzív detektor energiafelbontását [77].

A konfiguráció, alapja egy egyszerű síkkristályos WDX spektrométer, melynél az energiafelbontást a proton nyaláb mérete és a minta-kristály-detektor távolsága határozza meg. Annak érdekében, hogy a 10^3 nagyságrendű (E/DE) felbontóképesség elérhető legyen, a protonnyaláb méretének a csökkentése, illetve 1 m-es kristály távolság biztosítása szükséges ami azonban kis hatékonyságot eredményez. Ez egyúttal a WDX rendszer fő hátrányát eredményezi. A probléma megoldását a hatásfok növelése jelenti. Ez utóbbit helyzetérzékeny röntgendetektor használatával lehet megoldani, amely képes a röntgensugarak egyidejű detektálására bizonyos sáv szélesség felett.

Tada és munkatársai üledékmintában található foszfor és kén kémiai formáját vizsgálták hullámhossz-diszperzív PIXE módszer segítségével [78]. A 2.2.1.1. ábrán az üledékminta energia-diszperzív röntgenspektruma látható. Az ábrán megfigyelhető, hogy a S K_{α} röntgensúcsnak kicsi a hozama, másrészt a P K_{α} csúcs nem látható a nagy háttér miatt. Továbbá látható, hogy a spektrum magában foglalja a mintában lévő fő elemek által kibocsátott K_{α} röntgenvonalakat is.



2.2.1.1. ábra. Üledékminta energia-diszperzív röntgenspektruma [78].



2.2.1.2. ábra. Üledékmintában található P és S elemek hullámhossz-diszperzív röntgenspektruma [78].

A 2.2.1.2. ábrán az üledékmintában található foszfor és kén hullámhossz-diszperzív PIXE spektruma látható. A foszfor esetében (2.2.1.2. (a) ábra) az üledékminta röntgenspektruma összehasonlításra került foszfort tartalmazó referencia minták ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$) röntgenspektrumaival. Az ábráról leolvasható, hogy annak ellenére, hogy az üledékben a foszfor koncentrációja lényegesen alacsonyabb volt, mint a referencia mintákban, a P $\text{K}_{\alpha 1,2}$ csúcs egyértelműen megfigyelhető volt az üledék spektrumában. Összehasonlítva az üledék P $\text{K}_{\alpha 1,2}$ röntgenspektrumának alakját és energiáját a referencia mintákéval, ezek közel azonosak. Az üledékben lévő foszfor kémiai formájának megállapítása céljából a P $\text{K}_{\alpha 1,2}$ csúcsot két Lorentz-függvény összegével illesztették meg. Az üledék P $\text{K}_{\alpha 1}$ csúcsának energiája 2014,40 eV volt, ami pontosan megegyezett a $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ referencia vegyületben lévő foszfor energiájával, amelyben a foszfor +5 oxidációs állapotban van. Ebből következik, hogy az üledékben lévő foszfor legtöbb része +5 oxidációs állapotban, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formájában volt jelen.

A 2.2.1.2. (b) ábrán S $K_{\alpha 1,2}$ hullámhossz-diszperzív röntgenspektrumai láthatóak. A kén esetében is az üledékminta röntgenspektrumait összehasonlították kenet tartalmazó referencia vegyületek $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{MoS}_2]$ röntgenspektrumaival. Az ábrán látható hogy az üledék spektrumában legalább két S $K_{\alpha 1,2}$ csúcsot lehet megkülönböztetni, ami azt mutatja, hogy a kén különböző kémiai formában fordult elő. Bár az üledékminta energia-diszperzív röntgenspektrumában (2.2.1.1. ábra) ezt a két csúcsot nem lehet megkülönböztetni a hullámhossz-diszperzív röntgenspektrumban (2.2.1.2. (b) ábra) a két csúcs egyértelműen elkülönül. Ezenkívül megállapítható hogy az egyes csúcsok energiája közel azonos a két referencia vegyületben lévő kén csúcsok energiáival. Ebből következik, hogy az üledékben a kén ebben a két formában volt jelent.

3. Anyag és módszertan

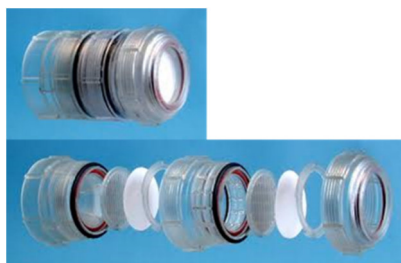
3.1. A légköri aeroszol mintavétele

Széles körben alkalmazott mintavételi technika a szűrés, melynek során pontosan mért térfogatú levegőt szivattyúzunk át egy szűrőberendezésen, ami egy vékony aeroszol réteget eredményez a minta felületén. A szűrőberendezés kiválasztásánál alapkövetelmény, hogy működés közben ne eredményezzen újabb szennyeződést, illetve helyi levegőáramlások keltésével ne zavarja a reprezentatív mintavételt. A mintagyűjtés során alkalmazott mintavevők kiválasztását több tényező is befolyásolja: ilyen a kutatás célja, a mérendő komponensek fajtája, az alkalmazott analitikai módszerek. Azt is meg kell említenünk, hogy sok esetben a mintavevő ára sem elhanyagolható tényező.

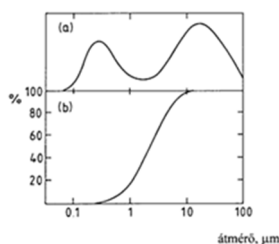
Alapvetően kétféle típusú szűrőt használnak. Az egyik típus a szálas szerkezetű üveg, kvarc vagy cellulóz anyagú, melyeknél a szűrő térfogatában rakódnak le a részecskék, mélységi szűrést eredményezve. A szálas szűrők előnye, hogy erős anyagúak, nem nedvesednek és nagy a gyűjtési határfokuk. Hátrányuk a szűrő anyagában, nagy koncentrációban jelen levő nyomelemek, amelyek mennyisége ráadásul szűrőnként változik, így elsősorban az aeroszol tömegének meghatározására alkalmazzák. A másik típus a membránszűrő, melyet vékony polimer fólián (teflon, polikarbonát) nyomtechnikával maratott viszonylag egyforma méretű lyukak sorozata alkot. Erre a szűrőre gyűjtött részecskék egy vékony felületi réteget alkotnak. A membránszűrőket leggyakrabban mikroszkópos és elemanalitikai vizsgálatokhoz használják. A kutatásaim során Nuclepore típusú polikarbonát alapanyagú membránszűrőket használtam, melyek számos előnnyel rendelkeznek: nincs zavaró háttérük, egyenletes lyukátmérő és nagy porozitás jellemzi őket. A szűrők pórusátmérője 0,003 μm és 8 μm között változik.

A mintavevők kiválasztásának egyik alapvető elve a környezetellenőrzési és egészségügyi szempontból fontos finom és durva méretfrakciójú aeroszol részecskéknek a szétválasztása. Emiatt vizsgálataim során két, erre a célra kiválóan alkalmazható mintavételi eszközt használtam. Az egyik eszköz egy Gent típusú soros szűrőegység

[79], amely egy elő-impaktort és egy NILU-típusú⁶ kétfokozatú mintavevő fejet tartalmaz (3.1.1 ábra). A mintavevő fejben két 47 mm átmérőjű polikarbonát szűrő van elhelyezve egymás után. Az első egy 8 μm pórusátmérőjű szűrő, melynek részecskebefogási hatásfok függvénye a 3.1.2. (b) ábrán látható. A szűrő 50%-os szűrési hatásfoka a részecskeméret-eloszlás görbe (3.1.2. (a) ábra) minimumánál, 2,5 μm -nél van, ami azt eredményezi, hogy a 2,5 μm -nél nagyobb aerodinamikai átmérővel rendelkező részecskék tapadnak meg rajta. Ezeket durva frakciós részecskéknek nevezzük. A 2,5 μm -nél kisebb aerodinamikai részecskéket csaknem teljesen átereszt, amelyeket egy másik, 0,4 μm pórusátmérőjű Nuclepore szűrővel közel 100 %-os hatásfokkal lehet összegyűjteni [79]. Ezeket nevezzük finom frakciós részecskéknek. A szűrők előtt elhelyezett elő-impaktornak az a szerepe, hogy a 10 μm -nél nagyobb átmérőjű aeroszol részecskéket leválassza, amelyet 50%-os hatásfokkal végez el.



3.1.1. ábra. NILU kétfokozatú mintavevő



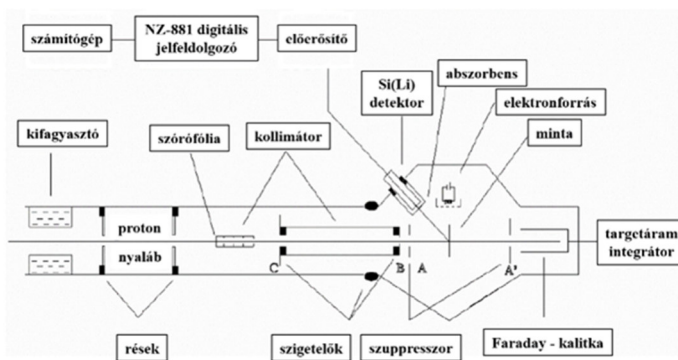
3.1.2. ábra. Légköri aeroszol tömegeloszlása részecskeméret függvényében (a), és a 8 μm pórusátmérőjű Nuclepore szűrő befogási hatásfok függvénye (b).

⁶ NILU-típusú mintavevő fej: a „Norwegian Institute for Air Research” gyártmánya.

3.2. Az alkalmazott PIXE mérőrendszer

Az Atommagkutató Intézet Ionnyaláb-alkalmazások Laboratóriumában 3 különböző PIXE mérőrendszer van telepítve az ott található 5 MV-os Van de Graaff-típusú elektrosztatikus részecskegyorsító nyalábcatornáira. A makro-, és a mikro-vákuumkamrás PIXE rendszer, illetőleg a levegőre kihozott mikronyalábos rendszer [80-82]. A kutatásom során a légköri aeroszol minták elemvizsgálására a gyorsító bal 45° nyalábcatornáján található makro-PIXE mérőkamrában került sor.

A makro-PIXE mérőrendszert az 1980-as években fejlesztették ki Borbélyné Dr. Kiss Ildikó vezetésével [81].



3.2.1. ábra. Az Atomki makro-PIXE mérőrendszerének sematikus rajza [81].

A Van de Graaff-gyorsítóból kilépő 2,038 MeV energiájú protonnyaláb először egy réspáron, majd egy 0,51 μm vastag nikkel szórófólián, végül egy cserélhető blendés kollimátor-rendszeren halad át. Így érhető el a megfelelő nyalábméret és a teljes nyalábkeresztmetszet feletti egyenletes intenzitás eloszlás. A bombázó protonnyaláb intenzitását a beütésszám függvényében változtatjuk. A protonintenzitás pontos mérésének érdekében a mérőkamrát szigeteléssel látták el, így az egész mérőkamra Faraday-kalitkának tekinthető. A pontos áramméréshez a nyaláb vezetésére és formálására egyaránt szolgáló kollimátor rendszer megfelelő blendéire pozitív, illetve negatív feszültséget adunk. Ezzel megakadályozható a szórt protonoknak a rendszerbe való bejutása, valamint a protonokkal való ütközések következtében a kollimátorban

vagy a kamrában keletkező szekunder elektronoknak a kiszökése. Az árammérés „jóságának” az ellenőrzése egy vastag réz lemezen végzett röntgenintenzitás méréssel történik. A kollimátor blendék alakja a mintától függően kör vagy téglalap, az anyaga pedig tantál az alacsonyabb gamma-háttér elérésének érdekében.

A kamrába belépő nyalábhoz képes a mintatartó 90°-os, a Si(Li) röntgendetektor 135°-os szögben helyezkedik el. A minta és a detektor közé különböző abszorbens fóliák helyezhetőek el. A röntgensugárzás detektálására egy 30 mm² aktív felületű Canberra típusú Super Si(Li) detektort használunk, amely ablaka 25 μm vastag Be [83]. A detektor feloldása a Mn K_α 5,895 keV-os röntgenvonalára vonatkoztatva 150 eV [84]. A detektor előtt egy 24 μm vastag Mylar-fólia található, ami megakadályozza a mintáról szóródó protonok detektorba való bejutását, ezáltal csökken a holtidő és a detektor sem károsodik a mérés során. A fóliában és a detektor ablakában a kis energiájú röntgenvonalak elnyelődnek, így az alumíniumnál kisebb rendszámú elemek nem detektálhatóak. A szigetelő tulajdonságú minták az ionnyalábbal való bombázása során feltöltődnek a vákuumban. A feltöltődést követő kisülésben elektronok keletkeznek, melyeknek háttérnövelő hatásuk van. A feltöltődés és a háttérnövekedés a kamrában elhelyezett elektronforrással akadályozható meg. A detektor jelei az előerősítőből digitális jelfeldolgozóba, majd egy sokcsatornás analizátorba kerülnek. Végül a keletkezett röntgenspektrumok számítógépes megjelenítése egy analízáló program segítségével történik. A makro-PIXE mérések során a mintákat 2 MeV-es protonnyalábbal bombáztuk, a nyalábáram áramerőssége pedig ~ 30-50 nA volt. A mérési idő a nyalábáramtól függően 15-30 perc volt, ami alatt 30-40 μC össztöltés gyűlt össze.

3.2.1. Koncentráció meghatározás PIXE röntgenspektrumok kiértékelésével

A PIXE módszerrel kapott röntgenspektrumok kiértékelésénél a fő cél a vizsgált elemek relatív és abszolút koncentrációinak a meghatározása. A mennyiségi analízis során a spektrumban látható K, L és M röntgensúcsok alatti terület és a mintában lévő elemek mennyisége közötti kapcsolatot, minőségi analízis során pedig a keletkezett karakterisztikus röntgenfotonok energiája és a minta elemeinek rendszáma közötti egyértelmű összefüggést használjuk ki. A röntgenspektrumok kiértékelése szoftveres úton történik. Számos PIXE röntgenspektrum kiértékelő program létezik, úgy mint: PIXAN [85], GUPIX [86], GEOPIXE [87], PIXEKL-TPI [88].

A röntgenspektrumok kiértékeléséhez a Dr. Szabó Gyula által 1993-ban kifejlesztett PIXEKL program legfrissebb, 9.0 verzióját használtam [89],[90]. A szoftver spektrumillesztést hajt végre, ionizációs-, és effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszeteket és abszolút koncentrációt számol a K-, L-, M- vonalakra. A spektrumillesztés során figyelembe veszi a jelfeldolgozó rendszer holtidejét⁷, illetve a pile-up⁸ és escape⁹ hatásokat. A koncentráció meghatározásának módját a minta vastagsága szabja meg.

Vékony, egyenletes homogén minta esetében, a mátrixhatások (a bombázó protonok energiavesztesége, röntgensugárzás elnyelődése a mintában) elhanyagolható, így a j -edik elem k -adik röntgenvonalának hozama (Y_{jk}) a következő összefüggéssel adható meg [89]:

$$Y_{lm} = N_p \Omega C_l \frac{N_{AV}}{M_l} \varepsilon E_{lm} T E_{lm} \frac{\sigma_{lm} E_b}{\cos \alpha} F dx \quad (3.2.1.1.)$$

⁷ A holtidő a detektorban lejátszódó folyamatokhoz, illetve a keletkezett elektromos impulzusok feldolgozásához szükséges idő.

⁸ Pile-up csúcs akkor alakul ki, amikor két röntgenfoton olyan rövid idő alatt éri el a detektort, hogy az elektronika nem képes megkülönböztetni őket. Ilyenkor a spektrumban megjelenő pile-up csúcs energiája a két foton energiájának összegével egyezik meg.

⁹ Escape (szökési) effektuson azt értjük, amikor a detektor felületének közelében végbementő fotoelektromos kölcsönhatás következtében a keletkezett K röntgensugárzás megszökik. Az escape csúcsok az eredeti fotonenergiánál a szilícium K energiájával kisebb energián jelennek meg.

ahol N_p a protonok száma, Ω a detektor térszöge, C_l és M_l az l -dik elem koncentrációja és atomi tömege, N_{AV} az Avogadro-szám, E_{lm} az l -dik elem m -dik vonalának energiája, $\varepsilon(E_{lm})$ a detektor hatásfoka, $T(E_{lm})$ a minta és a detektor közötti abszorbens transzmissziója, $\sigma_{lm}(E_b)$ a röntgenkeltési hatáskeresztmetszet E_b bombázó energiánál, α a minta normálisa és a nyaláb által bezárt szög, Fdx a minta vastagsága (g/cm^2).

Bevezetve a röntgenkeltési hatáskeresztmetszet definíció szerinti jelölését:

$$W_{lm} = \varepsilon E_{lm} T E_{lm} \frac{\sigma_{lm} E_b}{\cos \alpha} \quad (3.2.1.2.)$$

így a (3.2.1.1.) kifejezés a következőképpen alakul:

$$Y_{lm} = N_p \Omega C_l \frac{N_{AV}}{M_l} W_{lm} Fd \quad (3.2.1.3.)$$

A spektrumillesztést követően a mintában az l -dik elem abszolút koncentrációja g/cm^2 -ben a következő módon adható meg:

$$C_l Fdx = \frac{Y_l M_l}{N_p N_{AV} \Omega W_l} W_{lm} \quad (3.2.1.4.)$$

illetve ppm-ben (10^{-6} g/g) megadva:

$$C_l = \frac{Y_l M_l}{N_p N_{AV} \Omega W_l} W_{lm} \quad (3.2.1.5.)$$

A 3.2.1.5. egyenlet alapján megállapítható, hogy a PIXE módszerrel az elemkoncentráció meghatározásához a röntgenhozamokat és a mintára eső protonok töltésmennyiségét kell meghatározni, valamint ismerni kell a mérési geometriát és az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszetek is.

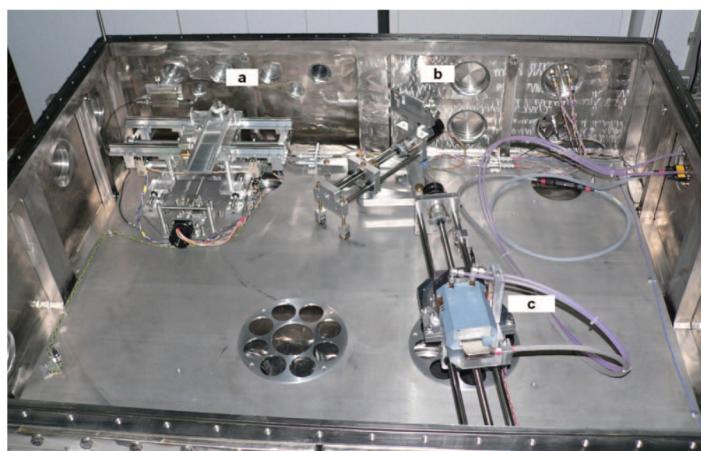
Vastag minták esetében, amikor a bombázó ionok a minta mélységi koordinátái mentén folyamatosan lassulnak, a mátrixeffektusok már nem hanyagolhatóak el. A bombázó ionok lassulása szempontjából kétféle esetet különböztetünk meg. Az első esetben a minta végtelen vastagnak tekinthető, ilyenkor a bombázó részecskék a mintában teljesen lefékeződnek. A másik esetben a minta véges vastagságú, ekkor a bombázó

részecskék csak részben fékeződnek le. Az utóbbi esetben a minta vastagágának vagy a kilépő (áthaladó) részecske energiájának ismerete nélkülözhetetlen. Vastag minták esetében az effektív röntgenkeltési hatáskeresztmetszetet a 3.2.1.6. kifejezés bombázóenergia szerinti integrálásával és a másodlagos gerjesztések (enhancement) figyelembe vételével kapjuk meg [89]. A másodlagos gerjesztések a bombázó részecskék által keltett röntgensugárzás okozta ionizációból származnak.

$$Y_{lm} = N_p \Omega C_l \frac{N_{AV}}{M_l} \varepsilon E_{lm} T E_{lm} \frac{\sigma_{lm} E_b}{\cos \alpha} F dx = N_p \Omega C_l \frac{N_{AV}}{M_l} W_{lm} F dx \quad (3.2.1.6)$$

3.3. Az alkalmazott HR-PIXE mérőrendszer

A 4.2. fejezetben bemutatott vizsgálatokhoz a nagy feloldású hullámhossz-diszperzív (HR) PIXE röntgenspektrumok felvételéhez a ljubljanoi Jozef Stefan Intézetben kifejlesztett és megépített Johansson típusú hullámhossz-diszperzív röntgenspektrométert használtuk. A 3.3.1. ábrán a spektrométer elrendezése látható [91, 92].



3.3.1. ábra. A J. Stefan Intézet WDX spektrométer vákuumkamrájának belső képe látható a céltárgyat tartó goniométerrel (a), a kristály tartóval (b) és a detektorral (c) [91].

A spektrométert úgy fejlesztették ki, hogy alacsony röntgenenergiákon tudjon dolgozni. Ilyen alacsony energiák detektálásánál vákuumra van szükség, ezért a spektrométer egy $1,6 \times 1,3 \times 0,4 \text{ m}^3$ rozsdamentes acélból készült vákuumkamrában helyezkedik el. Az ilyen vákuumos elrendezés közvetlenül installálható egy MV-os gyorsító nyalábcatornájára, és így remekül alkalmazható PIXE mérésre [91].

A mintatartó, amely a Rowland körön belül helyezkedik el, egy speciálisan erre a célra kifejlesztett goniométerre van felszerelve, amely lehetővé tesz két különálló, egymásra merőleges tengely mentén való mozgást (sugár irányában és rá merőlegesen), valamint a függőleges tengely körül történő forgatást is. A minta a Rowland körön belül az analízáló kristályhoz közel helyezkedik el. Ez két fontos célt szolgál. Az

egyik, hogy lehetővé teszi a röntgenforrásból származó sugárzás hatékony gyűjtését anélkül, hogy a felbontás romlana. A másik, hogy egy helyérzékeny röntgendetektorral kombinálva lehetővé válik a diffraktált röntgensugarak gyűjtése bizonyos hullámhossz felett. Esetünkben a diffraktált röntgensugarakat egy Peltier-hűtött CCD kamerával felszerelt detektorral gyűjtöttük, melynek mérete 17,3*25,9 mm². A kamera felbontása 770*1152 pixel, egy pixel mérete 22,5*22,5 μm². A tipikus üzemi hőmérséklet - 40°C. A detektor által gyűjtött diffraktált röntgensugár kétdimenziós képet képez az detektor síkján. Ezt a képet a spektrum energiatengelyének megfelelő vízszintes tengelyen vetítik ki. Az elérhető Bragg-szögtartományt a kamra mérete korlátozza, így a maximális szögtartomány 30-65° között van. Annak érdekében, hogy a kívánt energiatartomány lefedhető legyen, három különböző analizátor-kristályt használnak. A jelenleg elérhető analizátor kristályokat 3.3.1. táblázatban soroltam fel, amely tartalmazza továbbá a speciális kristály elsőrendű reflexióját lefedő megfelelő munkatartományt is [93].

3.3.1. táblázat. Az elérhető kristályok listája 2d értékkel és a spektrométer által lefedett megfelelő energia tartományok [93].

	2d [Å]	E range [keV]
Quartz (1010)	8.51	1.6-2.9
Si (111)	6.271	2.2-4.0
Si (220)	3.84	3.6-6.5

A kristályok mérete 70*30 mm, illetve mindegyik kristály ívelt hengeres Johansson-geometriájú, melyek az 50 cm-es fix Rowland-körön helyezkednek el. A spektrométer munkatartománya 1,6 - 6,5 keV között van, amely lefedi a K-röntgensugarak energiáit a Si-tól a Fe-ig. A fent említett kísérleti felépítés lehetővé teszi a XES-spektrumokon belüli finom szerkezet részletes tanulmányozását és az energia eltolódások pontos mérését a tized elektronvoltos nagyságrendben, ami releváns a kvantitatív kémiai speciációs vizsgálatokhoz.

3.4. Alkalmazott statisztikai módszerek

3.4.1. Pozitív Mátrix Faktorizáció alkalmazása

A légköri aeroszol forrásainak meghatározására az EPA PMF 5.0 receptormodellt használtam.

A program két bemeneti fájl igényel: (1) az összetevők koncentráció értékeit, (2) és azok bizonytalanságát. A koncentráció adatok esetében, ha a koncentráció a kimutatási határ alatt van, akkor azt a kimutatási határ felével, amennyiben hiányzik, a medián koncentrációval kell helyettesíteni. A bizonytalanság szempontjából a nulla és negatív érték nem megengedett. Amikor a koncentráció kisebb vagy egyenlő, mint a megadott kimutatási határ, akkor a bizonytalanságot a 3.4.1.1. egyenlet felhasználásával lehet kiszámítani.

$$UNC = \frac{5}{6} * DL \quad (3.4.1.1.)$$

Abban az esetben, amikor a koncentráció nagyobb, mint a megadott kimutatási határ, a bizonytalanságot a következő egyenlettel kell meghatározni:

$$UNC = \sqrt{(Hiba * koncentráció)^2 + (0.5 * DL)^2} \quad (3.4.1.2.)$$

Hiányzó adat esetén, lehetőség van hiányzó értékjelző megadására, amely a felhasználó által alkalmazott bármilyen szám lehet. Ilyen jelző lehet a „-999”. Ebben az esetben a program az összes „-999”-t megtalálja és helyettesíti az összetevő mediánjával, illetve a bizonytalanságot az összetevő medián négyszeresével. Amennyiben egy összetevő valamennyi adata hiányzik, akkor a program automatikusan „rossz” kategóriába sorolja és kizárja a további elemzésből.

A program futtatását megelőzően szükséges a mérési adatok ellenőrzése és az esetleg felmerülő mérési hibák kiszűrése. Erre a program következő lehetőségeket biztosítja:

✓ A koncentrációk és bizonytalanságainak vizsgálata, mely során a PMF modell meghatározza a jel/zaj arányt (S/N), amely megadja, hogy a mért érték valódi jel, vagy az a háttérzaj fluktuációjából ered:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}} \quad (3.4.1.3.)$$

A jeleket a kapott értékek alapján a következő csoportokra lehet osztani [94], melyek segítségével lehetőség van az egyedi értékek súlyozására vagy kizárására a faktorizációból:

- $S/N < 0,5$ ► a jel a háttérzajból származik.
- $1 > S/N > 0,5$ ► gyenge jel.
- $S/N > 1$ ► szignifikáns értékek, erős jel.

✓ A modell jóságának meghatározására a koncentrációk szóródási diagramjai használhatóak. Ha két elemkoncentráció szóródási diagramján korreláció mutatható ki, akkor feltételezhető, hogy azonos forrásból származnak, ami a PMF modell által szolgáltatott eredményben is megmutatkozik.

✓ Az elemkoncentrációk időbeni lefutásának vizsgálata során lehetőség van a változások mintázatának felismerésére és az esetleges kiugró értékek kiszűrésére. A kiugró értékek származhatnak mérési hibából vagy a mérés során bekövetkezett külső eseményből. Amennyiben a görbék időbeli lefutása hasonlóságot mutat, feltételezhető a közös forrás.

A mérési adatok ellenőrzése után lehetőség van a mátrix faktorizáció tényleges végrehajtására. A program a minimumkeresési eljárást alkalmazza, amit célszerű többször végrehajtani, vagyis az analízist többször lefuttatni, mivel a fázistér különböző pontjaiból indított trajektóriák divergenciát is mutathatnak.

Az analízis legfontosabb eredménye a profilok és azok eloszlása. A futtatás során minden faktorhoz két grafikon generálódik, melyek tartalmazzák a faktorok összetevőit és azok hozzájárulásait.

A megoldás ellenőrzésére számos opció áll rendelkezésre:

- Reziduál-analízis segítségével meghatározható a választott megoldás minősége.
- A becült és számított koncentrációk szóródási diagramjainak vizsgálata során lehetőség van az összetevők statisztikus súlyának csökkentésére és/vagy kihagyására az analízisből, amennyiben a korreláció nem elégséges.
- A téves adatok kiszűrésére a becült/számított koncentrációk idődiagramjainak vizsgálata szolgál.

Az eredményül kapott források/hozzájárulások vizsgálatára a következő módok vannak:

✓ Az összesített eloszlásgrafikon segítségével lehetőség nyílik az eloszlások évi, évszakos, illetve napi felbontásának áttekintésére. A grafikon elemzéséhez az interkvantilis (25-75%) tartomány, az eloszlás (5 és 95% percentilis), továbbá a medián szolgál segítségül.

✓ A kapott faktorok egymástól való függetlenségének meghatározásához a G-fázistér grafikonok adnak lehetőséget. Ha a fázistér pontjai kitöltik a rendelkezésükre álló teljes diagramterületet feltételezhető, hogy az adott faktorok függetlenek egymástól. Ellenkező esetben, ha a fázistér pontjai egy tércikkelyre koncentrálnak, valamint nem rajzolhatók be realiztikus élek a szóródási diagrammon – melyek az elforgatott koordinátatengely helyzetének felelnek meg – a faktorok egymástól való függőségéről beszélhetünk. Azonban a pozitív mátrix faktorizáció lineáris transzformáció, ennek okán lehetőség nyílik az adatok utófeldolgozása során forgatási transzformáció használatára, amivel a faktorok egymástól való függetlensége biztosítható.

✓ A kördiagramok értékelése során az elemek %-os hozzájárulását kapjuk meg a különböző faktorokhoz.

Mint minden statisztikai modellnek, a PMF modellnek is van kritikus pontja, mégpedig a megoldás hibájának a kezelése. Ennek kezelésére a bootstrap-eljárás ad megoldást. A bootstrap-eljárás az adott kezdőértékként kapott értékek és hibáinak ismeretében mintákat generál, majd a modell

által eredményezett megoldást alkalmazza a mintasokaságra. Az eljárás eredményeként kapott hibák adják meg az eredeti adatokra vonatkoztatott hibákat. Az általam alkalmazott gyakorlat során 100 bootstrap minta került elemzésre.

3.4.2. polarPlot módszer

A légszennyezettségi adatok elemzésére a széles körben alkalmazott, nyílt forráskódú „R” nevű számítógépes szoftver ad lehetőséget. Az „R” egyik része a polarPlot függvény, amely egy kétváltozós diagramot állít elő a koncentrációkból a szél sebességének és irányának függvényében.

A kétváltozós poláris ábrák a következőképpen épülnek fel. Először a szélesebbesség, a szélirány és a koncentráció adatok kerülnek szétosztásra a szélesebbesség szektorokba, majd kiszámításra kerülnek az egyes szektorok átlagos koncentrációi. A szélkomponenseket, az u -t és a v a következőképpen számítjuk ki:

$$u = \bar{u} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\theta}\right), v = \bar{u} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\theta}\right) \quad (3.4.2.1.)$$

ahol az \bar{u} az átlagos óránkénti szélesebbesség, a θ az átlagos szélirány fokban, 90 fokos keleti irányban. A fenti számítások megadják az u , v , koncentráció felületet [95].

A polarPlot módszer segítségével vizsgáltam a Cr, Ni, Mn, Fe elemek koncentrációjának a lokális széliránytól és szélesebbeségtől való függését (4.3. fejezet).

3.4.3. Spearman korrelációs módszer

Spearman korrelációt alkalmaztam arra, hogy meghatározzam az egyes változók között a lehetséges összefüggéseket és azok nagyságát. A korreláció számítási eljárások közül többek között azért esett a Spearman rangkorrelációs módszerre a választás, mert ez alkalmazható olyan adatok esetében, amelyek nem normál eloszlásúak, valamint olyan adatbáziskora, melyek extrém kiugró értékeket tartalmaznak. Ilyen a légköri aeroszol, amely longnormál eloszlású, valamint mérési adataink gyakran tartalmaznak kiugró értékeket.

A Spearman korrelációt a következő egyenlet alapján számíthatjuk ki:

$$r_s = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - y_i)^2}{N(N^2 - 1)} \quad (3.4.3.1.)$$

ahol x, y az ordinális változók, az értékekhez hozzárendelve, hogy hányadik helyen állnak, N az elemek száma.

A korrelációs együttható (r) értéke -1 és $+1$ között változik. Minél közelebb van az r a $+1$ és -1 két szélső értékhez, annál erősebb az összefüggés. A nullához közeli érték az összefüggés hiányát jelenti. Pozitív előjel esetén azonos irányú, míg negatív előjelű korrelációs együttható esetén a két változó között ellentétes összefüggés van [96, 97].

4. Eredmények

4.1. Budapest és Debrecen aeroszol terhelésének összehasonlító vizsgálata

A városiasodás, a sűrűn beépített emberi települések méretének és számának növekedése napjainkban globális tendencia. Már tíz évvel ezelőtt készültek becslések arról, hogy 2005-re az emberiség nagyobb hányada városlakó lesz [98, 99]. Az ENSZ adatai szerint 2005-ben a világ lakosságának 48,7 százaléka (3 150 451 000 fő) volt városlakó. Napjainkban jellemző urbanizációs trend, hogy a városi lakosság többsége kikötővárosokba, fővárosokba koncentrálódik. A lakosság ilyen egyenetlen eloszlása a gazdaság nagyfokú polarizáltsága (város–vidék) mellett jelentős környezeti károkozással is jár, következésképpen a lakosság növekedésével a légszennyezésért felelős kibocsátó források is növekednek. Ilyen emissziós forrás lehet például az egyre növekvő számú gépjármű, illetve az ipari termelés. Ezeknek a kibocsátása az 1950-es évekhez képest 10-szeresére növekedett [100, 101]. Napjainkban egyre meghatározóbbá válik a lakossági tüzelésből származó szennyezés [102].

A légköri aeroszol az egyik leggyakrabban vizsgált légköri szennyező, mely hatással van a helyi és regionális levegőminőségre [103, 104], a légkör átláthatóságára [105, 106] és a globális klímára egyaránt [107]. Ezen kívül a légköri aeroszol részecskék magas koncentrációja különböző negatív egészségügyi hatásokkal jár [25, 108-111]. Számos tudományos kutatás foglalkozik a természetes és antropogén források hatásainak tanulmányozásával és az aeroszol részecskék kémiai összetételének vizsgálatával [112, 113].

Egyes európai tanulmányok azt mutatják, hogy a kontinentális Európában a PM_{10} és $PM_{2,5}$ éves háttér-koncentrációját erősen befolyásolja a regionális aeroszol háttér [112, 114]. Az európai városokban végzett vizsgálatok kimutatták, hogy a széntartalmú aeroszol és a másodlagos szerves vegyületek adták a PM_{10} , és különösen a $PM_{2,5}$ tömegének nagy részét [115].

Ami a kibocsátás eredetét illeti, megkülönböztetünk nagytávolságú transzportot (LRT) és regionális szennyezést (RT), valamint helyi szennyezéseket (LP). A vizsgált európai városokban a téli időszakok PM forrásainak nagy részét LP vagy RT okozta, mint például a szénégetés [116, 117] vagy a lakossági fatüzelés, illetve a közlekedés nagyobb kibocsátása a kedvezőtlen téli vezetési feltételek miatt [118].

Ebben a fejezetben Magyarország két nagyvárosának (Budapest és Debrecen) a PM₁₀ és PM_{2,5} szennyezését vizsgálok 2009-2010 telén. A PM elemösszetételnek meghatározására PIXE módszert alkalmaztam. A levegőszennyezés forrásainak azonosítását a *2.1. fejezetben* bemutatott EPA PMF 5.0 program segítségével végeztem el.

Budapest Magyarország fővárosa, politikai, kulturális, kereskedelmi, ipari és közlekedési központja, egyben a legnagyobb és legnépesebb városa is. Népességét tekintve az Európai Unió kilencedik legnépesebb fővárosa. 2011-ben regisztrált lakónépessége meghaladta az 1,7 (elővárosokkal együtt pedig a 2,5) millió főt. Területe mintegy 525 km², ebben a tekintetben is első az ország települései között. A magyarországi közlekedésben központi szerepet kap, mivel Budapestre futnak be a sugárirányú autópályák és nemzetközi jelentőségű vasútvonalak.

Debrecen Magyarország harmadik legnagyobb területű és második legnépesebb városa, Hajdú-Bihar megye és a debreceni járás székhelye. A megye lakosságának mintegy 38,2%-a él Debrecenben. A KSH adatai szerint 2013-ban a regisztrált lakónépessége meghaladta 204 333 főt [119]. Debrecen a Tiszántúl legnagyobb és legjelentősebb városa. Kelet-Magyarország régió, az Észak-Alföld statisztikai régió és a Tiszántúl szellemi, kulturális, gazdasági, idegenforgalmi és közlekedési központja. A város a Nyírség, Hajdúhát és Hajdúság határán fekszik. A Nyírség homokos terület, északról lejt dél felé, nyugati határa a Tóció völgyénél húzódik. A Hajdúhát, Hajdúság löszös terület, nyugati irányba lejt [120].

4.1.1. Városi aeroszol mintavétele és vizsgálata

Mintavétel

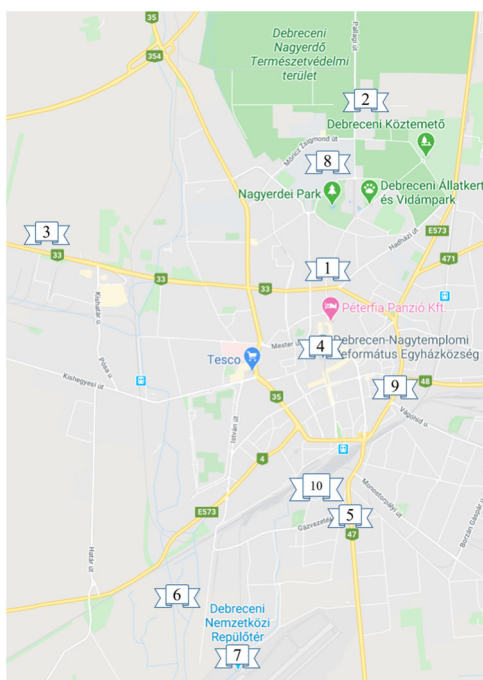
Az aeroszol minták gyűjtése 2009. december 8. és 2010. március 18. között, két mintavételi helyszínen, párhuzamosan történt. A 24 órás mintavételek során Budapesten a földfelszíntől 1,5 m magasságban, Debrecenben a földfelszíntől 2 m magasságban elhelyezett Gent-típusú kétfokozatú mintavevőket alkalmaztunk (3.1. fejezet).

A budapesti mintavételt a XVIII. kerületben, a Gilice-téren található, nemzetközileg bejelentett automata levegőminőség-mérőállomáson végeztük. A mérőállomás besorolása lakóövezeti mérőállomás, mely a Gilice-tér, Közdülő út és a Péterhalmi utca által körülhatárolt, az Országos Meteorológiai Szolgálat, Marczell György Főobszervatórium területén helyezkedik el (4.1.1.1. ábra). Déli irányban a Halmierdő, K-ÉK-i irányban a Gloriett-telep családi házas övezet határolja, É-ÉNy-i irányban a Bókay-kert szabadidőközpont és családi házas övezet, Ny-ra a Szent Lőrinc-telep lakótelepi övezet található.



4.1.1.1. ábra. Mintavételi hely: Országos Meteorológiai Szolgálat (1).
Lehetséges források: Halmierdő (2), Gloriett-telep (3), Bókay-kert (4),
Szent Lőrinc-telep (5).

Debrecenben a mintavétel az Atomki udvarán történt, ami városi háttérterületnek minősül. A források helyes meghatározása szempontjából fontos ismerni a város közlekedését, a lakossági fűtés módját illetve a pontforrásokat is. Debrecenben a következő fontos források találhatóak (4.1.1.2. ábra): a mintavételi helytől (Atomki) észak-keletre terül el a TEVA gyógyszergyár, délre a városközpont, a hőerőmű, a szennyvíztisztító telep és a repülőtér, dél-nyugatra az ipari park. Debrecen eléri, illetve a városból indulnak ki a 4-es, 33-as, 35-ös, 47-es, 48-as, 354-es és a 471-es főutak, illetve az M35-ös autópálya, valamint a 100-as, 105-ös, 106-os, 107-es, 108-as, 109-es, 110-es és a 333-as (Zsuzsi vasút) vasútvonalak.



4.1.1.2. ábra. *Mintavételi hely:* Atomki (1), *Pontforrások:* TEVA gyógyszergyár (2), Nyugati Ipari Park (3), Városközpont (4), Hőerőmű (5), Szennyvíztisztító telep (6), Debreceni Nemzetközi Repülőtér (7). *Monitoring mérőállomások:* Klinikák (8), Hajnal utca (9), Kalotaszeg tér (10).

Analízis

A mintavételi helyekről gyűjtött aeroszol minták előkészítése azonos módon történt. A minták tömegét egy Sartorius-mikromérleg segítségével gravimetrikusan határoztam meg. Mérlegelés előtt a minták egy kondicionáló boxban pihentek, ahol állandó hőmérséklet (~25°C) és állandó páratartalom (~60%) uralkodott. A minták elemösszetételét 3.2 *fejezetben* részletezett proton indukál röntgenemissziós (PIXE) módszer segítségével határoztuk meg. A méréseket az Atomki IBA laboratóriumában található 5 MV-es Van de Graaff típusú elektrosztatikus gyorsító bal 45° nyalábsatornájára telepített PIXE mérőmakrában végeztük el [121]. A mintákat 2 MeV-es, 20-50 nA H⁺ nyalábbal bombáztuk. A begyűjtött töltésmennyiség 40 µC volt minden minta esetében.

A kapott röntgenspektrumokat az Atomkiban kifejlesztett PIXYKLM [89, 90] programcsomaggal értékeltem ki, amely az abszolút hozam módszerrel számítja ki az elemi koncentrációkat, 3-10 % pontossággal. A program a spektrumillesztésből származó valamint a statisztikai hiba mellett az elemek kimutatási határértékeit (DL) is kiszámítja a koncentrációkkal együtt. A DL az elemtől függően 0,2 ng/m³ és 20 ng/m³ között változott. Mivel a polikarbonát szűrők tartalmaznak olyan elemeket is, mint az aeroszol, az elemek valós koncentrációjának kiszámításához blank korrekciót hajtottam végre. A következő elemek koncentrációját határoztam meg: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, As, Sr, Ba, Pb (ng/m³). A minták feketeszén (BC) tartalmát a finom frakcióban egy EEL Model 43 refraktorméter [122] segítségével mértem meg. A mérési bizonytalanság 10%-nak adódott. Az aeroszol forrásait és azok járulékait a 3.3 *fejezetben* leírt pozitív mátrix faktorizációs receptormodell alkalmazásával határoztam meg.

4.1.2. Városi aeroszol tömeg- és elemkoncentrációjának alakulása

Tömegkoncentráció

A két városra jellemző aeroszol tömegkoncentrációjának összehasonlítása érdekében a vizsgált időszakban kiszámoltam a minták átlagos tömegkoncentrációját, középértékét, minimumát és maximumát. Ezek mellett meghatároztam a $PM_{2,5}/PM_{10}$ arányát is annak érdekében, hogy információt kaphassak a finom aeroszol mennyiségére vonatkozóan. Az így kapott értékeket a 4.1.2.1. táblázatban mutatom be.

4.1.2.1. táblázat. PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_{durva} tömegkoncentrációk $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -ben megadott átlaga, középértéke, minimuma, maximuma, szórása és a $PM_{2,5}/PM_{10}$ aránya.

BUDAPEST					
	Átlag	Medián	Min	Max	Szórás
PM_{10}	32	30	8	89	17
$PM_{2,5}$	22	20	2	59	11
PM_{durva}	9	7	2	58	8
$PM_{2,5}/PM_{10}$	0.70	0.74	0.29	0.90	

DEBRECEN					
	Átlag	Medián	Min	Max	Szórás
PM_{10}	23	20	4	67	11
$PM_{2,5}$	17	15	1	56	10
PM_{durva}	5	4	1	14	3
$PM_{2,5}/PM_{10}$	0.75	0.78	0.31	0.90	

A vizsgált időszak alatt a PM_{10} , a $PM_{2,5}$ és a PM_{durva} frakciók átlagos tömegkoncentrációi Budapesten nagyobbak voltak, mint Debrecenben (4.1.2.1. táblázat). A PM_{10} koncentráció Budapesten 8 és 89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ között, míg Debrecenben 4 és 67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ között alakult. A $PM_{2,5}$ esetében Budapesten 2 és 59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, míg Debrecenben 1 és 56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ között volt. A $PM_{2,5}/PM_{10}$ arány a két városban közel azonos módon alakult; Budapesten átlagban 70%-ot (29-90%), Debrecenben 75%-ot (31-90%) mértünk.

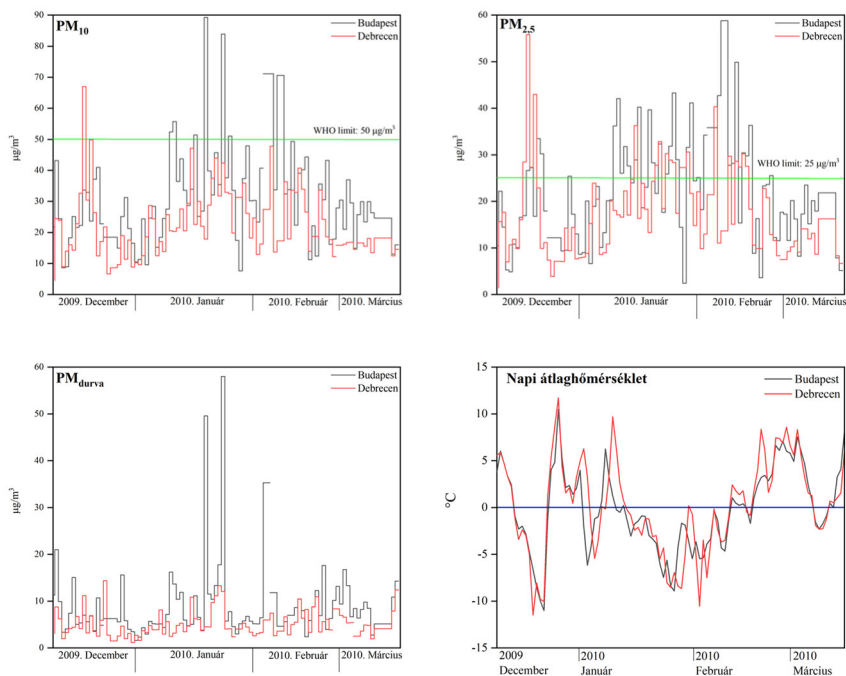
4.1.2.2. táblázat. A PM_{durva} , $PM_{2,5}$, PM_{10} tömegkoncentrációk $\mu g/m^3$ -ben megadott havi átlaga, középértéke, minimuma, maximuma, szórása, illetve a $PM_{2,5}/PM_{10}$ aránya a vizsgált időszakban.

		PM_{durva}	$PM_{2,5}$	PM_{10}	$PM_{2,5}/PM_{10}$			PM_{durva}	$PM_{2,5}$	PM_{10}	$PM_{2,5}/PM_{10}$	
Budapest	2009. December	Átlag	8	17	24	0.69	2009. December	Átlag	5	16	21	0.77
		Medián	7	15	23	0.66		Medián	4	12	17	0.71
		Min	3	5	9	0.56		Min	1	1	4	0.31
		Max	21	34	43	0.78		Max	14	56	67	0.83
		Szórás	5	8	9	0.87		Szórás	3	13	15	0.89
	2010. Január	Átlag	10	24	34	0.70	2010. Január	Átlag	5	19	24	0.78
		Medián	7	22	30	0.73		Medián	5	17	22	0.78
		Min	2	7	10	0.69		Min	1	8	9	0.87
		Max	58	43	89	0.49		Max	13	36	47	0.77
		Szórás	12	10	19	0.54		Szórás	3	8	10	0.79
	2010. Február	Átlag	9	26	34	0.77	2010. Február	Átlag	5	20	25	0.79
		Medián	7	21	30	0.72		Medián	5	18	24	0.77
Min		2	2	8	0.32	Min		3	8	12	0.69	
Max		35	59	71	0.83	Max		11	40	48	0.84	
Szórás		7	14	16	0.86	Szórás		2	9	10	0.88	
2010. Március	Átlag	10	16	26	0.63	2010. Március	Átlag	6	11	16	0.65	
	Medián	9	15	25	0.61		Medián	5	10	16	0.64	
	Min	3	5	13	0.40		Min	2	7	12	0.53	
	Max	17	26	40	0.65		Max	12	16	23	0.70	
	Szórás	4	6	8	0.78		Szórás	3	3	3	1.04	
Debrecen	2009. December	Átlag	8	17	24	0.69	2009. December	Átlag	5	16	21	0.77
		Medián	7	15	23	0.66		Medián	4	12	17	0.71
		Min	3	5	9	0.56		Min	1	1	4	0.31
		Max	21	34	43	0.78		Max	14	56	67	0.83
		Szórás	5	8	9	0.87		Szórás	3	13	15	0.89
	2010. Január	Átlag	10	24	34	0.70	2010. Január	Átlag	5	19	24	0.78
		Medián	7	22	30	0.73		Medián	5	17	22	0.78
		Min	2	7	10	0.69		Min	1	8	9	0.87
		Max	58	43	89	0.49		Max	13	36	47	0.77
		Szórás	12	10	19	0.54		Szórás	3	8	10	0.79
	2010. Február	Átlag	9	26	34	0.77	2010. Február	Átlag	5	20	25	0.79
		Medián	7	21	30	0.72		Medián	5	18	24	0.77
Min		2	2	8	0.32	Min		3	8	12	0.69	
Max		35	59	71	0.83	Max		11	40	48	0.84	
Szórás		7	14	16	0.86	Szórás		2	9	10	0.88	
2010. Március	Átlag	10	16	26	0.63	2010. Március	Átlag	6	11	16	0.65	
	Medián	9	15	25	0.61		Medián	5	10	16	0.64	
	Min	3	5	13	0.40		Min	2	7	12	0.53	
	Max	17	26	40	0.65		Max	12	16	23	0.70	
	Szórás	4	6	8	0.78		Szórás	3	3	3	1.04	

A 4.1.2.2. táblázatban a PM_{durva} , $PM_{2,5}$, PM_{10} tömegkoncentrációk ($\mu g/m^3$ -ban kifejezett) havi átlagát, középértékét, minimumát, maximumát, szórását illetve a $PM_{2,5}/PM_{10}$ arányát foglaltam össze. A PM_{10} havi átlagkoncentrációja 24-34 $\mu g/m^3$ között alakult Budapesten, míg Debrecenben 16-25 $\mu g/m^3$ között volt. A $PM_{2,5}$ esetében a legnagyobb havi átlagkoncentrációt 2010 februárjában mértük mindkét mintavételi helyszínen; ez Budapesten 26 $\mu g/m^3$ volt, míg Debrecenben 20 $\mu g/m^3$. A durva frakcióban a következő módon alakultak a havi átlagkoncentrációk: Budapesten 8-10 $\mu g/m^3$, Debrecenben 5-6 $\mu g/m^3$. A havi $PM_{2,5}/PM_{10}$ arány átlaga 63-77% Budapesten, míg Debrecenben 65% és 79% közötti tartományra esett.

Eredmények

Budapest és Debrecen aeroszol terhelésének összehasonlító vizsgálata

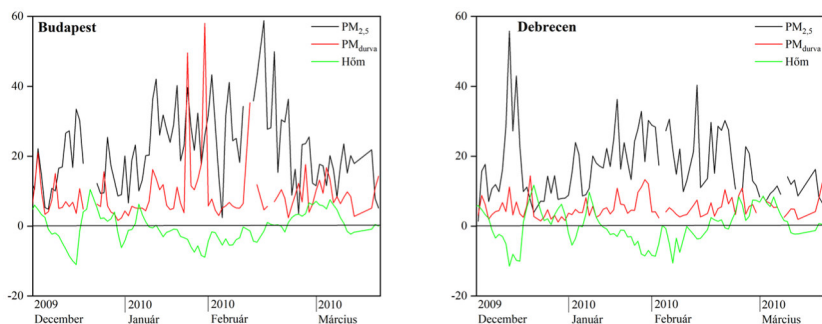


4.1.2.1. ábra. A PM₁₀, PM_{2,5} and PM_{durva} napi tömegkoncentráció és a napi átlaghőmérséklet Budapesten és Debrecenben a vizsgált időszakban.

A 4.1.2.1. ábrán a PM₁₀, PM_{2,5} és PM_{durva} napi koncentrációkat ábrázoltam kiegészítve a napi átlaghőmérséklettel, a mintavételi időszakra vonatkozóan. A számított értékeket összehasonlítottam a WHO és az EU által meghatározott 24 órás határértékekkel. A PM₁₀ esetében, melynek a 24 órás határértéke 50 µg/m³ [2, 38], Budapesten hét napon volt ennél magasabb koncentráció, január és február hónapokban. Debrecenben egy esetben haladta meg a tömegkoncentráció a napi határértéket, ez 2009 decemberében történt. A PM_{2,5} esetében Budapesten 34 esetben fordult elő, hogy magasabb koncentrációt mértünk mint a WHO által ajánlott 25 µg/m³ [2]. 2009 decemberében ötször, 2010 januárjában és februárjában 14-14 esetben, míg 2010 márciusában egy alkalommal. Debrecenben 18 alkalommal ugrott a 25 µg/m³ fölé a tömegkoncentráció, 2009 decemberében négy, 2010 januárjában hat, februárban pedig nyolc esetben.

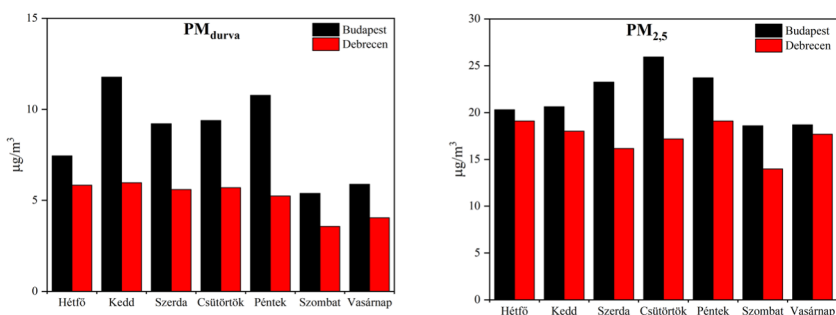
Eredmények

Budapest és Debrecen aeroszol terhelésének összehasonlító vizsgálata



4.1.2.2. ábra. A $PM_{2,5}$, PM_{durva} , és a hőmérséklet időbeli ábrázolása Budapesten és Debrecenben. Az y tengelyen a tömegkoncentráció ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) és a $^{\circ}\text{C}$ látható.

A tömegkoncentráció értékeket összehasonlítva a napi átlaghőmérséklettel megfigyelhető, hogy amikor a tömegkoncentrációk átlépték a javasolt határértéket, akkor általában fagypont alatti hőmérsékletek voltak (4.1.2.2. ábra).



4.1.2.3. ábra. A PM_{durva} és a $PM_{2,5}$ átlag tömegkoncentrációja heti bontásban.

A 4.1.2.3. ábrán a PM_{durva} és a $PM_{2,5}$ tömegkoncentráció a hét napjaira vonatkozó átlagát ábrázoltam. A durva frakció esetében Budapesten keddenként volt a legmagasabb a koncentráció ($11 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Továbbá megfigyelhető az is, hogy hétvégén 1,5-2-szer kisebb koncentrációkat mértünk, mint hétköznapokon. Debrecenben a hétköznapokon nagyjából azonos koncentrációkat kaptunk, míg hétvégén itt is csökkent a durva frakció szennyezettségi szintje, bár kisebb arányban, mint Budapesten.

A finom frakcióban Budapesten csütörtökönként volt a legmagasabb érték ($24 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Hétfőn ebben a frakcióban is kisebbek voltak a koncentrációk. Debrecen esetében a maximum koncentráció hétfőn és pénteken volt megfigyelhető, mindkét napon $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ körül volt a tömegkoncentráció, míg hétfőn nem csökkent számottevően a $\text{PM}_{2,5}$ koncentrációja.

Elemkoncentráció

A 4.1.2.3. és 4.1.2.4. táblázatban a két vizsgált városban a szálló porban meghatározott elemek koncentrációinak átlaga, középértéke, minimuma, maximuma és szórása látható a két méretfrakcióban a vizsgált időszakban. Továbbá mindkét méretfrakcióban feltüntettem a tömegkoncentráció értékeket illetve a finom frakcióban a fekete szén (BC) értékeket is.

Az elemkoncentrációk a következőképpen alakultak. A természetes, ásványi por eredetű elemek (Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ba) koncentráció értékei összességében mindkét frakcióban Budapesten valmennyivel nagyobbak adódtak mint Debrecenben. A mesterséges eredetű elemek (S, Cl, K, Cu, Zn, Pb) és a BC értékeiről hasonló következtetés vonható le mint a természetes elemek esetében, azaz szintén Budapesten mutattak magasabb értékeket.

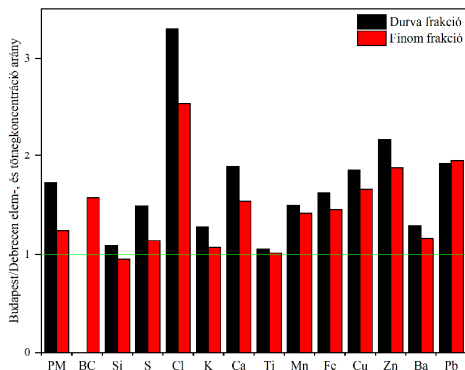
4.1.2.3. táblázat. Elemkoncentrációk (ng/m^3) átlaga, középértéke, minimuma, maximuma, szórása illetve tömegkoncentráció ($\mu\text{g/m}^3$) értékei a durva frakcióban Budapesten és Debrecenben.

Budapest - Durva frakció						Debrecen - Durva frakció					
(ng/m^3)	Átlag	Medián	Min	Max	Szórás	(ng/m^3)	Átlag	Medián	Min	Max	Szórás
Al	61	24	5	420	70	Al	94	71	3	604	92
Si	340	225	29	1071	268	Si	311	211	6	1665	298
S	326	232	37	1882	252	S	218	186	41	693	133
Cl	147	40	2	2016	368	Cl	45	17	1	470	76
K	97	75	14	609	83	K	75	62	18	297	48
Ca	310	206	39	1070	257	Ca	164	112	7	1133	169
Ti	10	8	2	31	7	Ti	10	7	0.9	63	5
Mn	4	3	0.6	16	3	Mn	3	2	0.4	10	2
Fe	268	214	45	858	159	Fe	165	125	17	589	110
Cu	8	4	0.9	42	9	Cu	4	3	0.6	23	4
Zn	19	12	3	207	28	Zn	9	6	1	151	16
Ba	7	6	1	24	5	Ba	5	4	2	47	6
Pb	6	3	1	68	9	Pb	3	1	1	13	3
PM	9098	8457	1610	58004	3824	PM	5253	4471	1162	14363	2880

4.1.2.4. táblázat. Elemkoncentrációk (ng/m^3) átlaga, középértéke, minimuma, maximuma, szórásuk illetve tömegkoncentráció és BC értékei a finom frakcióban ($\text{PM}_{2,5}$) Budapesten és Debrecenben.

Budapest - Finom frakció						Debrecen - Finom frakció					
(ng/m^3)	Átlag	Medián	Min	Max	Szórás	(ng/m^3)	Átlag	Medián	Min	Max	Szórás
Al	19	4	4	205	34	Al	17	4	4	109	25
Si	64	44	3	260	64	Si	67	37	2	415	74
S	1209	1107	54	3195	763	S	1061	942	121	3271	658
Cl	14	7	1	107	19	Cl	6	1	0.8	52	9
K	315	305	26	761	156	K	294	255	26	1070	161
Ca	51	37	3	221	48	Ca	33	23	2	168	30
Ti	3	3	0.4	9	2	Ti	3	3	0.4	12	2
Mn	2	1	0.5	7	2	Mn	1	1	0.4	8	1
Fe	94	84	5	243	54	Fe	64	58	6	181	38
Cu	8	5	0.7	43	8	Cu	5	2	0.5	30	6
Zn	38	34	1	94	21	Zn	20	16	0.9	90	15
Ba	3	1	1	28	3	Ba	3	1	1	16	3
Pb	21	17	2	61	13	Pb	11	8	1	48	8
BC	3147	2991	317	6580	1386	BC	1991	1759	389	6454	1048
PM	21744	17298	2422	58793	7991	PM	17356	15172	1389	55815	9530

A 4.1.2.4. ábrán Budapest/Debrecen elem-, és tömegkoncentrációk arányát foglalom össze a durva és a finom frakcióban.



4.1.2.4. ábra. Budapest/Debrecen elem-, és tömegkoncentráció arány a durva és a finom frakcióban.

Az elemkoncentrációk aránya, amint az a fentebb leírtak alapján várható volt, a legtöbb esetben nagyobb volt mint 1. Az ásványi port alkotó elemek aránya általában 1 körül mozgott, kivéve a Ca-t és a Fe-t. Ez a különböző talajtípusokkal magyarázható. A S esetében a finom frakcióban közel azonos koncentrációkat mértünk mindkét városban. A kén általában szulfát formájában van jelen az aeroszolban, forrása nem helyi, hanem regionális transzportból származik [123]. A durva frakcióban a S tipikusan helyi forrásból származik, fa- és széntüzeléshez köthető [123]. Nagyobb (közel kétszeres) különbséget láttunk még a két város között az Pb, Cu és Zn esetében. Ezen elemek általában közlekedés eredetűek. Hasonló koncentrációkat mértünk a K esetében, amely a finom frakcióban tipikusan a biomassza égetés nyomjelzője. A legnagyobb eltérést az átlagkoncentrációk között a klórnál tapasztaltuk, mindkét méretfrakcióban. A klór eredetével részletesen foglalkozom a dolgozatom 4.2. fejezetében. Az elemarányok vizsgálatából megállapítható, hogy a közlekedéshez közvetlenül (Cu, Zn, Pb, és BC egy része) és közvetetten (talaj eredetű elemek a felvert porban) köthető elemek esetében Budapesten magasabb koncentrációkat mértünk. A Budapest/Debrecen elemarányok különbségekre utalnak a fűtési szokásokban, míg a regionális transzportból származó aeroszol koncentrációja hasonlóan alakult a két városban.

4.1.3. Városi aeroszol elemkoncentrációk időbeni alakulása

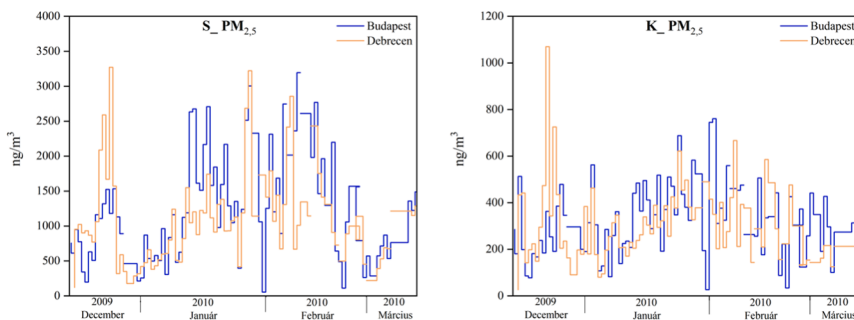
Annak érdekében, hogy azonosítsuk az aeroszol és az egyes összetevőinek lehetséges forrásait vizsgáltam az elemkoncentrációk időbeni változásait valamint a tömeg-, és elemkoncentrációk kapcsolatát a két városban Spearman korrelációs módszer (3.4 fejezet) segítségével. A 4.1.3.1. táblázat a Budapest/Debrecen elemkoncentrációk Spearman korrelációs értékeit mutatja a két méretfrakcióban.

4.1.3.1. táblázat. Budapest/Debrecen elemkoncentrációk Spearman-féle korrelációs együtthatói a durva és finom frakcióban.

Finom frakció			Durva frakció		
	<i>r</i>	p érték		<i>r</i>	p érték
PM	0.58	<0.01	PM	0.50	<0.01
BC	0.30	<0.01			
Si	0.43	<0.01	Si	0.62	<0.01
S	0.66	<0.01	S	0.53	<0.01
Cl	-	-	Cl	0.50	<0.01
K	0.45	<0.01	K	0.53	<0.01
Ca	0.46	<0.01	Ca	0.53	<0.01
Ti	0.36	<0.01	Ti	0.63	<0.01
Mn	-	-	Mn	0.53	<0.01
Fe	0.27	0.01	Fe	0.46	<0.01
Cu	0.27	0.05	Cu	-	-
Zn	0.35	<0.01	Zn	-	-
Pb	-	-	Pb	-	-

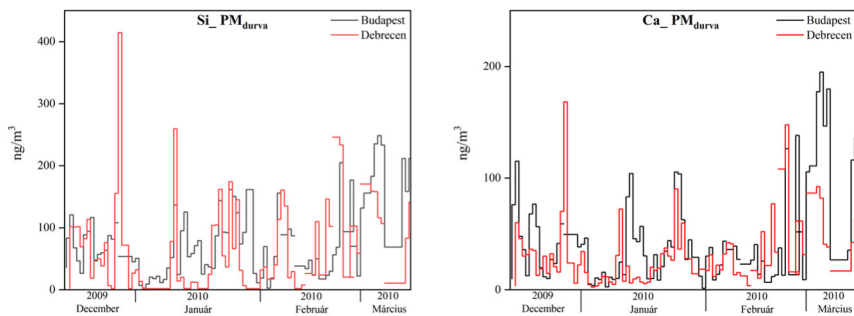
A táblázatból leolvasható, hogy közepes korreláció volt a tömegkoncentrációk között. A finom frakcióban a legerősebb kapcsolat a kén esetében volt, amely regionális transzportból származik. A közlekedéshez köthető elemek (Pb, Zn, Cu) esetében vagy nem találtunk kapcsolatot, vagy csak gyenge korreláció volt jellemző. A helyi forrásokhoz, mint pl. biomassza égetés, utak sózása, kapcsolódó elemek esetében is csak közepes vagy gyenge korrelációt figyeltünk meg.

Érdekes megjegyezni, hogy a talajeredetű elemek (Si, Ca, Ti, Fe) esetében a korrelációs együttható 0,5 körül volt, és a durva frakcióban kaptunk magasabb értékeket.



4.1.3.1. ábra A S és K koncentrációjának (ng/m^3) időbeli alakulása a finom ($\text{PM}_{2,5}$) frakcióban.

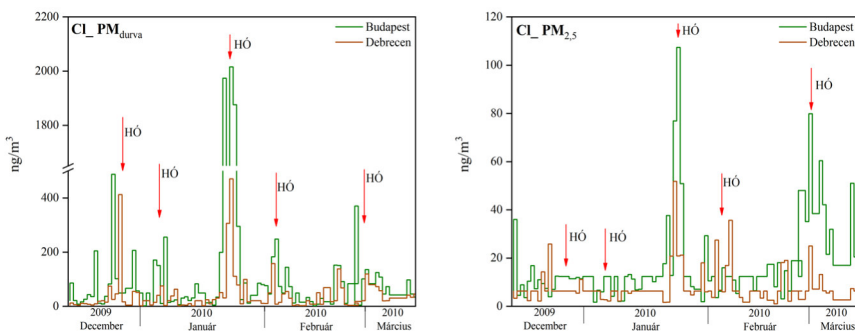
A 4.1.3.1. ábrán a kén és a kálium, két mesterséges forrásból származó elem elemkoncentrációjának időbeli eloszlását ábrázoltam a finom frakcióban. A kén és a kálium fontos alkotója a finom frakciós aeroszolnak. A kén a légkörben elsődlegesen szulfát (SO_4^{2+}) formában van jelen, és a finom frakcióban általában regionális transzportból származik. A szulfát keletkezéséről az 2.1. fejezetben írok részletesebben. A kálium számos forrásból származhat, mint például tengeri só, főzés, ásványi por, szén- és fatüzelés, műtrágyázás, hulladékégetés, stb [124]. Egyes receptormodellek (pl., Kémiai tömegegyensúly [CMB] modell, Pozitív Mátrix Faktorizáció [PMF], Főkomponens Analízis [PCA]) a káliumot rendszerint a biomassza égetés nyomjelzőjeként azonosítják [125-127], és ez alapján lokális forrásokhoz köthető. Az idősorok is alátámasztják, amit a korrelációs együtthatókból láthattunk, nevezetesen, hogy közepes erősségű kapcsolat volt a két helyszín között ezen elemekre. A S esetében az azonos forrás, míg K esetében a két város hasonló időjárása magyarázza a viszonylag erős kapcsolatot.



4.1.3.2. ábra. A Si és Ca elemek koncentrációjának (ng/m^3) időbeli alakulása a durva (PM_{durva}) frakcióban.

A 4.1.3.2. ábrán két tipikusan természetes forrásból származó elem a Si és a Ca koncentrációjának időbeli alakulását ábrázoltam a durva frakcióban. A két elem korrelációs értéke közepes, aminek erőssége a durva frakcióban magasabb.

Megvizsgáltam, hogy az időjárási paraméterek, ú.n. napi középhőmérséklet és szélereősség, mennyiben befolyásolták a $\text{PM}_{2,5}$ és a PM_{durva} , valamint elemkoncentrációk alakulását. Budapesten gyenge, míg Debrecenben közepes negatív korrelációt találtam a hőmérséklet és a $\text{PM}_{2,5}$ (Bp: -0,31, Db: -0,57), a S (Bp: -0,35, Db: -0,57) és K (Bp: -0,22, Db: -0,49) koncentrációja között. Debrecenben a BC és a napi átlaghőmérséklet között közepes erősségű ($r = -0.4$) negatív kapcsolat volt, míg Budapesten nem volt kimutatható ilyen összefüggés. Ezek az eredmények is azt mutatják, hogy a $\text{PM}_{2,5}$ esetében a budapesti mintavételi helyen a közlekedésnek jóval nagyobb szerepe volt az aeroszol szennyezés alakulásában, mint Debrecenben. Ezzel szemben Debrecenben a fűtésből (háztartási tüzelés és hőerőművek) származó aeroszol dominált a $\text{PM}_{2,5}$ frakcióban a vizsgált időszakban. A szélesebbességnek egyik városban sem volt számottevő hatása az aeroszol koncentrációkra. A közlekedéshez és ásványi porhoz köthető elemek időbeli alakulását, főleg a durva frakcióban a hétköznapok – hétvége ritmusa határozta meg mindkét városban.



4.1.3.3. ábra Cl koncentráció (ng/m^3) időbeli alakulása a finom (PM_{durva}) és a durva ($\text{PM}_{2,5}$) frakcióban.

A Cl elemkoncentrációjának időbeli alakulását a 4.1.3.3. ábra mutatja be. Általánosságban elmondható, hogy Budapesten mindkét méretfrakcióban magasabb volt az elemkoncentráció. Látható, hogy epizódszerűen jelennek meg magas Cl koncentráció értékek mindkét városban, és ezek az epizódok a legtöbb esetben ugyanarra az időszakra esnek a két mérési helyszínen. Meteorológiai adatok alapján kijelenthető, hogy az epizódszerűen megjelenő magas Cl koncentrációk összefügghetnek a havazással. December 20-i adatok alapján a hóvastagság Budapesten 15 cm, Debrecenben pedig 20 cm volt [128]. A január hónap a vártnál is csapadékosabb volt, az ilyenkor megszokott mennyiség másfélszerese hullott országszerte, főleg hó formájában [129]. A hónap elején 10 cm-es, a hónap végén 10-25 cm hótakaró alakult ki mindkét mintavételi helyen [128]. A február hónap is csapadékosabb (hó formájában) volt, főleg az Alföldön, ahol a sokéves átlagos havi csapadékösszeg több mint a háromszorosa is előfordult [129]. Február 8-i adatok alapján a hóvastagság Budapesten 27 cm, Debrecenben 13 cm volt [128]. A márciusi átmeneti enyhülésnek a hónap elején sarkvidéki eredetű levegő vetett véget, ami újabb havazást hozott. Március 8-án az ország nagy részét hó borította. Látható, hogy a két helyszínen nagyjából ugyanakkor volt havazás, és az epizódszerűen megjelenő csúcsok a Cl koncentrációjának alakulásában a durva frakcióban mind a havazásokhoz köthetőek. A Cl eredete a durva frakcióban nagy valószínűséggel az utak sózása volt. A finom frakcióban is több csúcs köthető a havazásokhoz, azonban ott nem ennyire egyértelmű a kép.

A célból, hogy azonosítsuk az aeroszolban lévő Cl és a többi elemi összetevő forrását, a mintázott városokban számításokat végeztem pozitív mátrix faktorizáción alapuló receptormodell segítségével (2.1. fejezet). Mivel a Cl általában önálló forrásként jelenik meg és sok esetben nehéz azonosítani az eredetét, ezért további vizsgálatokat végeztünk a Cl kémiai formájának megállapítására, melyeket a 4.2. fejezetben fejtek ki részletesen.

4.1.4. Városi aeroszol források meghatározása

A mintázott városokban lévő aeroszol forrásokat az EPA (*Environmental Protection Agency, US*) által kifejlesztett pozitív mátrix faktorizációs modell [60] segítségével határoztam meg. Az analízist mind a finom, mind a durva frakció adathalmazán külön-külön elvégeztem, melynek során a kiugró értékeket kizártam, hogy ne okozzanak torzulást az eredményekben. Mindkét mintavételi helyen a durva frakcióban 5 forrást azonosítottam. A finom frakcióban Budapesten 6, Debrecenben pedig 7 forrást találtam. A 4.1.4.1 ábra a finom frakció, a 4.1.4.2.-es ábra pedig a durva frakció forrásprofiljait ábrázolja.

A debreceni finom frakció esetében a DF1 faktor magas Cl-tartalma (a Cl közel 90%-t ez a faktor tartalmazza) nagyrészt az utak téli sózásának eredménye, mivel a csúcsok a havazások után jelentek meg (lásd még 4.3.3. ábra) [130]. A DF2 és DF4 faktorokat talajként határoztam meg, mivel az ásványi por alkotói (Al, Ca, Si, Ti, Mn, Fe, Ba) voltak az uralkodó elemek. A kétféle talaj a város elhelyezkedéséből eredeztethető. Ugyanis Debrecen két táj, a Hajdúhát, Hajdúság (löszös terület) és a Nyírség (homokos terület) találkozásánál fekszik [120]. A DF3 faktorban a közlekedéshez kapcsolható ún. „út porára” jellemző elemek dominálnak. A Mn és a Fe a villamos közlekedés, míg a Cu, a Zn és Pb a járműközlekedés nyomjelzője [131]. DF5 faktort a magas K és BC koncentrációk miatt biomassza égetésként azonosítottam, amely eredete háztartási tüzelés (fűtés) [132]. A DF6 faktort magas kén-tartalom jellemezte. A S az aeroszolban elsősorban SO_4^{2-} formában található. Elsődleges forrásai a fosszilis tüzelőanyagok (szén, olaj,) égetése és a dízelmotorok [39]. A nehézelaj égetés nyomjelző elemei még a V és Ni [133], amelyek szintén megjelennek ebben a faktorban. A DF7 faktort olyan nehézfémek jellemzik a BC mellett melyek

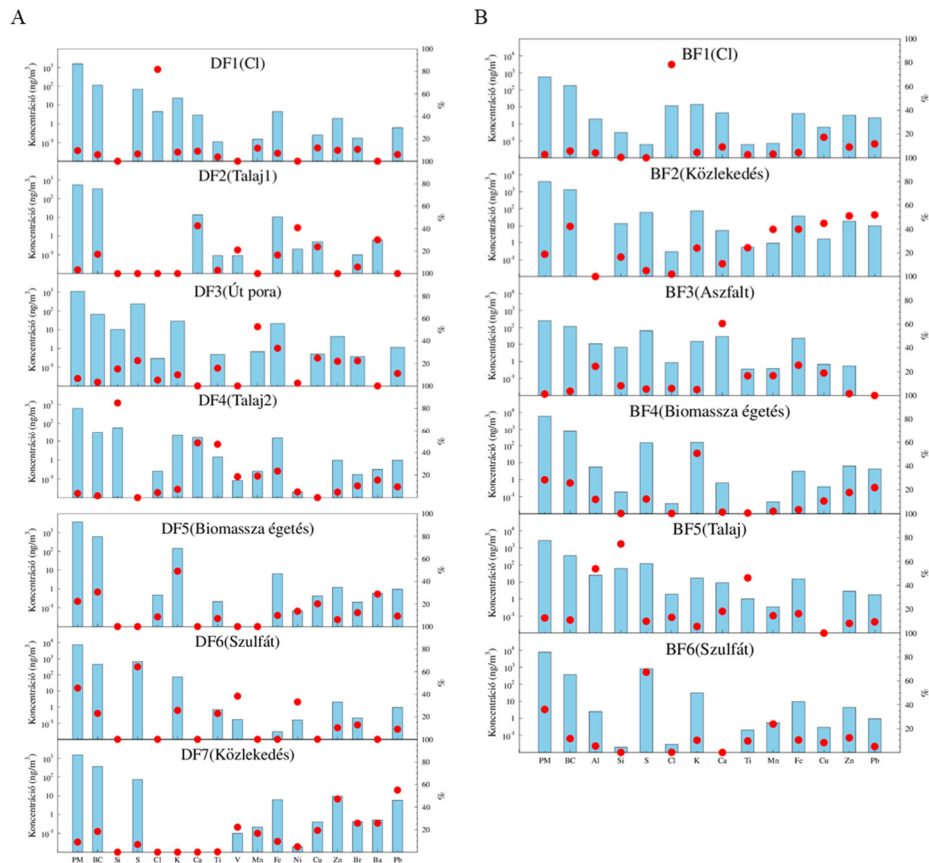
a közeledés nyomjelzői. A Cu a fékek, míg a Zn a gumiabroncsok kopásából származhatnak, ugyanis a gumiabroncsok gyártásánál a vulkanizációs folyamat során ZnO kerül felhasználásra [134]. Pb származhat a téli gumik kopásából. Habár a régebbi típusú és főként keleti márkájú autók szeleprendszerének működéséhez nélkülözhetetlen volt az ólmozott benzin, környezetszennyező hatása miatt 1999-ben betiltásra került. Azóta az ólomkibocsátás csökkent, azonban az Pb még mindig jelen van az út porában [135].

A budapesti finom frakcióban a következő faktorokat azonosítottam. A BF1 faktor fő összetevője a Cl, mely elsősorban az utak téli sózásával magyarázható, ugyanúgy, mint Debrecenben. A BF2 faktor esetében a domináns elemek a közlekedésre jellemző fémek (Mn, Fe, Cu, Zn, Pb) valamint a BC [136], így ezt a faktort közlekedésként azonosítottam. A BF3 faktorra magas Ca koncentráció jellemző, amely építkezésekhez illetve az aszfalt kopásához köthető [137]. A BF4 faktor a biomassa égetés, melyet magas K és BC koncentráció jellemez. A BF5 faktor tartalmazza a talajt alkotó ásványi összetevőket (Al, Ca, Si, Ti, Mn, Fe, Ba), ezért talajként azonosítottam. A BF6 faktorra hasonlóan, mint a DF6 faktor esetében, magas S koncentráció jellemző.

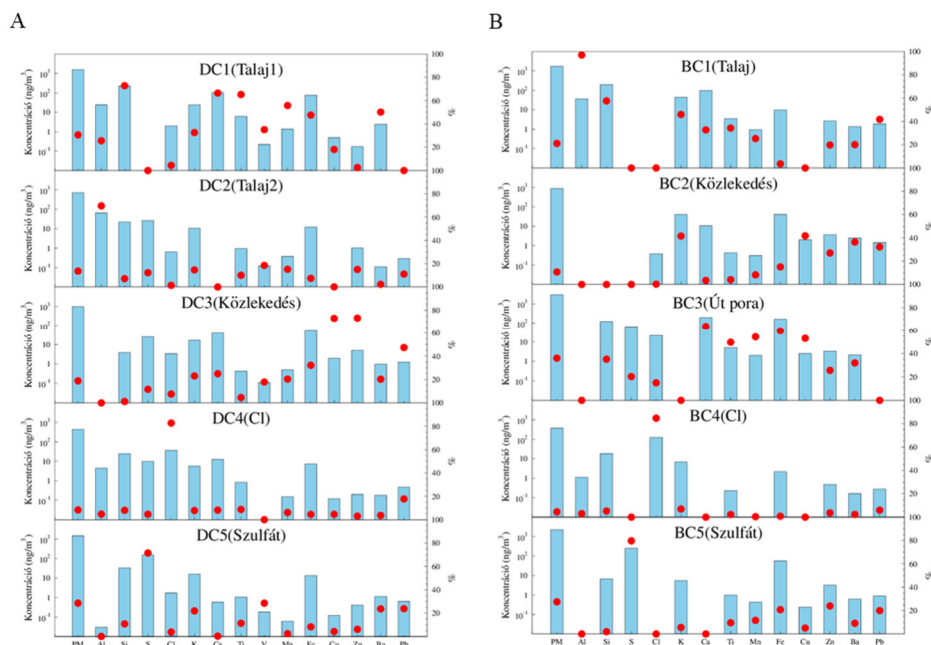
Meghatároztam a források %-os hozzájárulását a teljes tömeghez. A finom frakciót meghatározó források mindkét város esetében a szulfát és a biomassa égetés. A szulfát hozzájárulás Debrecenben 46%, Budapesten 36%, míg a biomassa égetésé Debrecenben 22%, a fővárosban pedig 28%. A közeledésként azonosított forrás járuléka Debrecenben 9%, míg Budapesten 19% volt. A Cl-ban gazdag forrás járuléka Debrecenben 9%, míg Budapesten 3% adódott. Debrecenben kétféle talajforrás jelenik meg, melyek járuléka rendre 3% és 4%. Továbbá az út pora, melynek hozzájárulása 7% volt. Budapesten a talaj 13%-kal, míg az aszfalt 1%-kal járult hozzá a tömeghez.

Eredmények

Budapest és Debrecen aeroszol terhelésének összehasonlító vizsgálata



4.1.4.1. ábra. Debrecenben (A) és Budapestben (B) azonosított faktorok forrásprofiljai a finom frakcióban. Az oszlopok az egyes forrásokhoz rendelhető elemkoncentrációkat ábrázolják logaritmikus skálán, ng/m^3 -ben kifejezve. A pontok az egyes forrásoknak az adott elem összkoncentrációjához való relatív járulékát jelölik %-ban megadva. Az első oszlopban a $\text{PM}_{2.5}$ koncentráció látható, és itt látható, hogy az egyes faktoroknak mekkora a járuléka a teljes aeroszol szennyezettséghez.



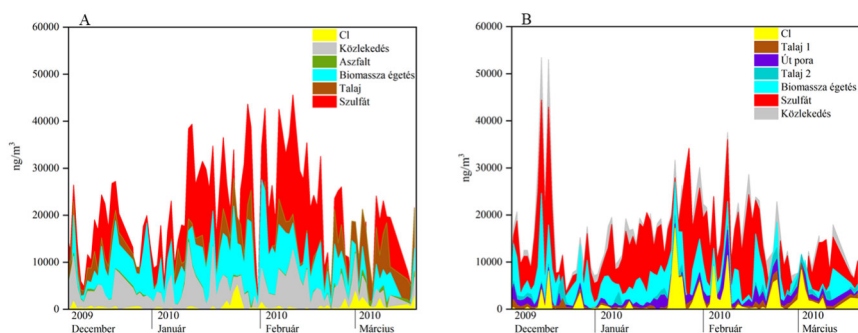
4.1.4.2. ábra. Debrecenben (A) és Budapestben (B) azonosított faktorok forrásprofiljai a durva frakcióban. Az oszlopok az egyes forrásokhoz rendelhető elemkoncentrációkat ábrázolják logaritmikus skálán, ng/m^3 -ben kifejezve. A pontok az egyes forrásoknak az adott elem összkoncentrációjához való relatív járulékát jelölik %-ban megadva.

A debreceni durva frakcióban a DC1 és DC2 források talaj eredetűek, melyben a talajsványokat alkotó elemek (Al, Si, Ca, Ti, Mn) domináltak [138]. A kétféle talaj Debrecen különböző talajtípusait reprezentálja [120]. A DC3 faktor főbb komponensei a közlekedésből származó fémek: Fe, Cu, Zn, Pb [136]. A DC4 forrás fő összetevője a Cl, eredete az utak téli sózására vezethető vissza, ugyanis az utak jégtelenítésére “sót” (leginkább NaCl-ot) használtak a vizsgált időszakban [130, 137]. A DC5 faktort magas S koncentráció jellemzi, amely eredete valószínűleg az olajjal való fűtés [123]. Budapesten hasonló forrásokat azonosítottam azzal a különbséggel, hogy itt megjelent a talaj mellett az „út pora” faktor is.

A durva frakcióban Debrecen esetében szintén két talajforrás hozzájárulással kell számolni (31% és 14%). Budapesten a talaj hozzájárulása 21% volt. A szulfát járuléka mindkét város esetében 28% volt. A Cl hozzájárulása Debrecenben 8%, Budapesten 4%, míg a közlekedés 19% (Debrecen) és 11% (Budapest). Végül az út pora, ami csak Budapesten jelenik meg, 36%-át adta a durva frakció koncentrációjának.

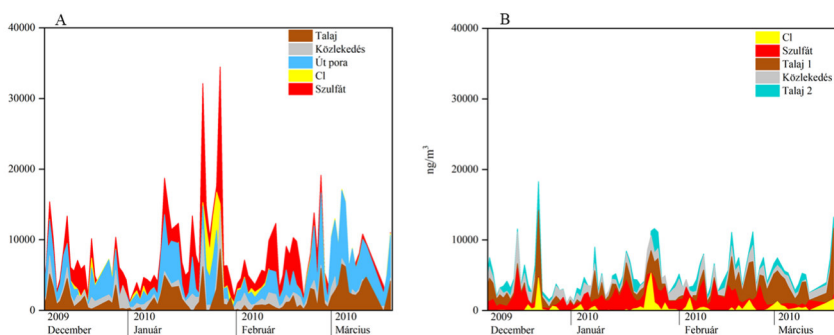
4.1.5. Városi aeroszol források változásai

Annak érdekében, hogy jobb képet kapjunk a két város forrásprofiljára vonatkozóan, megvizsgáltam az azonosított források járulékaiknak időbeli változásait. A 4.1.5.1. ábrán a finom frakcióban, a 4.1.5.2. ábrán pedig a durva frakcióban azonosított források hozzájárulásának időbeli alakulását ábrázoltam.



4.1.5.1. ábra. A forrás-hozzájárulások időbeli alakulása a finom frakcióban Budapesten (A) és Debrecenben (B).

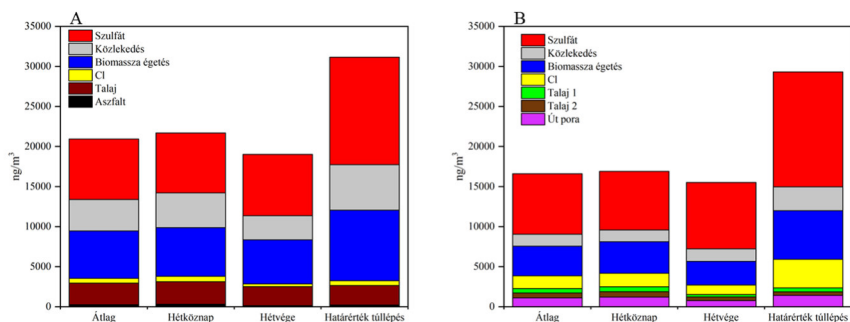
A finom frakcióban a megnövekedett koncentrációk a hideg napokhoz köthetőek (lásd 4.1.2.2 ábra), így nem meglepő módon a biomassza égetés, valamint az olajtüzelésből származó szulfát volt a meghatározó szennyező ezeken a napokon. Márciusban jól láthatóan megnövekedett a közlekedés és talajeredetű összetevők relatív járuléka. A Cl-ban gazdag forrás esetében az időbeni változás hasonló volt a két városban, az epizódok a havazáshoz voltak köthetőek.



4.1.5.2. ábra. A forrás-hozzájárulások időbeli alakulása a durva frakcióban Budapesten (A) és Debrecenben (B).

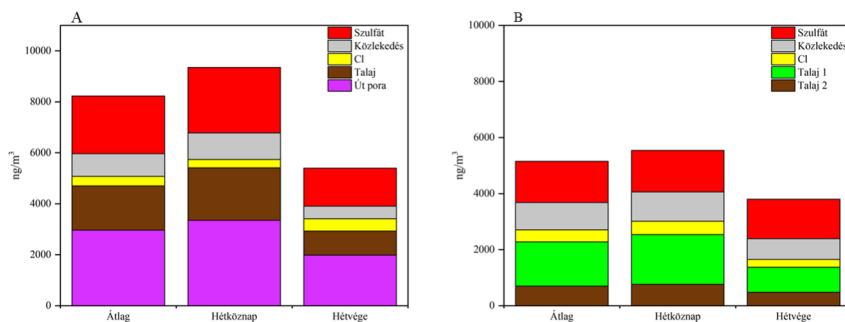
A durva frakcióban is megfigyelhetőek voltak a finom frakcióban látott tendenciák. A hideg napokon a tüzelésből származó szulfát, míg márciusban a közlekedés és a talaj dominált. Cl a havazások után jelent meg.

Elemeztem a források átlagos, hétköznapi és hévtégi hozzájárulásait a finom frakcióban (4.1.5.3. ábra) és a durva frakcióban (4.1.5.4. ábra). A finom frakció esetében külön vizsgáltam azon időszakokat is, amikor a tömegkoncentráció értékek túllépték a 4.1.2. fejezetben részletezett, a WHO által ajánlott $PM_{2,5}$ -re vonatkozó 24 órás határértéket ($25 \mu g/m^3$).



4.1.5.3. ábra. A Budapesten (A) és Debrecenben (B) azonosított források hozzájárulása a finom frakcióban.

Megfigyelhető, hogy a finom frakcióban mindkét városban a szulfát forrás járuléka az átlaghoz képest a határérték túllépések esetében közel kétszeresére nőtt. Ezenkívül látható, hogy a szulfát abszolút hozzájárulása az aeroszol szennyezettséghez a két városban nagyon hasonló volt ($\sim 7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a vizsgált időszakban, amely regionális eredetre utal. A közlekedésként azonosított forrás esetében Budapesten hétvégén kb. 50%-kal kisebb hozzájárulást mértünk, míg Debrecenben nem volt számottevő különbség a hétköznap és a hétköznapok között. Azonban a határérték túllépéseknél ezen forrás hozzájárulása is közel kétszeresére nőtt az átlaghoz képest. A biomassza égetés járuléka a határérték túllépés esetében növekedést mutat a többi időszakhoz képest. A Cl-ral nyomjelzett, a talaj és az aszfalt források hozzájárulásban csökkenés figyelhető meg a hétközi periódusban, míg a többi vizsgált időszakban a járulékok mértéke közel azonos. A közlekedés, a biomassza égetés és a talaj esetében az abszolút járulékok Budapesten jelentősen meghaladták a debreceni értékeket.



4.1.5.4. ábra. A Budapesten (A) és Debrecenben (B) azonosított források hozzájárulása a durva frakcióban.

A durva frakcióban Budapesten a szulfát, a közlekedés a talaj és az út pora források járuléka hétköznaphoz képest hétféjén lecsökkent. Debrecenben a hétköznap és hétféje közötti főbb különbség a talaj forrásnak a hozzájárulásban van, ami nagymértékben lecsökkent a hétféje időszakokban. Továbbá megfigyelhető volt még csökkenés a közlekedés járulékéban azonban ez már kisebb mértékű, mint a talaj esetében. A szulfátként azonosított forrás járuléka azonos értéket mutatott hétköznap és

hétvégén. A két város összehasonlítása során megállapítható, hogy mind a szulfát, mind a közlekedéshez köthető források (közlekedés, út pora, reszuszpendált por) esetében a hozzájárulás mértéke jóval nagyobb volt Budapesten.

4.2. Klór kémiai formájának meghatározása légköri aeroszol mintákban

A 4.1. fejezetben részletett városi aeroszol források azonosítás során megállapítottam, hogy a Cl általában önálló forrásként jelenik meg. A Cl eredete a durva frakcióban egyértelműen az utak sózásával magyarázható. A finom frakcióban az eredete azonban még nem minden esetben tisztázott. Ennek a kérdésnek a megválaszolására további vizsgálatokat végeztem az aeroszol részecskékben lévő Cl kémiai formájának megállapítására nagyfeoldású hullámhossz-diszperzív PIXE módszer segítségével (2.2.1. fejezet).

4.2.1. A légköri klór forrásai

A klór a légköri aeroszol részecskék egyik fontos összetevője. Legnagyobb természetes forrásai az óceánok és a tengerek. Az IPCC szerint 2000-ben 3340 Tg elsődleges tengeri só aeroszol emittálódott globálisan [28]. A tengeri só részecskék fontos szerepet játszanak a Föld energiaegyensúlyában, mind direkt (napsugarak elnyelése és visszaverése) mind indirekt (kondenzációs magként való szereplés felhőképződés során) módon [28]. Továbbá, a tengeri só elpárolgása az egyik forrása a reaktív klórnak, ami felelős az ózon csökkenéséért [139]. A klór méreteloszlása ipari és városi területeken általában bimodális alakot mutat [140, 141]. A klór fő forrása a durva frakcióban a tengeri permet, míg a finom frakcióban általában mesterséges eredetű, forrásai jellemzően az ipari kibocsátás, biomassa égetés, mezőgazdaság, tisztítószeres, szemétegetők. Reis és munkatársai [142] kimutatták, hogy Portugáliában az extrém magas klór koncentráció a PM_{2,5} frakcióban a szerves növényvédőszerektől ered, ami súlyos egészségügyi problémáknak az okozója.

4.2.2. Klórtartalmú aeroszol mintavétele és vizsgálata

A debreceni Atommagkutató Intézetben több mint 20 éve tanulmányozzuk a városi aeroszol szennyezést. Annak ellenére, hogy Magyarország a kontinens közepén fekszik és így a tengeri hatás elhanyagolható [143], a klór a részecskék fő alkotói között található. Néhány esetben 20-30% fölötti koncentráció értékeket mértünk mindkét méretfrakcióban. A durva frakciós klór forrásait egyedi részecske-

analízissel határoztuk meg, pásztázó ion- és elektron-mikroszkonda alkalmazásával [137]. A finom frakció esetében azonban a fent említett módszer nem szolgált használható információval a klór kémiai formájára vonatkozóan. Az elemi összetevők óránkénti alakulásának vizsgálatakor láttuk, hogy nagyon gyakran jelenik meg epizodikus csúcsokban fémekkel (pl. Cu, Zn, Pb) vagy a K-mal együtt [137, 138]. Ezen emissziós epizódok eredete egyelőre tisztázatlan, és az sem tisztázott, hogy ezek az elemi összetevők milyen kémiai kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A finom módusú légköri részecskék kémia formájának a jellemzésére alkalmasak lehetnek a nagy felbontású röntgenemissziós spektroszkópia és a szinkrotron alapú röntgenabszorpciós finom-szerkezetű spektroszkópia (XAFS) módszerek [144, 145]. Azonban XAFS módszerrel végzett mérés a finom módusú klór kémiai formájának jellemzésénél jelentős nehézségekbe ütközött a nagyon gyenge jel miatt [144]. Wonglee és munkatársainak sikerült leírniuk a légköri aeroszolban lévő klór kémiai formáját HR-PIXE-módszer segítségével [146] vastag aeroszol mintákon. Ily módon a durva méretfrakcióban meghatározható volt a klór kémiai formája abban az esetben, amikor a klór koncentráció magasabb volt, mint 1%. Azonban a finom méretfrakcióban az alacsony klór koncentráció nagyon gyenge jelet eredményezett, így a klór kémiai formája nem volt megállapítható.

A doktori disszertációm ezen fejezetében bemutatom a HR-PIXE spektroszkópia módszer alkalmazását a klór kémiai formájának jellemzésére, széles körben alkalmazott szűrőn, vékony aeroszol réteg esetében. A minták a *4.1. fejezetben* bemutatott kampányból származtak.

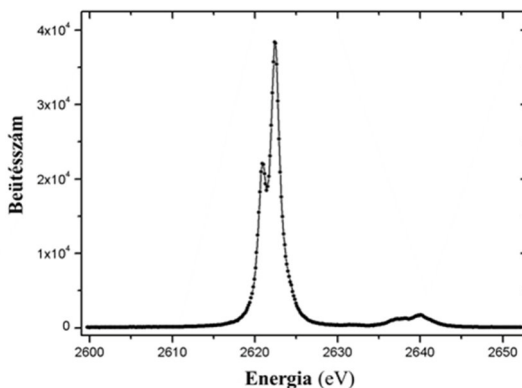
A klór kémiai formájának a meghatározásához két, a klórt magas koncentrációban tartalmazó mintát választottam ki. A minták gyűjtése Budapesten, az OMSZ Gilice-téri mintavevő-állomás, városi háttérterületnek minősülő helyén történt 2010. január 23-án és 26-án. A minták klór-koncentrációi időrendben $1910 \pm 80 \text{ ng/m}^3$ és $1880 \pm 80 \text{ ng/m}^3$ voltak. Ezek a tömegkoncentrációk a teljes tömegkoncentrációnak a 17%, illetve a 10%-át fedték le. A kiválasztott mintákat a Ljubljánban lévő Jožef Stefan Intézetben telepített nagy-feloldású hullámhossz-diszperzív PIXE-mérőrendszer segítségével vizsgáltuk [93]. A mérés gyakorlati megvalósítását a *3.3 fejezet* tartalmazza.

4.2.3. Klór kémiai formájának meghatározása

A légköri aeroszol mintákban lévő klór kémiai formájának jellemzésére különböző referencia vegyületeket használtunk fel: NaCl, CaCl₂, KCl, CuCl₂, NH₄Cl. Ezen referencia anyagok HR-PIXE spektrumait hasonlítottuk össze légköri minták HR-PIXE-spektrumaival.

4.2.3.1. Klór K_α vonalának mérése

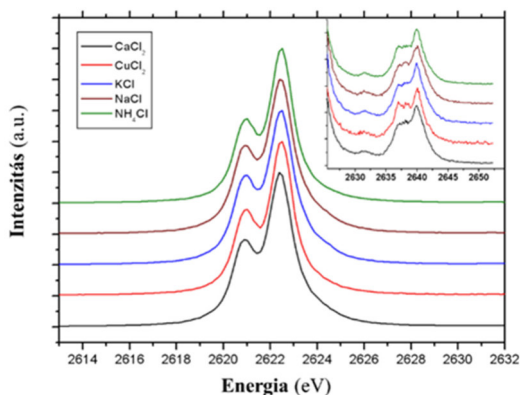
Számos tanulmány arról számol be, hogy a K_α-vonala energiája közvetlen korrelációban van az elem oxidációs állapotával, így elvileg a K_α vonal eltolódásának mérése felhasználható a mintában lévő elem kémiai formájának meghatározásához [78, 91, 147]. Az 4.2.3.1.1. ábrán a NaCl referencia vegyület HR-PIXE K_α spektruma látható.



4.2.3.1.1. ábra. NaCl referencia minta klór K_α vonalának HR-PIXE spektruma.

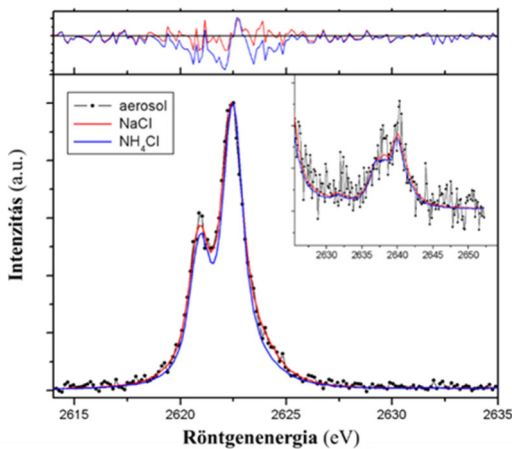
Látható, hogy a kísérleti feloldás (1,59 eV) igen jó, mivel a klór 2p szintjének a LS felhasadása eredményezte Cl K_{α1,2} dublett tisztán megfigyelhető (1,59 eV) [148]. Továbbá a nagyenergiás oldalon (2640 eV-nél) a KL dublett ionizációja következtében szatellit szerkezet alakult ki. Mivel az átmenetben csak az atomtörzs elektronjai vesznek részt, így azt várjuk, hogy K_α vonalak függetlenek lesznek a kémiai kötés hatásától, kivéve a kis energiaeltolódásokat.

S-en és P-on végzett HR-PIXE mérésekből ismert, hogy a K_{α} vonal energiája közvetlen kapcsolatban van az oxidációs állapottal, így a K_{α} vonal eltolódásának mérésével meghatározható a mintában lévő elem oxidációs állapota [91, 149]. Azonban a klór esetében a várt oxidációs állapot gyakorlatilag mindig ugyanaz (-1). A klór nagy elektron-negativitásának a következtében a klór K_{α} -vonalának a mérésénél nem várhatunk jelentős kémiai hatást. Ezt a megállapítást támasztják alá az 4.2.3.1.2. ábrán bemutatott eredmények is. Az ábrán látszik, hogy mind a klórtartalmú referencia mintákban mért K_{α} vonalak, mind pedig a szatellit szerkezetek hasonlóak.



4.2.3.1.2. ábra. A különböző referencia minták klór K_{α} spektrumai. Az ábra jobb felső sarkában a KL-dublett ionizációs szerkezete látható.

Az 4.2.3.1.3. ábra az aeroszol mintában és két referencia vegyületben (NaCl, NH₄Cl) mért klór K_{α} -vonalainak az összehasonlítását mutatja be. A NaCl a természetes források fő összetevője (pl. tengeri permet), az NH₄Cl pedig mesterséges eredetű és elsősorban a légköri gáznemű ammónia és HCl között végbemenő reakció terméke [150]. Épp ezért a két vegyület megkülönböztetése fontos lenne a Cl forrásainak meghatározásában.

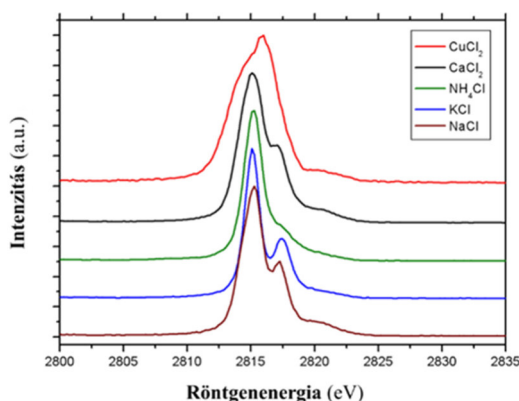


4.2.3.1.3. ábra. Az aeroszol mintában, illetve a NaCl és NH₄Cl referencia mintákban mért Cl K α spektrumainak az összehasonlító ábrája. Az ábra felső részében egy referencia minta és egy aeroszol minta (residual) közötti különbség látható.

Első pillantásra a mért spektrumok hasonlóak. Az aeroszol mintából keletkező jel erős, de a rögzített spektrum alapvetően megerősíti a mintában lévő klór várt oxidációs állapotát. Azonban a spektrum részletesebb elemzése kis különbségeket mutat. A mért aeroszol spektrum közelebb áll a NaCl-hoz, mint a NH₄Cl-hoz, ami arra utal, hogy a klór kémiai formája ebben a konkrét mintában az előbbi (NaCl).

4.2.3.2 Klór K_{β} vonalának mérése

Könnyű elemek esetében a K_{α} vonal a belső héjak közötti átmenetből (1s-2p) származik, ezzel szemben a K_{β} emissziós vonalak a vegyérték héj - belső héj dipól átmenetektől származnak. Ezért a HR-PIXE K_{β} -spektrumok közvetlenül a betöltött vegyértékállapotok p-sűrűségéről szolgálnak információval, és így a mintában lévő adott elem kémiai környezetét tükrözik. A HR-PIXE módszerhez kapcsolódó legtöbb kísérleti és elméleti munka a könnyű elemek kémiai speciációjának vizsgálatánál a K_{β} emissziós mérésekre fókuszál [145, 151, 152]. Ezekben a munkákban megfigyelhető a kémiai forma erőteljes hatása az emittált K_{β} röntgenspektrumban. A probléma az, hogy a sokkal kisebb átmeneti valószínűség gyengébb jelet eredményez, így nehéz alacsony koncentrációkat mérni (pl. klór vékony aeroszol mintákon). Az 4.2.3.2.1. ábrán a referencia minták HR-PIXE klór K_{β} spektrumai láthatóak.



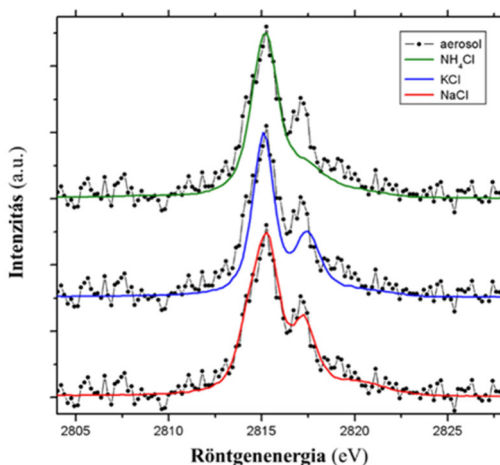
4.2.3.2.1. ábra. A különböző referencia minták klór K_{β} spektrumai.

Az ábráról leolvasható, hogy a felvett spektrumok jelentősen különböznek egymástól, különösen a $K_{\beta x}$ szatellit vonalak intenzitásában és helyében, illetve a fő $K_{\beta 1}$ vonal szélességében és pozíciójában is. A referencia minták közötti különbség lehetőséget nyújt arra, hogy meghatározzuk, milyen kémiai formában van jelen a klór az aeroszol mintában. Az ilyen méréseket azonban akadályozza az alacsony klórkoncentráció és a kis össztömeg. Mivel nem lehetett nagy nyalábáramot alkalmazni a minta sugárkárosodása miatt, így a beütésszám

a K_{β} emissziós vonal esetében nagyon alacsony volt. Ez azt jelenti, hogy a mérés korlátozó tényezője nem a felbontás, hanem elsősorban a kísérleti berendezés teljesítőképessége.

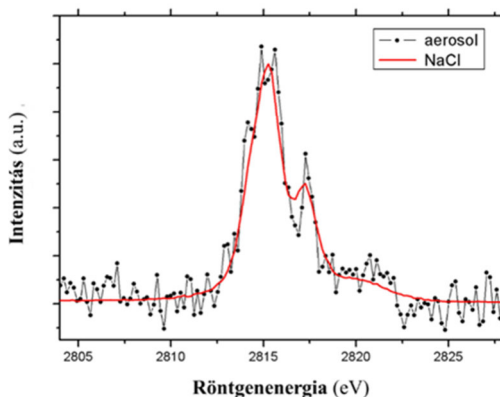
Az általunk alkalmazott spektrométer off-Rowland körös geometriában nagy felületről képes a fotonkat begyűjteni anélkül, hogy a felbontás romlana. Következésképpen, a röntgensugárzást a minta egy nagy felületéről ($8 \times 8 \text{ mm}^2$) gyűjtöttük, ami növelte a mérésünk hatásfokát. Így a viszonylag alacsony proton áramsűrűség mellett a teljes dózis elegendően nagy volt ahhoz, hogy mérni tudjuk a klór K_{β} jeleit az aeroszol mintában. Ennek köszönhetően elegendően nagy volt a beütésszám a spektrumban hogy a kémiai forma elemzés sikeres legyen a mért referencia anyagokkal történő összehasonlításhoz.

Az 4.2.3.2.2. ábrán látható a finom frakciós aeroszol mintából származó klór és néhány referencia vegyület K_{β} spektrumának összehasonlítása.



4.2.3.2.2. ábra. A gyűjtött aeroszol mintából származó klór K_{β} spektruma és az aktuális referencia minták K_{β} spektrumainak összehasonlítása.

Penner és munkatársai ion-kromatográfiát használtak aeroszol minták elemzésére [28]. A mérés során a durva frakcióban a klór fő összetevőjeként NaCl-ot mutattak ki, miközben a finom frakcióban a Cl^- ion nagy korrelációt mutatott a K^+ -ionnal és a NH_4^+ -ionnal, ami mesterséges eredetre utal. A mi méréseink során a 2010. január 23-án gyűjtött aeroszol mintából származó spektrum közelebb állt a NaCl referenciaspektrumhoz, valamint jelentősen különbözött a KCl és NH_4Cl vegyületek spektrumaitól. Hasonló eredményt kaptunk a második (2010. január 26-i mintavétel) aeroszol minta esetében is (4.2.3.2.3. ábra.). Ezen eredmények tudatában arra a következtetésre jutottunk, hogy a finom frakciós klór fő összetétele, az általunk gyűjtött aeroszol mintában NaCl, aminek eredetét az utak sózására lehet visszavezetni.



4.2.3.2.3 ábra. Az általunk 2010. január 26-án gyűjtött aeroszol mintából származó klór K_β spektrumának és a NaCl referencia minta K_β spektrumának az összehasonlítása.

4.3. Villamos nyomvonal építésének hatása Debrecen levegőminőségére

Európában a városi aeroszol szennyezésnek számos forrása van, mind antropogén, mind természetes eredetű. Antropogén eredetű források pl. a fosszilis tüzelőanyagok égetése, a közlekedés, a vegyipar, a hulladékkezelés, a mezőgazdaság, a háztartások által kibocsájtott szennyezők. Természetes eredetű források pl. az ásványi por, a tengeri sópermet, a növények által kibocsájtott illékony szerves vegyületek [153-155]. Mindezekén túl a nagy és közepes szintű építkezési és felújítási munkák ugyancsak jelentős hatással vannak a helyi levegőminőségre, ráadásul hónapokig vagy akár évekig is fennállhat szennyező hatásuk.

Értekezésem ezen fejezetében azt mutatom be, hogy milyen hatással volt a 2011-2014 között megvalósult új villamos nyomvonal építkezés Debrecen város levegőminőségére.

4.3.1. Új villamos nyomvonal építése Debrecenben

Debrecen városa a '70-es évek elejéig kiterjedt villamos hálózattal rendelkezett. 1884-1970 között 6 vonalon közlekedett villamos a városban és a város és a környező települések között (4.3.1. ábra). A villamos vonalak leépülése az 1970-es években kezdődött, a megváltozott közlekedéspolitikának köszönhetően. A viszonylag kis kapacitású, egyvágányú, kitérős rendszerű villamos vonalak kétvágányúvá történő átépítésénél sokkal olcsóbbnak tartották az autóbuzsós közlekedésre történő áttérést. 1975. június 23-án szűnt meg az utolsó villamos szárnyvonal [156]. Ettől az időponttól kezdve 2014-ig egy villamosvonal üzemelt, ami a Debreceni Egyetemet kötötte össze a Főpályaudvarral.

A 2000-es évek elején merült fel egy új nyomvonal megépítésének gondolata, amely végül is az EU támogatásnak köszönhetően 2010 júniusában el is kezdődött. A teljes projekt az elhúzódó kivitelezés miatt csak 2014. február 12-én fejeződött be. Ennek oka, hogy 2012-ben a munkálatok hosszabb időre leálltak. A szünet alatt az építési területeken növények nőttek, az elhagyott építkezési helyszínek és a felhalmozódott építkezési törmelék ki voltak téve a változó időjárásnak (szél, eső). A közel egy éves stagnálás után az építkezés 2013-ban újra elkezdődött. Az új villamosok tesztműködése 2013 júliusában indult el. Végül az új

villamosvonalat 2014 februárjában adták át és megkezdték működésüket az új és modern villamoskocsik is. Párhuzamosan az új pálya fejlesztésével a régi villamospályát is felújították, ami a villamos síneknek a kicserélését jelentette.

A 4.3.1.1. ábrán az új és a régi villamos nyomvonalának a térképe látható. A térképen bejelöltem az Atomki mintavevő állomást (3), illetve az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat (OLM) Debrecenben működő 3 mérőállomását (4,5,6) is.



4.3.1.1. ábra. A régi (kék) és új (piros) villamos nyomvonalterképe.

4.3.2. Aeroszol mintavétel az új villamos nyomvonal építése mentén

Kétféleképpen vettük az aeroszol mintákat az építkezés hatásainak vizsgálatához. Hosszú távú, rendszeres (heti 2) mintavétel zajlott az Atomki udvarán, ami 500 m-re található az új villamos nyomvonaltól. A mintavétel a 3.1. fejezetben leírtak szerint zajlott. Az Atomkiban 2012 szeptemberében és októberében szünetelt a mintavétel, mivel felújítási munkálatok folytak.

Ezen kívül mintavételi kampányokat folytattunk hordozható személyi mintavevővel az építkezés mentén. Erre a célra egy Buck Elit típusú hordozható membrán szivattyúhoz kapcsolható Nuclepore kétfokozatú mintavevőt használtunk [157] (3.1. fejezet). A minta gyűjtése az építkezés mentén, sétálva történt, napi 4 órában, 2011. szeptember 21-30. között. A mintavételi napokon az időjárás száraz és meleg volt.

A begyűjtött mintákon az aeroszol tömegkoncentrációjának meghatározása mérlegeléssel történt. A minták elemösszetételét PIXE módszer segítségével mértük meg a 4.1.1. fejezetben leírtaknak megfelelően.

4.3.3. Aeroszol tömegkoncentráció alakulása a villamos nyomvonal építése közben

Az építkezés a városi aeroszol koncentrációra gyakorolt hatásának becslése érdekében összehasonlítottam a nyomvonal építkezést is magába foglaló 14 éves időszakot. Ez a 14 év magába foglalja az építkezés előtti és utáni időszakot is. A 4.3.3.1. táblázatban mutatom be az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat (OLM) 3 debreceni mérőállomásán mért évi átlagos PM_{10} tömegkoncentrációkat, az Atomki-ban mért éves átlag $PM_{2,5}$, PM_{durva} és PM_{10} tömegkoncentrációkat, a $PM_{2,5}/PM_{10}$ arányokat illetve az évi átlagos csapadék értékeket, 2006-2019 között időszakban.

4.3.3.1. táblázat. Az OLM mérőállomásain mért évi átlagos PM₁₀ (µg/m³) tömegkoncentrációk, az Atomki udvarán mért éves átlag PM_{2,5}, PM_{durva} és PM₁₀ (µg/m³) tömegkoncentrációk, a PM_{2,5}/PM₁₀ arányok illetve az évi átlagos csapadékmennyiség (mm), 2006-2019 között.

	4. OLM PM ₁₀ (µg/m ³)	5. OLM PM ₁₀ (µg/m ³)	6. OLM PM ₁₀ (µg/m ³)	PM _{2,5} (µg/m ³)	PM _{durva} (µg/m ³)	PM ₁₀ (µg/m ³)	PM _{2,5} /PM ₁₀	Csapadék (mm)
2006	35	32	32	15	11	26	0.59	633
2007	29	28	28	13	11	24	0.56	586
2008	30	32	29	14	11	25	0.57	551
2009	28	30	29	15	11	26	0.59	485
2010	30	32	26	10	7	17	0.59	845
2011	34	35	33	15	10	25	0.59	442
2012	38	29	28	24	15	40	0.61	427
2013	27	30	27	14	7	21	0.68	545
2014	29	33	26	14	7	21	0.66	456
2015	28	32	27	13	7	20	0.66	432
2016	27	30	24	11	6	17	0.62	744
2017	27	29	24	12	8	19	0.60	569
2018	23	28	24	11	8	20	0.57	493
2019	25	27	26	10	9	19	0.54	456

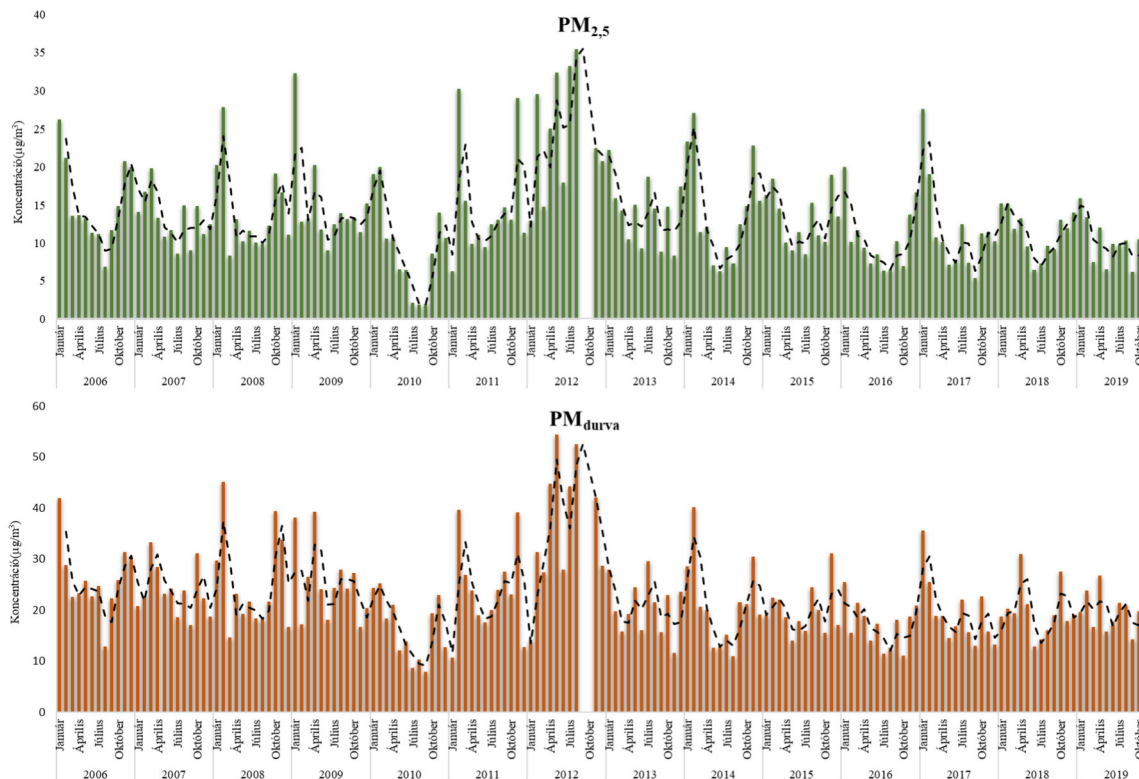
A táblázatból jól látszik, hogy a tömegkoncentráció és a csapadék értékek ellentétes tendenciát mutatnak egymáshoz képest [158, 159]. 2010 rendkívül csapadékos év volt, ennek köszönhetően ebben az évben mért tömegkoncentrációk alacsonyabbak a többi évhez képest. A koncentráció csökkenés főleg az Atomkiban mért adatokban mutatkozik meg. 2006-2011 közötti időszakban az Atomki-ban mért PM₁₀ koncentrációk alacsonyabbak, mint az OLM által mért értékek. 2012-ben, amely évben az intenzív földmunkálatok szüneteltek, ez a tendencia megfordult. Habár a földmunkával járó szennyező források egy időre megszűntek, ennek ellenére a magára hagyott építési törmelékek ki voltak téve a változékony időjárásnak (pl. szél), ami a szálló por (PM₁₀) koncentrációjának növekedését eredményezte az építkezés közelében. Ezek miatt az Atomkiban a PM₁₀ koncentrációk növekedést mutattak az OLM által mért értékekhez képest. Az építkezés befejezése utáni időszakot (2015-2019) vizsgálva megállapítható hogy mind az OLM mérőállomásokon, mind az Atomkiban mért tömegkoncentrációban, mindegyik méretfrakcióban csökkenő tendencia figyelhető meg. Továbbá a PM_{2,5}/PM₁₀ arányokat

vizsgálva, elmondható, hogy a 2006-2013 közötti időszakban – ami magába foglalja az építkezés időtartamát is - az arány 56-ról 68%-ra nőtt, majd 2019-ig fokozatosan lecsökkent 54%-ra. Ez azt jelenti, hogy 2006-2013 között a PM_{10} -en belül a finom ($PM_{2,5}$) részecskék aránya növekvő, majd 2019-ig csökkenő tendenciát mutat.

A 4.3.3.1. ábrán az Atomki-ban mért $PM_{2,5}$ és PM_{durva} tömegkoncentrációkat ábrázoltam havi bontásban. A $PM_{2,5}$ esetében téli maximumok és nyári minimumok figyelhetők meg 2006-2011 között. 2012-ben és 2013-ban a szezonális trend megváltozott és nyári maximum alakult ki, ami a nyomvonal építésével hozható összefüggésbe. Végül 2014-2019 között visszaállt az eredeti tendencia, ami az építkezés előtt volt. A PM_{durva} esetében tavaszi és őszi maximumok figyelhetők meg 2006-2011 között. Ebben a méretfrakcióban is változás történt 2012-ben és 2013-ban, amikor is nyáron alakultak ki maximumok. A tendencia 2014-2019 között szintén visszaállt az építés előtti eredeti állapotra.

Eredmények

Villamos nyomvonal építésének hatása Debrecen levegőminőségére



4.3.3.1. ábra. Az Atomkiban mért $PM_{2,5}$ és PM_{durva} tömegkoncentráció havi bontásban 2006-2019 között. A szaggatott vonal 3 havi mozgó átlagnak felel meg.

Az éves tömegkoncentráció változáson túl, a személyi mintavevő segítségével az építkezés mentén gyűjtött PM_{2,5}, PM_{durva} és PM_{2,5}+PM_{durva} tömegkoncentráció, illetve az OLM 3 debreceni mérőállomásán mért PM₁₀ tömegkoncentráció értékek alakulását is megvizsgáltam a 2011. szeptember 21-30. közötti időszakban (4.3.3.2. táblázat). Megfigyelhető, hogy a PM_{2,5} tömegkoncentrációk 24-51 µg/m³ között változtak. A WHO ajánlása szerint 25 µg/m³ a PM_{2,5}-re vonatkozó 24 órás határérték [2]. Esetünkben ugyan a mintavétel ideje csak 4 óra volt, és a mintavétel az aktív időszakban zajlott, de irányadónak érdemes megjegyezni, hogy az építkezés mentén gyűjtött mintákon mért PM_{2,5} koncentráció ezt az értéket szinte minden esetben meghaladta.

4.3.3.2. táblázat. A személyi mintavevő segítségével, az építkezés mentén gyűjtött PM_{2,5}, PM_{durva} és PM_{2,5}+PM_{durva} tömegkoncentrációk, illetve az OLM 3 debreceni mérőállomása által gyűjtött PM₁₀ tömegkoncentráció értékek 2011. szeptember 21-30. között.

	Az építkezés adatai			OLM Mérőhálózat PM ₁₀ adatai		
	PM _{2,5} µg/m ³	PM _{durva} µg/m ³	PM _{2,5} +PM _{durva} µg/m ³	4. OLM µg/m ³	5. OLM µg/m ³	6. OLM µg/m ³
2011.09.21	24	269	293	28	24	26
2011.09.22	36	255	291	63	40	45
2011.09.23	36	196	232	51	26	34
2011.09.26	39	283	322	48	33	33
2011.09.27	51	596	647	57	43	45
2011.09.28	43	365	408	49	28	48
2011.09.29	33	584	617	24	15	26
2011.09.30	40	519	559	41	21	28

A durva módus esetében (PM_{durva}) a tömegkoncentrációk 196-596 µg/m³ között változtak. A személyi mintavétel esetében a második héten mért tömegkoncentrációk kétszeresei voltak az első hét értékeihez képest. Ez magyarázható az időjárás megváltozásával, ugyanis a második héten feltámadt a szél. Továbbá a személyi mintavevő segítségével mért (PM_{2,5} + PM_{durva}) tömegkoncentrációkat összehasonlítottam az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat 3 debreceni mérőállomásán mért (PM₁₀) értékeivel. Az OLM 3 mérőállomása több km távolságra található az villamos nyomvonal építésétől. Az általunk mért értékek az építkezés

mentén 8-20-szor nagyobbak voltak, mint az OLM mérőállomásokon kapott adatok.

4.3.4. Aeroszol elemkoncentráció alakulása a villamos nyomvonal építése közben

Az Atomki területén 2006-2017 között gyűjtött aeroszol minták elemkoncentrációinak alakulását a finom és durva frakcióban a 4.3.4.1. és a 4.3.4.2. táblázatokban foglaltam össze. Mind 2011-ben, mind 2012-ben megnövekedett koncentrációkat figyelhetünk meg néhány elem esetében, melyek összefüggésbe hozhatók a földmunkálatokkal és a pályaépítéssel. A 2012-es év elején viszont kisebb koncentrációcsökkenés volt észlelhető, ekkor ugyanis a munkafolyamatok szüneteltek.

Eredmények

Villamos nyomvonal építésének hatása Debrecen levegőminőségére

4.3.4.1. táblázat. Az Atomkiban mért finom méretfrakciójú elemkoncentrációk (ng/m³) évi átlag, minimum, maximum és szórás értékei 2006-2017 között.

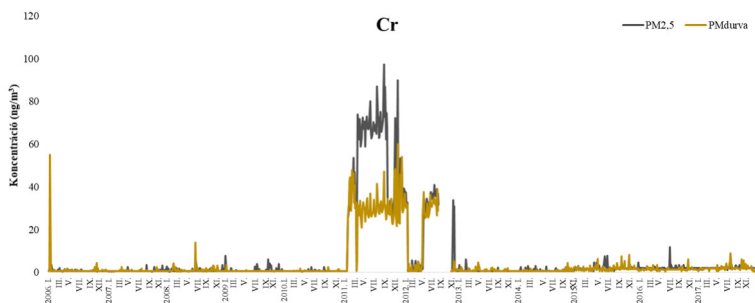
		Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Ba	Pb
2006	Átlag	90	164	-	1116	9	182	66	5	2	109	8	20	2	6	11
	Min	7	5	-	252	1	44	9	<1	1	31	1	4	1	1	2
	Max	363	682	-	3705	37	755	182	22	9	302	66	167	5	19	68
	Szórás	71	130	-	674	8	161	40	4	1	65	11	25	1	3	12
2007	Átlag	179	204	16	1011	10	207	104	6	3	142	10	22	3	6	11
	Min	8	4	3	214	2	24	12	1	1	32	1	4	1	2	1
	Max	669	1504	70	2871	36	742	767	48	7	701	61	107	40	24	40
	Szórás	103	219	27	586	6	129	110	7	1	98	13	15	5	3	8
2008	Átlag	179	246	4	930	13	228	113	7	3	163	7	23	4	6	14
	Min	8	9	3	264	1	25	8	1	<1	33	1	4	1	2	3
	Max	734	1002	6	3411	43	794	370	30	9	431	39	116	9	27	99
	Szórás	152	178	1	535	9	155	73	5	2	87	7	18	2	4	14
2009	Átlag	153	274	24	988	11	223	98	8	3	128	6	15	3	6	10
	Min	6	3	3	122	2	24	2	<1	<1	6	<1	3	1	1	2
	Max	479	1257	32	3257	44	1050	632	35	9	471	28	86	11	16	43
	Szórás	117	254	26	587	10	161	102	7	2	94	8	13	2	3	12
2010	Átlag	114	110	16	768	11	188	40	4	2	69	4	14	6	4	10
	Min	16	2	2	15	1	1	1	1	<1	3	<1	1	1	2	2
	Max	440	994	51	3204	59	658	214	65	9	463	30	54	18	11	37
	Szórás	74	138	10	649	11	159	44	7	2	67	5	11	5	2	6
2011	Átlag	211	312	14	1288	16	302	110	10	7	326	10	21	9	6	11
	Min	2	11	4	4	3	5	2	1	1	1	<1	1	2	3	2
	Max	731	1539	60	4437	76	1810	375	50	19	824	62	163	23	11	66
	Szórás	132	263	12	973	16	296	82	9	4	188	11	19	5	3	9
2012	Átlag	179	265	13	1054	14	263	95	9	4	175	9	19	3	9	9
	Min	12	5	3	145	3	41	9	1	2	6	1	3	2	3	3
	Max	1241	2954	33	5658	34	862	585	96	18	1048	99	92	7	29	22
	Szórás	172	422	9	909	9	208	94	13	3	153	15	15	1	7	6
2013	Átlag	175	229	12	830	13	209	96	7	3	118	4	16	3	8	8
	Min	12	3	4	167	2	10	3	1	1	4	1	2	2	3	2
	Max	1017	3054	27	2708	117	1198	971	82	17	977	26	83	5	32	34
	Szórás	143	384	6	507	21	176	130	12	2	126	4	12	1	7	5
2014	Átlag	134	203	-	915	7	297	81	7	3	133	3	19	4	6	11
	Min	12	10	-	16	1	4	2	1	1	4	1	2	2	2	3
	Max	466	733	-	3023	29	1404	232	25	13	407	11	101	8	13	46
	Szórás	100	173	-	644	6	274	55	5	2	88	2	17	2	3	9
2015	Átlag	197	202	-	936	15	296	109	9	4	147	3	17	3	6	9
	Min	6	8	-	163	<1	20	6	1	<1	12	1	1	1	2	<1
	Max	684	1393	-	2811	115	1724	946	68	49	728	53	106	8	16	49
	Szórás	205	241	-	531	18	248	136	10	6	120	5	14	1	3	8
2016	Átlag	152	280	20	700	5	240	132	8	3	130	3	14	48	14	11
	Min	11	6	5	77	<1	36	13	<1	<1	21	<1	2	2	4	4
	Max	905	2435	41	2699	19	2455	889	65	12	673	25	53	162	59	27
	Szórás	199	314	7	450	5	287	140	8	2	89	3	9	64	20	5
2017	Átlag	65	248	19	816	9	207	127	7	3	129	2	19	27	6	17
	Min	10	4	6	166	1	36	6	1	<1	23	<1	4	2	4	6
	Max	308	1040	41	4609	91	847	889	30	8	385	7	158	162	9	60
	Szórás	60	222	6	720	13	174	139	5	2	73	2	25	50	2	15

Eredmények
Villamos nyomvonal építésének hatása Debrecen levegőminőségére

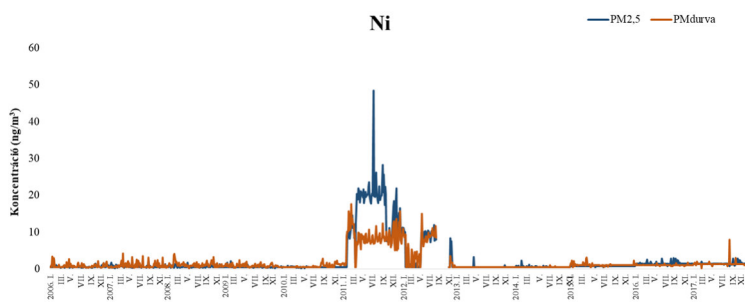
4.3.4.2. táblázat. Az Atomkiban mért durva méretfrakciójú elemkoncentrációk (ng/m³) évi átlag, minimum, maximum és szórás értékei 2006-2014 között.

		Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
2006	Átlag	249	801	13	213	38	142	368	21	3	6	347	1	8	12	7	7
	Min	19	56	3	35	2	27	74	3	<1	1	79	<1	1	2	2	2
	Max	966	3243	35	1422	371	557	1176	89	55	19	1146	3	34	110	20	25
	Szórás	185	643	7	231	78	97	243	16	14	4	229	1	7	17	4	6
2007	Átlag	326	873	13	173	45	156	441	23	1	7	376	1	9	12	7	8
	Min	17	33	2	35	2	27	42	3	<1	1	51	<1	1	2	2	2
	Max	1089	3243	52	1422	371	760	1561	89	55	25	1313	4	64	110	23	39
	Szórás	207	695	8	178	66	124	318	18	12	5	268	1	11	15	4	9
2008	Átlag	304	866	12	207	75	156	457	23	1	7	381	1	6	13	9	10
	Min	12	51	2	24	2	32	32	1	<1	1	54	<1	1	2	1	2
	Max	1059	2949	36	1130	406	514	2576	79	14	23	1485	4	34	79	74	33
	Szórás	212	652	7	212	62	110	388	17	2	5	300	1	7	13	10	8
2009	Átlag	189	618	10	176	50	111	284	16	1	5	241	-	4	6	8	4
	Min	14	41	2	36	2	22	34	1	<1	1	40	-	<1	1	2	1
	Max	669	2831	35	1384	408	475	1226	69	3	24	847	-	23	25	29	15
	Szórás	156	539	6	174	52	77	233	13	1	4	170	-	5	4	6	3
2010	Átlag	254	480	13	182	44	93	220	14	1	4	215	1	5	8	7	5
	Min	14	6	2	17	1	14	7	1	1	<1	17	<1	1	1	2	1
	Max	746	2007	52	573	470	325	779	86	3	16	890	3	45	151	47	35
	Szórás	178	414	11	124	57	66	173	12	1	3	165	1	7	13	6	4
2011	Átlag	408	889	15	246	34	166	360	24	32	9	419	9	11	9	12	5
	Min	153	7	5	18	4	14	22	1	5	1	41	1	1	1	3	2
	Max	1202	4887	29	1209	173	634	1345	91	60	28	1437	18	87	66	40	20
	Szórás	208	854	6	239	30	136	272	20	8	6	266	3	17	9	8	3
2012	Átlag	234	513	12	147	37	95	242	15	21	6	239	7	6	6	9	4
	Min	28	53	3	35	3	10	37	1	1	2	7	1	1	1	2	2
	Max	805	2117	71	1329	491	309	916	61	39	16	793	15	35	19	25	6
	Szórás	143	426	10	174	64	63	175	11	14	3	160	3	7	4	5	1
2013	Átlag	242	488	13	141	29	93	233	13	2	4	187	-	3	6	8	5
	Min	4	60	1	30	2	16	37	2	1	1	5	-	1	1	3	2
	Max	1087	4002	51	702	317	535	1546	112	5	25	1306	-	29	32	35	9
	Szórás	174	560	10	141	45	82	221	14	1	4	186	-	4	5	6	2
2014	Átlag	267	478	10	152	23	109	232	14	2	5	226	2	3	7	8	7
	Min	34	39	2	26	1	12	22	1	1	<1	1	1	1	0	2	3
	Max	722	1532	27	1366	119	604	759	42	6	15	745	4	16	37	22	16
	Szórás	133	358	5	169	26	89	165	10	1	3	169	1	3	6	5	3
2015	Átlag	137	359	7	115	78	93	253	13	2	4	209	1	2	4	7	4
	Min	3	27	2	23	3	21	13	1	<1	1	34	<1	1	1	2	2
	Max	865	1656	17	773	344	416	1594	73	8	13	1004	3	20	31	27	12
	Szórás	167	307	3	98	65	73	232	12	1	3	172	1	3	4	4	2
2016	Átlag	165	501	24	108	171	77	287	12	2	4	171	-	3	5	7	-
	Min	3	27	8	19	14	14	2	1	<1	1	2	-	<1	1	3	-
	Max	945	2915	348	1234	706	455	1683	71	6	15	762	-	11	25	15	-
	Szórás	165	492	38	144	147	65	302	11	1	3	135	<1	2	3	3	-
2017	Átlag	252	661	23	121	150	93	299	15	2	5	223	2	3	6	5	-
	Min	36	54	10	25	10	19	45	2	<1	<1	29	<1	1	0	2	-
	Max	971	2625	44	991	659	313	1136	51	9	16	796	8	16	29	8	-
	Szórás	181	525	8	146	127	60	211	12	2	4	151	2	2	4	2	-

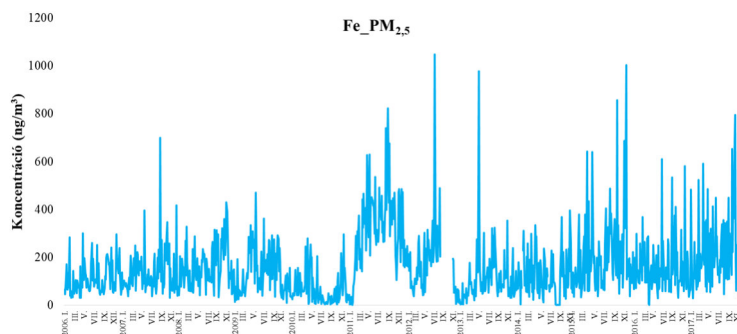
A vizsgált elemek közül a legjelentősebb változás a Cr és Ni koncentrációkban figyelhető meg, mely mindkét méretfrakcióban kimutatható volt. A Cr esetében a koncentrációnövekedés 2011-ben 40-50-szeres, míg 2012-ben 20-szoros volt. A Ni koncentrációjának a növekedése kisebb mértékű volt, 2011-ben 8-szoros, míg 2012-ben 5-szörös. A Cr és Ni elemek mellett a Fe és Mn elemek koncentrációja is növekedést mutatott, bár ez kisebb mértékű volt. A 4.3.4.1. ábrán a Cr, míg 4.3.4.2. ábrán pedig a Ni koncentrációjának az alakulását mutatom be 2006-2014 között. A Fe, illetve a Mn esetében a változás a finom frakcióban észlelhető jobban (4.3.4.3, 4.3.4.4. ábra), ami mesterséges forrásra utalhat.



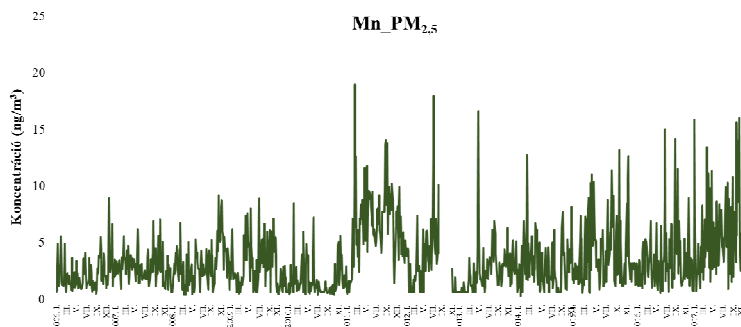
4.3.4.1. ábra. A Cr koncentrációjának alakulása a finom (PM_{2,5}) és a durva (PM_{durva}) frakcióba 2006-2017 között.



4.3.4.2. ábra. A Ni koncentrációjának alakulása a finom (PM_{2,5}) és a durva (PM_{durva}) frakcióba 2006-2017 között.



4.3.4.3. ábra. A Fe koncentrációjának alakulása a finom ($PM_{2,5}$) frakcióba 2006-2014 között.



4.3.4.4. ábra. A Mn koncentrációjának alakulása a finom ($PM_{2,5}$) frakcióba 2006-2017 között.

A 4.3.4.3. és 4.3.4.4 táblázatban a villamos nyomvonal építkezés mentén, a személyi mintavevő segítségével gyűjtött finom ($PM_{2,5}$) és durva (PM_{durva}) frakciós elemkoncentrációkat mutatom be, amelyet összehasonlítottam az Atomkiban mért elemkoncentrációkkal egyazon mintavételezési időszakra nézve (2011. 09. 21-30.), illetve a mintavétel megelőző 4 év azonos időszakának átlagával (2006. szept. -2009. szept).

Eredmények

Villamos nyomvonal építésének hatása Debrecen levegőminőségére

4.3.4.3. táblázat. A személyi mintavevő segítségével a villamos nyomvonal építkezés mentén gyűjtött PM_{2,5} elemkoncentrációk.

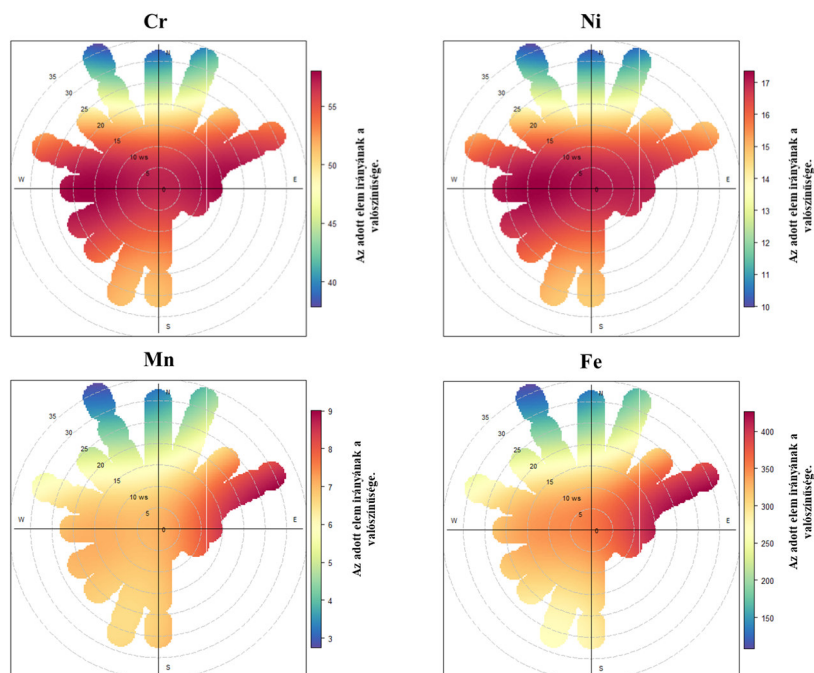
	Atomki 2006-2009				Atomki 2011				Építkezés 2011			
	Átlag	Min	Max	Szórás	Átlag	Min	Max	Szórás	Átlag	Min	Max	Szórás
Al	163	32	352	94	254	109	384	115	325	172	457	108
Si	286	21	701	203	512	167	815	198	1600	654	4717	1327
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	946	317	3411	629	1283	296	2375	767	1431	439	2720	731
Cl	8	2	21	5	37	9	65	39	191	27	552	178
K	182	35	414	104	258	47	396	121	384	250	552	92
Ca	116	15	228	65	195	103	346	75	807	315	1846	479
Ti	8	1	21	6	15	6	23	5	29	15	51	11
V	1	<1	2	<1	1	1	2	<1	-	-	-	-
Cr	2	<1	6	2	54	28	87	24	-	-	-	-
Mn	4	1	7	2	9	6	14	2	15	10	23	4
Fe	169	33	315	85	419	288	677	110	471	310	874	196
Ni	1	<1	1	<1	15	8	26	7	-	-	-	-
Cu	7	1	26	5	14	3	62	19	18	6	35	12
Zn	15	4	37	9	16	3	31	8	26	17	41	9
Br	2	1	4	1	3	2	5	1	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	6	2	15	3	7	4	9	2	23	21	23	3
Pb	9	2	25	6	10	6	16	4	-	-	-	-

4.3.4.4. táblázat. A személyi mintavevő segítségével a villamos nyomvonal építkezés mentén gyűjtött PM_{durva} elemkoncentrációk.

	Atomki 2006-2009				Atomki 2011				Építkezés 2011			
	Átlag	Min	Max	Szórás	Átlag	Min	Max	Szórás	Átlag	Min	Max	Szórás
Al	284	26	831	169	565	319	712	147	5361	2710	9820	2267
Si	758	51	1882	473	1473	672	2038	491	35363	13600	94800	25276
P	10	3	18	5	18	12	29	6	188	39	444	122
S	128	36	490	86	181	67	429	112	779	487	1240	286
Cl	34	7	169	31	26	17	38	7	644	380	1020	211
K	130	27	330	73	237	105	341	79	3793	2090	6530	1448
Ca	350	48	892	196	548	265	727	168	17695	6960	37500	11860
Ti	19	2	52	12	38	16	58	14	699	305	1110	266
V	1	<1	2	1	2	1	3	<1	25	15	40	10
Cr	1	<1	2	<1	29	25	34	3	99	51	189	47
Mn	6	1	16	4	14	7	19	4	208	105	352	90
Fe	316	46	719	173	609	278	843	198	8204	3930	14400	3533
Ni	1	<1	2	<1	8	6	10	1	52	38	64	13
Cu	6	1	29	5	6	3	12	3	48	23	72	20
Zn	9	2	33	7	7	1	14	4	124	71	387	108
Br	-	-	-	-	-	-	-	-	22	19	26	4
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	90	51	155	33
Ba	7	3	19	4	16	6	24	7	309	146	598	147
Pb	3	1	12	3	6	4	8	2	125	29	470	146

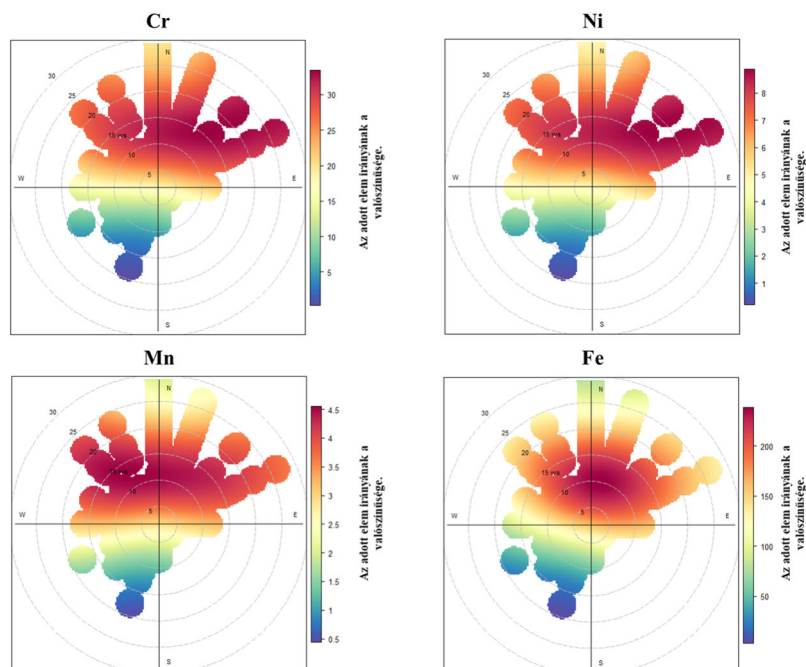
A durva frakció esetében 10-szer, a finom frakció esetében pedig 1,5-2-szer nagyobb koncentráció értékeket mértünk a villamos nyomvonal építkezés mentén, mint az Atomkiban. A durva frakcióban a vizsgált elemek közül Si és Ca elemek dominálnak. Azonban a többi ásvány összetevő, pl. Al, K, és Fe esetében is nagy koncentrációértékeket mutattunk ki. Az elemösszetétel tekintetében a villamos nyomvonal építkezés mentén gyűjtött aeroszol összetétele nem különbözött egy „átlagos” aeroszol minta elemösszetételétől, csak az alkotók elemkoncentrációk voltak nagyobbak. Volt ugyanakkor néhány kivétel. A P megszokott módon egy természetes, biogén eredetű elem, amely csak a durva frakcióba kimutatható, azonban esetünkben a magas koncentráció és a magas dúsulási tényező (EF: 18.79) antropogén eredetre utal. A Pb tipikusan antropogén eredetű elem és általában a finom frakcióban tűnik fel nagyobb koncentrációkban. Jelen esetben a finom frakcióban a koncentrációja kimutatási határ alatt volt a vizsgált időszak során. Egyetlen napon viszont, 2011. szeptember 26-án, extrém nagy koncentráció értéket mértünk (3255 ng/m^3) amely többszörösen meghaladja az 500 ng/m^3 -es egészségügyi határértéket [38]. Ennek a kiugró értéknek az eredete még nem tisztázott, azt valószínűsítjük, hogy egy adott munkafázisnak az eredménye.

Megvizsgáltam továbbá a Cr, Ni, Mn, Fe elemek koncentrációjának lokális széliránytól és szélességtől való függését a nyílt forráskodó polarPlot program segítségével [160]. A vizsgált időszak a 2011. március és november közötti (4.3.4.5 ábra) illetve a 2012. május és december közötti (4.3.4.6 ábra) időszakra terjed ki, mivel ekkor volt észlelhető ezen elemek koncentrációjának jelentős megemelkedése.



4.3.4.5. ábra. A Cr, Ni, Mn, Fe elemek lokális szélirány szerinti eloszlása 2011. március és november között a finom ($PM_{2,5}$) frakcióban. A sugáron a szélesség (m/s) van megjelenítve, a színskála pedig az adott elem irányának a valószínűségét ábrázolja.

A 4.3.4.5. ábrán látható hogy a Cr és Ni esetében magas koncentrációkat mértünk ha a szélirány ÉNy, Ny, DNy-i volt, míg a Fe és Mn esetében ÉK-i szél mellett növekedett meg a koncentráció. A Cr és Ni esetében megfigyelt irány összhangban van az új villamos nyomvonal építésnek valamint a régi felújításának irányával az Atomki mérőhelytől kiindulva, míg a Mn és Fe a régi sínvályától származik.



4.3.4.6. ábra. A Cr, Ni, Mn, Fe elemek lokális szélirány szerinti eloszlása 2012. május-december között a finom ($PM_{2,5}$) frakcióban. A sugáron a szélesség (m/s) van megjelenítve, a színskála pedig az adott elem irányának a valószínűségét ábrázolja.

A 4.3.4.6. ábrán látható, hogy 2012-ben a megnövekedett koncentrációk ÉNy, É, ÉK irányból érkeztek. Ez összhangban van a villamos nyomvonal építésnek az irányával az Atomki mérőhelytől kiindulva. 2012-ben a villamos nyomvonal építése mellett a Debreceni Egyetem előtti körforgalom építése is zajlott, ami az Atomkitől északi irányban található. Ez az építkezés is hozzájárulhatott a megnövekedett koncentrációkhoz.

A szélirány analízis segítségével kimutattuk, hogy Cr, Ni, Mn és Fe esetében megfigyelt koncentráció növekedés a villamos nyomvonal építésnek és felújításának a hatása. Továbbá, 2012-ben a villamos nyomvonal építése mellett a Debreceni Egyetem előtt kialakított körforgalom építése is hozzájárult az elemek koncentrációjának a növekedéséhez.

Összefoglalás

Doktori értekezésemben az Atommagkutató Intézet Ionnyaláb-fizikai osztályán végzett kutatási munkám eredményeit mutattam be „Lakott területek aeroszol terhelésének vizsgálata” témakörben. Munkám során városok aeroszol szennyezettségének összehasonlító vizsgálatát végeztem el, párhuzamos kampányokban gyűjtött aeroszol minták elemösszetételének, valamint a szennyező források meghatározásán keresztül. Emellett új analitikai technikát alkalmaztam aeroszol minták kémiai jellemzésére, az elemek kémiai speciációjára. Vizsgáltam továbbá, hogy az építkezések miatt a levegőbe kerülő aeroszol milyen hatással van a környezetre.

1. Budapest és Debrecen aeroszol terhelésének összehasonlító vizsgálata

A 2009. december 8. és 2010. március 18. között lefolytatott mintavételezési kampány során gyűjtött aeroszol minták elemzésével összehasonlítottam Budapest és Debrecen aeroszol terhelését. Megállapítottam, hogy a PM_{10} , a $PM_{2,5}$, illetve a PM_{durva} tömegkoncentrációk átlagosan nagyobbak voltak Budapesten, mint Debrecenben. A $PM_{2,5}/PM_{10}$ arány 63-79% között mozgott mindkét város esetében, ami azt mutatja, hogy a vizsgált időszakban a finom frakciós aeroszol részecskék koncentrációja dominált. A tömegkoncentrációk napi alakulása alapján kimutattam, hogy hétvégén kisebb koncentrációk voltak mérhetőek, mint hétköznap. A WHO által ajánlott napi PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) és $PM_{2,5}$ ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) határértékek figyelembevételével megállapítottam, hogy a mintavételi időszakban a PM_{10} esetében Budapesten 7, Debrecenben 1, míg a $PM_{2,5}$ esetében Budapesten 34, Debrecenben 18 esetben haladta meg a mért aeroszol koncentráció a WHO által ajánlott limitet. A mintavételi időszakra vonatkozó napi átlaghőmérséklet ismeretében kimutattam, hogy a határérték túllépések esetében a hőmérséklet fagypont alatt volt.

Az elemösszetétel vizsgálata során megállapítottam, hogy a természetes eredetű elemek (Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ba) és a klór a durva frakcióban domináltak, míg az antropogén eredetű elemek (S, K, Cu, Zn, Pb) a finom frakcióban voltak uralkodóak. A két városban hasonló

koncentrációkat mértünk a regionális transzportból származó S valamint a biomassa égetés nyomjelzőjeként szolgáló K esetében, míg a közlekedéshez köthető elemek Budapesten 2-3-szor nagyobb koncentrációkban voltak jelen. A Cl idősorában epizódszerűen megjelenő csúcsok a havazásokhoz voltak köthetők.

Azonosítottam a szennyező forrásokat EPA PMF 5.0 receptormodell segítségével. Megállapítottam a források profiljait valamint az egyes források relatív és abszolút járulékait. A durva frakcióban mindkét helyszínen 5 forrást azonosítottam. Budapesten a talaj, a közlekedés, az út pora, a szulfát és a Cl-ral nyomjelzett források, míg Debrecenben az 5 faktorhoz az alábbi forrásokat rendeltem: kétféle talaj (futóhomok és lösz), a közlekedés, a szulfát és a Cl-ral nyomjelzett forrás. A finom frakcióban Budapesten 6 (talaj, közlekedés, biomassa égetés, szulfát, Cl), Debrecenben pedig 7 (biomassa égetés, közlekedés, szulfát, Cl, út pora, kétféle talaj (futóhomok és lösz)) szennyező forrást találtam.

Amíg a regionális transzportból származó szulfát járuléka azonos volt a két városban, addig a közlekedéshez köthető források hozzájárulása Budapesten lényegesen nagyobb volt, mint a debreceni mintavételi helyen. Megállapítottam, hogy a szennyezett napokon (amikor a $PM_{2,5}$ koncentráció magasabb volt, mint $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) jelentősen megnövekedett a szulfát, a háztartási tüzelés valamint a közlekedés járuléka az átlaghoz képest. Hétféteken és ünnepnapokon lecsökkent a közlekedéshez köthető források járuléka.

2. Klór kémiai formájának meghatározása légköri aeroszol mintákban

A kutatás során a Budapest-Debrecen kampány során gyűjtött aeroszol minták vizsgálatát végeztem nagy-feloldású (HR) hullámhossz-diszperzív PIXE módszer segítségével a Cl kémiai formájának megállapítására. A Ljubljánban lévő Jožef Stefan Intézetben telepített HR-PIXE mérőrendszer segítségével egy aeroszol mintán felvett klór K_{α} és K_{β} karakterisztikus röntgenvonalainak HR-PIXE-spektrumát hasonlítottam össze klórt tartalmazó referenciavegyületek K_{α} és K_{β} HR-PIXE-spektrumaival.

A K_{α} vonalak összehasonlítása alapján megállapítottam, hogy mind az aeroszol mintákban mind a referencia vegyületekben lévő klór oxidációs állapota a vártak megfelelő volt (-1).

A K_{β} vonalak alapján a vizsgált aeroszol mintában lévő klór fő komponenseként a NaCl-t azonosítottam. A kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy a HR-PIXE módszer alkalmas a klór kémiai formájának a jellemzésére aeroszol mintákon (vékony aeroszol réteg szűrőn), és ezáltal kiegészítője lehet hagyományos nukleáris és kémiai analitikai technikáknak. A klór kémiai formájáról kapott információkkal lehetőség nyílik többek között a klórtartalmú részecskék forrásainak és toxicitásának vizsgálatára.

3. Villamos nyomvonal építésének hatása Debrecen levegőminőségére

A munka során vizsgáltam a 2011-2014 között megvalósult 2-es villamos nyomvonal építésének a hatását Debrecen város levegőminőségére. Összehasonlítva az Atomkiban és az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat (OLM) 3 debreceni mérőállomásán mért átlagos tömegkoncentráció adatokat az építkezésre valamint az építkezés előtt 5 évre visszamenőleg, megállapítottam, hogy a villamos nyomvonal építése alatt az építkezéshez közeli városi háttér mérőállomáson (Atomki) jelentős növekedés volt megfigyelhető mind a $PM_{2,5}$, mind a PM_{10} koncentrációk tekintetében. Továbbá a tömeg- és elemkoncentrációk havi átlagainak vizsgálatából megállapítottam, hogy az építkezés alatt megváltoztak az évszakos tendenciák is.

A személyi aeroszol terhelés vizsgálata során kimutattam, hogy az építkezés mellett közvetlenül 10-20-szor nagyobb $PM_{2,5}+PM_{durva}$ koncentrációk voltak mérhetőek, mint a közeli városi háttérterületen.

Kimutattam, hogy az elemi összetételben egyik méretfrakcióban sem volt szignifikáns változás. Azonban a Fe, Mn, Ni és Cr koncentrációjának jelentős növekedését figyeltem meg a mintákban a villamos nyomvonal építkezés ideje alatt. Ezen elemek lokális szélirány szerinti eloszlásából megállapítottam, hogy a koncentrációnövekedés a villamos nyomvonal építésnek volt tulajdonítható. Továbbá néhány, közvetlenül az építkezés mellett gyűjtött mintán igen nagy Pb koncentrációk voltak mérhetőek. Megállapítottam, hogy a villamos nyomvonal építése során keletkezett

Összefoglalás

többlet aeroszol terhelés, helyi, csupán a villamosvonal közelében lévő néhány utcára terjedt ki. Azonban, akik az építkezés mellett éltek vagy dolgoztak, több évig folyamatosan megnövekedett $PM_{2,5}$ és PM_{10} szinteknek valamint magas nehézfém koncentrációknak voltak kitéve.

Summary

In my PhD thesis the work carried out in the Laboratory of Ion Beam Physics of the Institute for Nuclear Research was presented in the topic of “Investigation of aerosol pollution in residential areas”. The first part of my thesis is a comparative study on aerosol pollution in Budapest and Debrecen. I determined the aerosol concentration and its elemental composition, identified the pollution sources and studied their dependence on meteorological conditions and anthropogenic activities. I applied an analytical technique which allows to investigate the chemical forms of elements in aerosol samples. Finally I studied the short- and long-term effects of large-scale construction projects – such as building of a new tramway in Debrecen – on the air quality of a city.

1. Comparative study of aerosol pollution in Budapest and Debrecen

I have compared the atmospheric particulate matter (APM) pollution in Budapest and Debrecen by analyzing daily aerosol samples collected between December 8, 2009 and March 18, 2010. The mass concentrations of PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_{coarse} were on average higher in Budapest than in Debrecen. The $PM_{2.5}/PM_{10}$ ratio ranged from 63 to 79% for both cities, indicating that the concentration of fine fraction aerosol particles dominated during the study period. Based on the daily evolution of mass concentrations, it was shown that there were lower concentrations on weekends than on weekdays. The daily concentration of PM_{10} exceeded the 24-h AQ limit value ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 7 times in Budapest and 1 time in Debrecen. In the case of $PM_{2.5}$ fraction the number of exceedances of the WHO recommended limit value ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) were 34 in Budapest and 18 in Debrecen. At the time of the exceedances the daily average temperature was below freezing.

Elements of natural origin (Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ba) and chlorine was found to be dominant in the coarse fraction while elements of anthropogenic origin (S, K, Cu, Zn, Pb) were predominant in the fine fraction.

Summary

Similar concentrations were measured in the two cities in the case of S which originates from regional transport and K which serves as a tracer for biomass combustion. Traffic-related elements were present in 2-3 times higher concentrations in Budapest. The episodic peaks in the Cl time series could be attributed to snowfall.

Sources of APM pollution were identified by using the EPA PMF 5.0 receptor model. The profiles of the sources, and the relative and absolute contributions of each source were established. The following sources were identified in the coarse fraction in Budapest: soil, traffic, road dust, sulphate and a Cl-traced source. In Debrecen two types of soil (quicksand and loess), traffic, sulphate and a Cl-traced source were recognized in the coarse mode. Sources determined in the fine fraction were soil, traffic, biomass burning, sulphate, and a Cl rich source in Budapest and biomass burning, traffic, sulphate, the Cl-rich source, road dust and two types of soil in Debrecen.

The contribution of sulphate (which originates from regional transport) was the same in the two cities, while the contribution of sources related to traffic was significantly higher in Budapest. On days when the PM_{2.5} concentration exceeded the WHO recommended limit value (25 µg/m³) the contribution of sulphate, domestic heating and traffic increased significantly compared to the average. On weekends and holidays the contribution of soil and traffic decreased.

2. Chemical speciation of chlorine in aerosol samples

During this research aerosol samples from the Budapest-Debrecen campaign were examined by a high-resolution (HR) wavelength dispersive PIXE method to determine the chemical form of Cl. The study was carried out at the HR-PIXE measurement system installed at the Jožef Stefan Institute in Ljubljana. High-resolution PIXE spectra of chlorine K α and K β characteristic X-ray lines in an aerosol sample were compared with the corresponding HR-PIXE spectra of chlorine-containing reference compounds.

The oxidation state of chlorine was found to be -1, as expected, by examining the chlorine K α spectra of various reference compounds as well as several aerosol samples.

Summary

I identified that chlorine was present in the form of NaCl in aerosol samples by comparing the K_{β} HR-PIXE spectra of chlorine in the fine fraction aerosol samples and the Cl K_{β} spectra of reference compounds.

The high-resolution (HR) wavelength dispersive PIXE method was found to be suitable for the characterization of the chemical form of chlorine in aerosol samples (thin aerosol layer on a filter) and thus it can serve as a complementary analysis to traditional nuclear and chemical analytical methods. The information obtained on the chemical state of chlorine makes it possible to study, among other things, the sources and toxicity of chlorine-containing particles.

3. Impact of the construction of a new tramway on the air quality of Debrecen

In this study the long and short term impact of the construction of tram line 2 was examined on the air quality of the city of Debrecen. Mass concentrations measured at Atomki urban background site and at the 3 monitoring stations of the National Air Quality Monitoring Network (OLM) in Debrecen was compared for a 12 years long period including 5 years before and 5 years after the construction. During the years of the tramline construction (2011-12) the concentrations of $PM_{2.5}$ and PM_{10} increased significantly at the nearby urban background station (Atomki). Furthermore, the seasonal trends of the mass and elemental concentrations were changed, too. However, there was no significant change in the elemental composition in any of the size fractions. The concentration of Fe, Mn, Ni and Cr elements increased considerably during the construction. From the distribution according to the local wind direction and wind speed I concluded that the increase in the concentration of these elements could be attributed to the construction of the tramline.

Aerosol samples were collected using a personal sampler direct next to the construction site in a two-weeks long campaign. The concentration of PM_{10} was 10-20 times next higher at the construction site than in the nearby urban background area. Furthermore, very high Pb concentrations were measured in some days next to the construction site.

Summary

I have shown that larger-scale constructions such as the construction of a new tramway has only a local effect on the level of aerosol pollution in a city. The excess aerosol pollution caused by the construction was only local, did not expand to the whole city, only to about few streets nearby. However, individuals who lived or worked next to the construction were exposed to significantly increased $PM_{2.5}$ and PM_{10} levels with high heavy metal contents continuously during the construction period.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Kertész Zsófiának, a szakmai irányításért és támogatásért, melyek nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

Köszönöm az Atomki „Aeroszol csoportjának”, közvetlen munkatársaimnak, Dr. Angyal Anikónak, Dr. Szoboszlai Zoltánnak, Török Zsófiának, és Papp Enikőnek az évek során nyújtott rendkívüli támogatást és segítséget, ami erőt adott nekem a munkám sikeres elvégzéséhez.

Köszönöm az Atomki „Ionnyaláb-fizikai Laboratórium” valamennyi régi és új munkatársainak a segítségét és a támogatását.

Hálás vagyok Dr. Kiss Árpád Zoltánnak hogy támogatást és segítséget nyújtott a „nehéz időkben”

Köszönet illeti a Van de Graaff gyorsító volt és „jelenlegi” operátorait, hogy a rendkívüli technikai tudásukkal biztosították a gyorsító működését és hozzájárultak a kutatómunkám sikeres elvégzéséhez.

Hálával tartozom Stébel Imréné „Ibolya” általános iskolás kémia tanárnőmnek és Dr. Zsuga Miklósné Dr. Laczkó Mária, középiskolai kémia tanárnőmnek hogy megszeretették velem a kémiát és elindítottak az úton.

Végül, de nem utolsósorban hálás vagyok a szüleimnek, és páromnak hogy szeretetükkel és támogatásukkal segítséget nyújtottak a munkám során. Kisfiamnak külön köszönöm, hogy boldogságot hozott az életembe és segített túljutni ezen a rögzös időszakon.

PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban

- [1] **Furu E.**, Katona-Szabó I., Angyal A., Szoboszlai Z., Török Zs., Kertész Zs.: The effect of the tramway track construction on the aerosol pollution in Debrecen, Hungary. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 363, 124-130, 2015. ISSN: 0168-583X.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.014>
- [2] Kertész Zs., **Furu E.**, Kavcic M.: Chemical speciation of chlorine in atmospheric aerosol samples by high-resolution proton induced X-ray emission spectroscopy. Spectroc. Acta Pt. B 79-80, 58-62, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.11.009>

További közlemények

Magyar nyelvű konferencia közlemények

- [3] **Furu E.**, Kertész Zs., Borbélyné Kiss I., Dobos E., Angyal A., Szoboszlai Z.: Változások és tendenciák a debreceni aeroszol (szálló por) koncentrációjában és összetételében. VI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia Nyíregyháza, 2010. április 22-24.
- [4] **Furu E.**, Szoboszlai, Z., Angyal, A., Török, Z., Kertész, Z.,: Beltéri aeroszol vizsgálata debreceni oktatási intézményekben. VII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia: 2011. Március 24-27., Kolozsvár.

Magyar nyelvű absztrakt kiadványok

- [5] **Furu E.**, Katona-Szabó I., Angyal A., Szoboszlai Z., Török Zs., Kertész Zs.: Aeroszol szennyezettség vizsgálata villamospálya építés mentén Debrecenben. XI. Magyar Aeroszol Konferencia: programok és előadáskivonatok: Debrecen 2013. október 28-30.
- [6] **Furu E.**, Kertész Zs., Kavcic M.: Klór kémiai állapotának meghatározása aeroszol mintákban nagyfelbontású hullámhossz-diszperzív PIXE módszerrel. XI. Magyar Aeroszol Konferencia: Programok és előadás kivonatok: Debrecen 2013. október 28-30.

- [7] **Furu E.**, Angyal A., Szoboszlai Z., Török Zs., Papp E., Kertész Zs.: Aeroszol szennyezettség Budapesten és Debrecenben 2009-2010 telén. A XIII. Magyar Aeroszol Konferencia előadás kivonatai. Pécsi Tudományegyetem, Pécs, 61-62, 2017.

Idegen nyelvű absztrakt kiadványok

- [8] **Furu E.**, Katona-Szabó I., Angyal A., Szoboszlai Z., Török Zs., Kertész Zs.: The construction of the Debrecen No2 tramline: Effects on the urban aerosol pollution. 1st Innovation in Science 2014: Doctoral Student Conference: May 2-3, 2014, Szeged.

Magyar nyelvű könyvek

- [9] Szerk. Kertész Zs., Szikszai Z., Angyal A., **Furu E.**, Szoboszlai Z.,: XI. Magyar aeroszol Konferencia: Debrecen 2013. október 28-30.: Program és előadás kivonatok.

Egyéb a dolgozat témaköréhez szorosan nem kapcsolódó közlények

Idegen nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban

- [10] Szoboszlai Z, Nagy G., Kertész Zs., Angyal A., **Furu E.**, Török Zs., Ratter K., Scinkovicz P., Kiss Á. Z.: Characterization of atmospheric aerosols in different indoor environments. Acta Phys. Debr. 45, 207-217, 2011.

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban

- [11] Papp E., Nagy D., Szoboszlai Z., Angyal A., Török Z., Csepregi Á., **Furu E.**, Kertész Zs.: Investigation of aerosol pollution inside trams in Debrecen, Hungary. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 477, 138-143, 2020.
- [12] Kozmámé Szirtes K., Angyal A., Szoboszlai Z., **Furu E.**, Török Zs., Igaz T., Kertész Zs.: Airborne Particulate Matter: an Investigation of Buildings with Passive House Technology in Hungary. Aerosol Air Qual. Res. 18(5), 1282-1293, 2018.

- [13]Kertész Zs., **Furu E.**, Angyal A., Freiler Á., Török K., Horváth Á.: Characterization of uranium and thorium containing minerals by nuclear microscopy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 306(1), 283-288, 2015.
- [14]Szoboszlai Z., Kertész Zs., Szikszai Z., Angyal A., **Furu E.**, Török Zs., Daróczy L., Kiss Á. Z.: Identification and chemical characterization of particulate matter from wave soldering processes at a printed circuit board manufacturing company. *J. Hazard. Mater.* 203-204, 308-316, 2012.
- [15]Szoboszlai Z., **Furu E.**, Angyal A., Szikszai Z., Kertész Zs.: Investigation of indoor aerosols collected at various educational institutions in Debrecen, Hungary. *X-Ray Spectrom.* 40(3), 176-180, 2011.
- [16]Szikszai Z., Kertész Zs., Bodnár E., Borbíró I., Kiss B. K., Angyal A., Csedreki L., **Furu E.**, Szoboszlai Z., Kiss Á. Z., Hunyadi J: Nuclear microprobe investigation of the penetration of ultrafine zinc oxide into human skin affected by atopic dermatitis. *Nucl. Instrum. Methods, Phys. Res. B.* 269(20), 2278-2280, 2011.
- [17]Angyal A., Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z., **Furu E.**, Csedreki L., Daróczy L.: Study of emission episodes of urban aerosols by ion beam analytical techniques. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. B* 269(20), 2399-2403, 2011.

Magyar nyelvű konferencia közlemények

- [18]Kozmáné Szirtes K., Angyal A., Szoboszlai Z., **Furu E.**, Török Zs., Kertész Zs.: Aeroszol vizsgálatok passzívház technológiás épületekben. *Műszaki tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban 2015: konferencia előadásai: Debrecen, 2015. június 11.*
- [19]Török Z., Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z., Angyal A., **Furu E.**: Európa „aeroszol ujjlenyomata” Debrecen város légkörében. VII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia: 2011. március 24-27., Kolozsvár.
- [20]Angyal A., Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z., **Furu E.**: Városi aeroszol forrásai. VII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia: 2011. március 24-27., Kolozsvár.

- [21]Angyal A., Kertész Zs., Szikszai Z., Szoboszlai Z., **Furu E.**:Városi aeroszol emissziós epizódjainak vizsgálata ionnyaláb analitikai módszerekkel. VI: Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Nyíregyháza, 2010. április 22-24.

Idegen nyelvű konferencia közlemények

- [22]Török Zs., Szoboszlai Z., **Furu E.**, Angyal A., Kouznetsov R., Sofien M., Kertész Zs.: Aerosol transport modelling over Debrecen, Hungary. 17th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes. Budapest, 509-512, 2016.
- [23]Szoboszlai Z., Filep Á., Török Zs., Kertész Zs., **Furu E.**, Fodor G. H., Bozóki Z., Szabó G., Peták F.: Nuclear microprobe investigation of red sludge dust deposition in rat lung. Abstracts of the International Aerosol Conference, Busan, 18-28, 2014.

Magyar nyelvű absztrakt kiadványok

- [24]Angyal, A., **Furu, E.**, Papp, E., Török, Z., Szikszai, Z., Kertész, Z.: Helyi forrásokból, hosszú-és rövidtávú transzportból származó aeroszol azonosítása. In: A XIV. Magyar Aeroszol Konferencia, Wigner Fizikai Kutatóközp., Budapest, m33-34, 2019.
- [25]Papp E., Nagy D., Szoboszlai Z., Angyal A., Török Zs., Csepregi Á., **Furu E.**, Kertész Zs.: Léggöri aeroszol szennyezettség vizsgálata a debreceni villamosokon. A XIV. Magyar Aeroszol Konferencia, Wigner Fizikai Kutatóközp., Budapest, 33-34, 2019.
- [26]Papp E., **Furu E.**, Szoboszlai Z., Angyal A., Török Zs., Kertész Zs.: Léggöri aeroszol koncentrációja, összetétele, méreteloszlása és forrásai tömegközlekedési eszközökön. A XIII. Magyar Aeroszol Konferencia előadás kivonatai, Pécs, 69-70, 2017.
- [27]Angyal A., Bétéri G., **Furu E.**, Papp E., Szoboszlai Z., Török Zs., Kertész Zs.: Városi aeroszol forrásainak azonosítása fűtési időszakban. A XIII. Magyar Aeroszol Konferencia előadás kivonatai. Pécs, 69-70, 2017.

- [28]Papp E., **Furu E.**, Kertész Zs.: Légtörri aeroszol szennyezetség vizsgálata tömegközlekedési eszközökön Debrecenben. A XII. Magyar Aeroszol konferencia előadás kivonatai. Szeged, 46-47, 2015.
- [29]Kozmáné Szirtesi K., Angyal A., Szoboszlai Z., **Furu E.**, Török Zs., Kertész Zs.: Aeroszol vizsgálatok ócsai passzívház-közeli épületekben. XI. Magyar aeroszol Konferencia: Programok és előadás kivonatok: Debrecen 2013. október 28-30.
- [30]Angyal A., Kertész Zs., Ferecni Z., **Furu E.**, Szoboszlai Z., Török Zs., Szikszai Z.: Debreceni városi aeroszol forrásai szmog ideje alatt. XI. Magyar aeroszol Konferencia: Programok és előadás kivonatok: Debrecen 2013. október 28-30.
- [31]Török Zs., Angyal A., **Furu E.**, Szoboszlai Z., Kertész Zs.: Fejlesztések Debrecenben: Levegőre kihozott ionnyalábos mikor-PIXE rendszer aeroszol minták mérésére. XI. Magyar aeroszol Konferencia: Programok és előadás kivonatok: Debrecen 2013. október 28-30.
- [32]Papp E., **Furu E.**, Angyal A., Szoboszlai Z., Török Zs., Kertész Zs.: Légtörri aeroszol terhelés vizsgálata tömegközlekedési eszközökön. XI. Magyar aeroszol Konferencia: Programok és előadás kivonatok: Debrecen 2013. október 28-30.
- [33]Szoboszlai Z., Kertész Zs., Szikszai Zs., Angyal A., **Furu E.**, Török Zs., Daróczi L., Kiss Á. Z.: Nyomatott áramkörök hullámforrasztása során keletkezett aeroszol részecskék azonosítása és kémiai jellemzése. XI. Magyar aeroszol Konferencia: Programok és előadás kivonatok: Debrecen 2013. október 28-30.

Idegen nyelvű absztrakt kiadványok

- [34]Angyal A., **Furu E.**, Papp E., Török Zs., Szikszai Z., Kertész Zs.: Identification of Urban Aerosol Sources During Heating Seasons in Debrecen, Hungary. European Aerosol Conference 2019, 066, 2019.
- [35]Török Zs., Angyal A., **Furu E.**, Papp E., Kouznetsov R., Sofiev M., Kertész Zs.: Long-range Transport of Fine aerosol Particles in Debrecen, Hungary. European Aerosol Conference 2019, 069, 2019.

- [36]Kertész Zs., Angyal A., Bétéri G., **Furu E.**, Major I., Papp E., Szikszai Z., Szoboszlai Z., Török Zs., Molnár M.: Composition and sources of particulate matter pollution in five Hungarian cities in 2015. 15th International Conference on Particle Induced X-ray Emission. PIXE2017. Split, 65, 2017.
- [37]Török Zs., Szoboszlai Z., **Furu E.**, Angyal A., Kouznetsov R., Sofiev M., Kertész Zs.: Fingerprint and footprint of atmospheric aerosol sources over a Hungarian city. 15th International Conference on Particle Induced X-ray Emission: PIXE2017. Split, 65, 2017.
- [38]Papp E., **Furu E.**, Szoboszlai Z., Angyal A., Török Zs., Kertész Zs.: Study of aerosol pollution on public transport vehicles. 15th International Conference on Particle Induced X-ray Emission: PIXE2017. Split, 65, 2017.
- [39]Török Zs., Kertész Zs., Szoboszlai Z., Angyal A., **Furu E.**, Szikszai Z., Borbélyné Kiss I.: Long-range transport and local anthropogenic sources of fine aerosol particles over Debrecen. 1st Innovation in Science 2014: Doctoral sources Conference: May 2-3, 2014, Szeged.
- [40]Major I., Vodila G., **Furu E.**, Kertész Z., Haszpra L., Hajdás I., Molnár M.: Development of radiocarbon-based methods to investigate atmospheric fossil carbon pollution. Geophysical Research Abstracts. 15(1), 7648, 2013.

Irodalomjegyzék

- [1] WHO, *Air Quality Guidelines for Europe (2000)*. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. 2000.
- [2] WHO, *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment*. 2006.
- [3] Churg, A., et al., *Chronic exposure to high levels of particulate air pollution and small airway remodeling*. Environ Health Perspect, 2003. **111**(5): p. 714-8.
- [4] Cohen, A., J., et al., *The Health Effects of Diesel Exhaust1: Laboratory and Epidemiologic Studies*. Air Pollution and Health, 1999: p. 707-745.
- [5] Kulkarni, P.e.a., *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, Published by Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011*. 2011.
- [6] Meszaros, E., *Levegokemia*. Veszpremi Egyetemi Kiado, 1997.
- [7] Hinds, W.C., *Aerosol Technology, Properties, behaviour and measurement of airborne particles*, John Wiley & Son, Chichester, New York, Chichester Brisbane, Toronto, Singapore 1982. 1982.
- [8] Wilson, R., et al., *Particles in our air: Concentrations and health effects* -. American Journal of Law & Medicine, 1997. **23**(1): p. 174-174.
- [9] Seinfeld, J.H., et al., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, New York. 2006.
- [10] Meng, Z.Y., et al., *On the Source of the Submicrometer Droplet Mode of Urban and Regional Aerosols*. Aerosol Science and Technology, 1994. **20**(3): p. 253-265.
- [11] Boucher, O., et al., *Clouds and Aerosols*. 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*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA., 2013.
- [12] Hallquist, M., et al., *The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues*. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009. **9**(14): p. 5155-5236.
- [13] Liora, N., et al., *The natural emissions model (NEMO): Description, application and model evaluation*. Atmospheric Environment, 2015. **122**: p. 493-504.
- [14] Harvey, R.M., et al., *Control of ozonolysis kinetics and aerosol yield by nuances in the molecular structure of volatile organic compounds*. Atmospheric Environment, 2015. **122**: p. 188-195.
- [15] Van Alstyne, K.L., et al., *Effects of environmental changes, tissue types and reproduction on the emissions of dimethyl sulfide from seaweeds that form green tides*. Environmental Chemistry, 2016. **13**(2): p. 220-230.
- [16] Leitch, W.R.e.a., *Cloud droplet nucleation and cloud scavenging of aerosolsulphate in polluted atmospheres*. Tellus, vol. 38B, pp. 328–344, 1986.
- [17] Charlson, R.J., e al., *The Sources of Sulfate in Precipitation .2. Sensitivities to Chemical-Variables*. Journal of Geophysical Research-Oceans, 1983. **88**(Nc2): p. 1375-1377.
- [18] Mitra, A., et al., *Chapter two: methodologies for characterisation of combustion sources and for quantification of their emissions*. Chemosphere, 2002. **49**(9): p. 903-922.
- [19] Brimblecombe, P., *Attitudes and Responses Towards Air-Pollution in Medieval England*. Journal of the Air Pollution Control Association, 1976. **26**(10): p. 941-945.
- [20] Brunekreef, B., et al., *Air pollution and health*. Lancet, 2002. **360**(9341): p. 1233-1242.

- [21] Cohen, A.J., et al., *The global burden of disease due to outdoor air pollution*. Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues, 2005. **68**(13-14): p. 1301-1307.
- [22] Huang, Y.C., et al., *Vascular effects of ambient pollutant particles and metals*. Curr Vasc Pharmacol, 2006. **4**(3): p. 199-203.
- [23] Bernstein, J.A., et al., *Health effects of the air pollution*. Journal of Allergy and Clinical Immunology, 2004. **114**: p. 1116-1123.
- [24] Ibaldo-Mulli, A., et al., *Effects of air pollution on blood pressure: A population-based approach*. American Journal of Public Health, 2001. **91**(4): p. 571-577.
- [25] Pope, C.A., et al., *Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution*. Jama-Journal of the American Medical Association, 2002. **287**(9): p. 1132-1141.
- [26] Ackerman, S.A., *Meteorology : understanding the atmosphere / Steven A. Ackerman, John A. Knox., Sudbury, Mass. : Jones & Bartlett Learning, 2012*. 2012.
- [27] Haywood, J., et al., *Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review*. Reviews of Geophysics, 2000. **38**(4): p. 513-543.
- [28] Penner, J.E., et al., *Aerosols, their direct and indirect effect*. In: *Climate Change 2001: The Scientific Basis, IPCC Third Assessment Report, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*. 2001: p. 289-349.
- [29] Ramaswamy, V., et al., *Radiative forcing of climate change*. In: *Climate Change 2001. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*. 2001: p. 349-416.
- [30] Twomey, S.A., *The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds*. Journal of the Atmospheric Sciences, 1997. **34**(7): p. 1149-1154.
- [31] Albrecht, B.A., *Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness*. Science, 1989. **245**(4923): p. 1227-1230.
- [32] Gelencser, A., et al., *Levegőkörnyezet és az ember tevékenége, in Pannon Egyetem*. 2012.
- [33] Kerenyi, A.D., *Környezettan - Természet és társadalom - globális szempontból*. Mezőgazda Kiadó, 2003.
- [34] UNEP, *Global Environment Outlook. United Nations Environment Programme And Oxford University Press*. 1997.
- [35] Simoneit, B.R.T., et al., *Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles*. Atmospheric Environment, 1999. **33**(2): p. 173-182.
- [36] Fenger, J., *Urban air quality*. Atmospheric Environment, 1999. **33**(29): p. 4877-4900.
- [37] Major, I., et al., *Evaluation of an automated EA-IRMS method for total carbon analysis of atmospheric aerosol at HEKAL*. Journal of Atmospheric Chemistry, 2018. **75**(1): p. 85-96.
- [38] EU, *Standards - Air Quality - Environment - European Commission (ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm)* 2000.
- [39] Viana, M., et al., *Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results*. Journal of Aerosol Science, 2008. **39**(10): p. 827-849.
- [40] Schauer, J.J., et al., *Characterization of metals emitted from motor vehicles*. Res Rep Health Eff Inst, 2006(133): p. 1-76; discussion 77-88.
- [41] Sternbeck, J., et al., *Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies*. Atmospheric Environment, 2002. **36**(30): p. 4735-4744.

- [42] Henry, R.C., et al., *Locating nearby sources of air pollution by nonparametric regression of atmospheric concentrations on wind direction*. Atmospheric Environment, 2002. **36**(13): p. 2237-2244.
- [43] Lenschow, P., et al., *Some ideas about the sources of PM10*. Atmospheric Environment, 2001. **35**: p. S23-S33.
- [44] Escudero, M., et al., *A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks*. Atmospheric Environment, 2007. **41**(26): p. 5516-5524.
- [45] Eldering, A., et al., *Source-oriented model for air pollutant effects on visibility*. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 1996. **101**(D14): p. 19343-19369.
- [46] Visser, H., et al., *Composition and Origin of Airborne Particulate Matter in the Netherlands*. National Institute for Public Health and the Environment, RIVM., 2001.
- [47] Hopke, P.K., et al., *PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results*. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2006. **16**(3): p. 275-286.
- [48] Belis C.A., e.a., *European guide on air pollution source apportionment with receptor models - Revised version 2019, EUR 29816 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2019, ISBN 978-92-76-09001-4, doi:10.2760/439106, JRC117306*. 2019.
- [49] Winchester, J.W., et al., *Water pollution in Lake Michigan by trace elements from pollution aerosol fallout*. Water, Air, and Soil Pollution, 1971. **1**(1): p. 50-64.
- [50] Miller, M.S., et al., *A chemical element balance for the Pasadena aerosol*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. **39**(1): p. 165-176.
- [51] Watosn, J.G., *Chemical element balance receptor model methodology for assessing the sources of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon*. Oregon Graduate Center. PhD Thesis, 1979.
- [52] Watson, J.G., *Overview of Receptor Model Principles*. Journal of the Air Pollution Control Association, 1984. **34**(6): p. 619-623.
- [53] Karagulian, F., et al., *Enhancing source apportionment with receptor models to foster the air quality directive implementation*. International Journal of Environment and Pollution, 2012. **50**(1-4): p. 190-199.
- [54] Belis, C.A., et al., *Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe*. Atmospheric Environment, 2013. **69**: p. 94-108.
- [55] Junninen, H., et al., *Quantifying the Impact of Residential Heating on the Urban Air Quality in a Typical European Coal Combustion Region*. Environmental Science and Technology 2009. **43**: p. 7964-7970.
- [56] Watson, J.G., et al., *Source apportionment: findings from the U.S. Supersites Program*. J Air Waste Manag Assoc, 2008. **58**(2): p. 265-88.
- [57] Hopke, P.K., *The application of receptor modeling to air quality data*. Pollution Atmospherique, 2010: p. 91-109.
- [58] Callen, M.S., et al., *Comparison of receptor models for source apportionment of the PM10 in Zaragoza (Spain)*. Chemosphere, 2009. **76**(8): p. 1120-9.
- [59] Hopke, P.K., *Target Transformation Factor-Analysis as an Aerosol Mass Apportionment Method - a Review and Sensitivity Study*. Atmospheric Environment, 1988. **22**(9): p. 1777-1792.

- [60] Brown, S.G., et al., *Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results*. Science of the Total Environment, 2015. **518**: p. 626-635.
- [61] Paatero, P.J.e.a., *Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values*. Environmetrics, 1994. **5**: p. 111–126.
- [62] Paatero, P., *The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model*. Journal of Computational and Graphical Statistics, 1999. **8**(4): p. 854-888.
- [63] Turpin, B.J., et al., *Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects*. Atmospheric Environment, 2000. **34**(18): p. 2983-3013.
- [64] Ilacqua, V., et al., *Source apportionment of population representative samples of PM_{2.5} in three European cities using structural equation modelling*. Science of the Total Environment, 2007. **384**(1-3): p. 77-92.
- [65] Johansson, T.B., et al., *X-RAY ANALYSIS: ELEMENTAL TRACE ANALYSIS AT THE 10-12 g LEVEL* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms, 1970(84): p. 141-143.
- [66] Johansson, S.A.E.e.a., *PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis*. John Wiley & Son, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988. . 1988.
- [67] Zaray, G., *Az elemanalitika korszerű módszerei*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006.
- [68] Ishii, K., et al., *Scaling Law for a Continuum of X-Rays Produced by Light-Ion Atom Collisions*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 1987. **22**(1-3): p. 68-71.
- [69] Koltay, E., *Ionokkal keltett Auger – elektronok és röntgensugaras*. 1992.
- [70] Alonso Mori, R., et al., *Electronic Structure of Sulfur Studied by X-ray Absorption and Emission Spectroscopy*. Analytical Chemistry 2009. **84**(15): p. 6516-6525.
- [71] Alonso Mori, R., et al., *Sulfur-Metal Orbital Hybridization in Sulfur-Bearing Compounds Studied by X-ray Emission Spectroscopy*. Inorganic Chemistry, 2010. **49**: p. 6468-6473.
- [72] Gohshi, Y., et al., *The application of chemical effects in high resolution X-ray spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1973. **28**(5): p. 179-188.
- [73] Perino, E.e.a., *Determination of oxidation states of aluminium, silicon and sulfur*. X-Ray Spectrometry, 2002. **31**(2): p. 113-187.
- [74] Tamaki, Y., *Chemical effect on intensity ratios of K-series x-rays in vanadium, chromium and manganese compounds*. X-Ray Spectrometry, 1995. **24**(5): p. 235-240.
- [75] Yasuda, S., et al., *X-Ray K Emission-Spectra of Vanadium in Various Oxidation-States*. X-Ray Spectrometry, 1978. **7**(1): p. 23-25.
- [76] Bragg, W.H., Bragg, W. L., *The Reflection of X-rays by Crystals*. Proc. R. Soc. London Ser. A, 1913. **88**: p. 428–438.
- [77] Kavcic, M., *Application of wavelength dispersive X-ray spectroscopy in X-ray trace element analytical techniques*, in: S. K. Sharma (Ed.) X-ray Spectroscopy, In Tech. , 2012: p. 81-94.
- [78] Tada, T., et al., *Application of a wavelength-dispersive particle-induced X-ray emission system to chemical speciation of phosphorus and sulfur in lake sediment samples*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010. **65**(1): p. 46-50.

- [79] Hopke, P.K., et al., *Characterization of the gent stacked filter unit PM10 sampler*. Aerosol Science and Technology, 1997. **27**(6): p. 726-735.
- [80] Torok, Z., et al., *Development of a new in-air micro-PIXE set-up with in-vacuum charge measurements in Atomki*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2015. **362**: p. 167-171.
- [81] Borbely-Kiss, I., *Doktori PhD értekezés. Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem*. 1997.
- [82] Kertesz, Z., et al., *Study of individual atmospheric aerosol particles at the Debrecen ion microprobe*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2009. **267**(12-13): p. 2236-2240.
- [83] Canberra. canberra.com/products/detectors/pdf/SiLi-Super-Det-SS.pdf. 2005.
- [84] Ganor, E., et al., *Composition of individual aerosol particles above the Israelian Mediterranean Coast during the summer time*. Atmospheric Environment, 1998. **32**(9): p. 1631-1642.
- [85] Cohen, D.D., et al., *A Database for Thick Target Pixe*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 1987. **22**(1-3): p. 59-63.
- [86] Campbell, J.L., et al., *A GUPIX-based approach to interpreting the PIXE-plus-XRF spectra from the Mars exploration rovers: I. Homogeneous standards (vol 269, pg 57, 2011)*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011. **269**(10): p. 1166-1166.
- [87] Pallon, J., et al., *STIM evaluation in GeoPIXE to complement the quantitative dynamic analysis*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2009. **267**(12-13): p. 2080-2084.
- [88] Uzonyi, I., et al., *PIXEKLM-TPI - a software package for quantitative elemental imaging with nuclear microprobe*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **231**: p. 156-161.
- [89] Szabo, G., et al., *Pixyklm Computer Package for Pixe Analyses*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 1993. **75**(1-4): p. 123-126.
- [90] Szabo, G., *PIXEKLM Program, User Guide, ATOMKI, Debrecen*. 2009.
- [91] Kavcic, M., et al., *Chemical state analysis of sulfur in samples of environmental interest using high resolution measurement of K alpha diagram line*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **222**(3-4): p. 601-608.
- [92] Zitnik, M., et al., *X-ray resonant Raman scattering from noble gas atoms and beyond*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2009. **267**(2): p. 221-225.
- [93] Kavcic, M., *High energy resolution PIXE spectroscopy at the J. Stefan Institute, Ljubljana*. International Journal of PIXE, 2014. **24**: p. 205-215.
- [94] Paatero, P., et al., *Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models*. Analytica Chimica Acta, 2003. **490**(1-2): p. 277-289.
- [95] Carslaw, D.C.a.K.R., *openair — an R package for air quality data analysis*. Environmental Modelling & Software, 2012. **27-28**: p. 52-61.
- [96] Yule, G.U.K., M.G., *An Introduction to the Theory of Statistics*. Charles Griffin & Co, 1911: p. 258-270.

- [97] Kendall, M.G., *Rank Correlation Methods*. 1955.
- [98] UN, *United Nations, DESA, Population Division World Urbanization Prospects: The 2005. Revision* 2005.
- [99] Cohen, B., *Urbanization in developing countries: Current trends, future projections, and key challenges for sustainability*. *Technology in Society*, 2006. **28**(1-2): p. 63-80.
- [100] OECD, *Motor vehicle pollution reduction strategies beyond 2010. Published Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development, 1995*. 1995.
- [101] UN, *Statistical Yearbook 1995. United Nations, New York, 1997b*. 1995.
- [102] Lissowska, J., et al., *Lung cancer and indoor pollution from heating and cooking with solid fuels: the IARC international multicentre case-control study in Eastern/Central Europe and the United Kingdom*. *Am J Epidemiol*, 2005. **162**(4): p. 326-33.
- [103] Paraskevopoulou, D., et al., *Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5 years) of chemical composition in Athens, Greece*. *Science of the Total Environment*, 2015. **527**: p. 165-178.
- [104] Cesari, D., et al., *An inter-comparison of PM_{2.5} at urban and urban background sites: Chemical characterization and source apportionment*. *Atmospheric Research*, 2016. **174**: p. 106-119.
- [105] Khain, A., et al., *High resolution WRF simulations of Hurricane Irene: Sensitivity to aerosols and choice of microphysical schemes*. *Atmospheric Research*, 2016. **167**: p. 129-145.
- [106] Zhao, H.J., et al., *Temporal variability of the visibility, particulate matter mass concentration and aerosol optical properties over an urban site in Northeast China*. *Atmospheric Research*, 2015. **166**: p. 204-212.
- [107] Field, C.B.e.a., *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Summaries, Frequently Asked Questions, and Cross-Chapter Boxes*. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 190 pp. (in Arabic, Chinese, English, French, Russian, and Spanish). 2014.
- [108] Amann, M., et al., *Baseline Scenarios for the Clean Air for Europe (CAFE) Programme*. 2005.
- [109] Martins, V., et al., *Deposition of aerosol particles from a subway microenvironment in the human respiratory tract*. *Journal of Aerosol Science*, 2015. **90**: p. 103-113.
- [110] Nel, A., *Air pollution-related illness: Effects of particles*. *Science*, 2005. **308**(5723): p. 804-806.
- [111] Monn, C., *Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone*. *Atmospheric Environment*, 2001. **35**(1): p. 1-32.
- [112] Putaud, J.P., et al., *A European aerosol phenomenology-3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe*. *Atmospheric Environment*, 2010. **44**(10): p. 1308-1320.
- [113] Amato, F., et al., *AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016. **16**: p. 3289-3309.
- [114] Van Dingenen, R., et al., *A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe*. *Atmospheric Environment*, 2004. **38**(16): p. 2561-2577.

- [115] Querol, X., et al., *Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities*. Atmospheric Environment, 2004. **38**(38): p. 6547-6555.
- [116] Juda-Rezler, K., *Assessing the winter time air pollution in Cracow (Poland) in relation with possible influences on human health and cultural heritage*. Polish Journal of Environmental Studies, 2006(15): p. 123-128.
- [117] Houthuijs, D., et al., *PM10 and PM2.5 concentrations in Central and Eastern Europe: results from the Cesar study*. Atmospheric Environment, 2001. **35**(15): p. 2757-2771.
- [118] Kukkonen, J., et al., *Analysis and evaluation of selected local-scale PM10 air pollution episodes in four European cities: Helsinki, London, Milan and Oslo*. Atmospheric Environment 2005. **39**(15): p. 2759–2773.
- [119] KSH, *Magyarország közigazgatási helynévkönyve 2013 (pdf)*. Központi Statisztikai Hivatal (KSH), 2013. december 1. (Hozzáférés: 2014. február 3.). 2014.
- [120] Kft., C., *Földrajzi atlasz a 10-16 évesek számára, Cartographia Tk., Budapest, 2005, 7-17.o.* 2005.
- [121] Maenhaut, W., et al., *Particle induced X-ray emission analysis*, in: R. E. Van Grieken (ed.), *Handbook of X-ray spectrometry, Second edition, Marcel Dekker, Inc., 2001*. 2001: p. 719-809.
- [122] Quincey, P., et al., *Black Smoke and Black Carbon: Further investigation of the relationship between these ambient air metrics*. Atmospheric Environment, 2011. **45**(21): p. 3528-3534.
- [123] Borbely-Kiss, I., et al., *Composition of urban and rural aerosol samples collected in the Great Hungarian Plain*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999. **150**(1-4): p. 339-344.
- [124] Yu, J.T., et al., *Potassium: A Tracer for Biomass Burning in Beijing?* Aerosol and Air Quality Research, 2018. **18**(9): p. 2447-2459.
- [125] Zhang, R., et al., *Chemical characterization and source apportionment of PM2.5 in Beijing: seasonal perspective*. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013. **13**(14): p. 7053-7074.
- [126] Zhang, Y.S., et al., *Emission inventory of carbonaceous pollutants from biomass burning in the Pearl River Delta Region, China*. Atmospheric Environment, 2013. **76**: p. 189-199.
- [127] Tao, J., et al., *PM2.5 pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication*. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014. **14**(16): p. 8679-8699.
- [128] Pelle, K., et al., *Mediterrán ciklonok tele*. 2010.
- [129] OMSZ, *Az elmúlt évek időjárása*. 2010.
- [130] Kertesz, Z., et al., *Chemical speciation of chlorine in atmospheric aerosol samples by high-resolution proton induced X-ray emission spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2013. **79-80**: p. 58-62.
- [131] Gunawardana, C., et al., *Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition*. Chemosphere, 2012. **87**(2): p. 163-170.
- [132] Kertesz, Z., et al., *Characterization of urban aerosol sources in Debrecen, Hungary*. AGD Landscape & Environment 2, 2008: p. 109-119.
- [133] Wang, L., et al., *Source apportionment of particulate pollutants in the atmosphere over the Northern Yellow Sea*. Atmospheric Environment, 2013. **70**: p. 425-434.

- [134] Hjortenkrans, D., *Road traffic metals – sources and emissions, Doctor Dissertation, University of Kalmar Faculty of Natural Sciences and Engineering, 2008.* 2008.
- [135] Kar, S., et al., *Metallic components of traffic-induced urban aerosol, their spatial variation, and source apportionment.* Environmental Monitoring and Assessment, 2010. **168**(1-4): p. 561-574.
- [136] Christoforidis, A., et al., *Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece.* Geoderma, 2009. **151**(3-4): p. 257-263.
- [137] Angyal, A., et al., *Study of Cl-containing urban aerosol particles by ion beam analytical methods.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010. **268**(11-12): p. 2211-2215.
- [138] Angyal, A., et al., *Study of emission episodes of urban aerosols by ion beam analytical techniques.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011. **269**(20): p. 2399-2403.
- [139] Graedel, T.E., et al., *Tropospheric Budget of Reactive Chlorine.* Global Biogeochemical Cycles, 1995. **9**(1): p. 47-77.
- [140] Nakamura, M., et al., *Determination of the size distribution of carbon and trace elements in suspended particulate matter by ion beam analysis.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **189**: p. 279-283.
- [141] Xie, R.K., et al., *Characteristics of water-soluble inorganic chemical components in size-resolved airborne particulate matters - Sheffield, UK.* Journal of Environmental Monitoring, 2009. **11**(2): p. 336-343.
- [142] Reis, M.A., et al., *High airborne PM_{2.5} chlorine concentrations link to diabetes surge in Portugal.* Science of the Total Environment, 2009. **407**(21): p. 5726-5734.
- [143] Dobos, E., et al., *Debrecen, Hungary on the fine-fraction aerosol map of Europe.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2009. **279**(1): p. 143-157.
- [144] Huggins, F.E., et al., *Speciation of elements in NIST particulate matter SRMs 1648 and 1650.* Journal of Hazardous Materials, 2000. **74**(1-2): p. 1-23.
- [145] Tada, T., et al., *Chemical shift measurements of chlorine K X-ray spectra using a high-resolution PIXE system.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2008. **266**(10): p. 2292-2295.
- [146] Wonglee, S., et al., *Chemical speciation of chlorine in particulate matter by wavelength-dispersive PIXE technique.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011. **269**(24): p. 3111-3114.
- [147] Kavcic, M., et al., *Chemical state analysis employing sub-natural linewidth resolution PIXE measurements of K alpha diagram lines.* X-Ray Spectrometry, 2005. **34**(4): p. 310-314.
- [148] Deslattes, R.D., et al., *X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation.* Reviews of Modern Physics, 2003. **75**(1): p. 35-99.
- [149] Petric, M., et al., *Chemical State Analysis of Phosphorus Performed by X-ray Emission Spectroscopy.* Analytical Chemistry, 2015. **87**: p. 5632-5639.
- [150] Harrison, R.M., et al., *Major Ion Composition and Chemical Associations of Inorganic Atmospheric Aerosols.* Environmental Science & Technology, 1983. **17**(3): p. 169-174.

- [151] Maeda, K., et al., *Chemical state analysis in air by high-resolution PIXE*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. **136**: p. 994-999.
- [152] Uda, M., et al., *Theoretical prediction of $S K\beta$ fine structures in PIXE-induced XRF spectra*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999. **150**(1-4): p. 55-59.
- [153] Wrobel, A., et al., *Transport of traffic-related aerosols in urban areas*. Science of the Total Environment, 2000. **257**(2-3): p. 199-211.
- [154] Belis, C., et al., *European guide on air pollution source apportionment with receptor models*. European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models, Report EUR 26080 EN, JRC, European Union., 2013.
- [155] EEA, *Air pollution*. 2017.
- [156] Fodor, I., *Harminc éve szűnt meg az utolsó debreceni villamos mellékvonal.* (veke.hu/2005/06/harminc-eve-szunt-meg-az-utolso-debreceni-villamos-mellekvonal/). 2005.
- [157] Whatman, whatman.com/PopTopandSwinLokPlasticFilterHolders.aspx. 2000.
- [158] KSH, ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat_eves/i_met002b.html. 2018.
- [159] KSH, ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat_evkozi/e_met002b.html. 2018.
- [160] Carslaw, D.C. and K. Ropkins, *openair - An R package for air quality data analysis*. Environmental Modelling & Software, 2012. **27-28**: p. 52-61.