

Pannon Egyetem
Mérnöki Kar
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

DOI:10.18136/PE.2021.806

FOSZFORTARTALMÚ AEROSZOL RÉSZECSKÉK A LÉGKÖRBEN

Készítette:

Krassován Krisztina

Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

Témavezető:

Dr. Gelencsér András, *egyetemi tanár*

Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék

Veszprém

2021.

FOSZFORTARTALMÚ AEROSZOL RÉSZECSKÉK A LÉGKÖRBE

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében

kémiai tudományok tudományágban

Írta: Krassován Krisztina

Témavezető/i: Dr. Gelencsér András

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(témavezető/k)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,
Veszprém, 2021.

.....
(a Szigorlati Bizottság elnöke)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém, 2021.

.....
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém, 2021.

.....
(az EDHT elnöke)

TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT	4
ABSTRACT.....	6
ABSTRACT.....	7
1 BEVEZETÉS.....	9
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	12
2.1 A FOSZFOR ELŐFORDULÁSA A TERMÉSZETBEN.....	12
2.1.1 Foszforsók.....	12
2.1.2 Foszfor az élettelen környezetben.....	13
2.1.3 Foszfor az élő szervezetekben.....	16
2.2 A FOSZFOR BIOGEOKÉMIAI CIKLUSA	18
2.3 A GLOBÁLIS FOSZFOR PARADOXON	23
2.3.1 Az emberi tevékenység hatása a foszfor körforgására	23
2.3.2 A világ foszforkészletei és –felhasználása	25
2.3.3 Remények és lehetőségek	29
2.3.4 Záró gondolatok	30
2.4 A LÉGKÖR SZEREPE A FOSZFOR CIKLUSBAN	31
2.4.1 A légköri aeroszol foszfortartalmú részecskéinek forrásai és légköri koncentrációja	33
2.4.2 Az illékony foszfortartalmú részecskék eredete.....	36
2.4.3 Foszfén, az élet nyomjelzője az exobolygókon	38
2.4.4 A reszuszpendált városi aeroszol foszfortartalmú részecskéinek forrásai	39
2.4.5 A reszuszpendált részecskék mintavétele	40
2.4.6 Az ürülék nyomjelző vegyületei és kimutatásuk a környezeti mintákban	40
3 CÉLKITŰZÉS	44
4 KÍSÉRLETI RÉSZ	46
4.1. MINTAVÉTELI MÓDSZEREK, ESZKÖZÖK	46
4.1.1 A különböző méretű aeroszol részecskék mintavétele.....	46
4.2. MINTAVÉTEL.....	49
4.2.1. A finom módusú részecskék mintavétele.....	49
4.2.2. A reszuszpendált, durva módusú részecskék mintavétele.....	50
4.3. MINTÁK ANALITIKAI ELEMZÉSE.....	51
4.3.1. Az aeroszol részecskék kémiai elemzésének módszerei.....	51
4.3.2. A finom részecskék elemi összetételének meghatározása	52
4.3.3. A reszuszpendált, durva módusú részecskék elemi összetételének és epesav tartalmának meghatározása	53

5.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS.....	58
5.1.	A FOSZFORTARTALMÚ, MÁSODLAGOS RÉSZECSKÉK KELETKEZÉSE.....	58
5.1.1.	A légköri foszfortartalmú részecskék méreteloszlása	60
5.1.2.	A meteorológiai események hatása a részecskéképződésre.....	71
5.2.	A RESZUSZPENDÁLT VÁROSI PM ₁₋₁₀ AEROSZOL ÜRÜLÉKTARTALMA	72
5.2.1.	Az ürülék foszfor/epesav arányának meghatározása irodalmi adatok alapján.....	72
5.2.2.	Az epesavak és a foszfor koncentrációja a reszuszpendált PM ₁₋₁₀ mintákban	74
5.2.3.	Az állati eredetű ürülékek hozzájárulása a városi PM ₁₋₁₀ aeroszol részecskék tömegéhez	76
6.	ÖSSZEFOGLALÁS	78
	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	80
	THESIS POINTS	82
	IRODALOMJEGYZÉK	83
	PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK.....	99
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	100

KIVONAT

A foszfor biogeokémiai ciklusában a légköri folyamatokkal azok csekély anyagárama miatt kevés tanulmány foglalkozott, amelyek elsősorban a talajszemcsék, a tengeri só részecskék, a bioaeroszol és az ipari eredetű részecskék kibocsátására fókuszáltak. Az aeroszol fázisban található foszfor több, potenciális forrása eddig nem képezte a vizsgálatok tárgyát.

Ezek közül az egyik lehetséges új forrás a gázfázisban először néhány évtizede kimutatott redukált foszforvegyület, a foszfin (PH_3) jelenléte, ami reakciókészségénél fogva másodlagos foszforvegyületek elővegyülete lehet. E hipotézisem alátámasztására két magyarországi helyszínen, méret szerint gyűjtött légköri aeroszol minták foszforkoncentrációját vizsgáltam a finom (PM_{10}) és a durva (PM_{10}) mérettartományban. A finom tartományban talált foszfor mennyiségét a kálium mért koncentrációja alapján a biomassza égetésre jellemző P/K aránnyal korrigáltam, és azt találtam, hogy a biomassza égetés csak kisebb mértékben járulhat hozzá a finom tartományú foszfortartalmú részecskék koncentrációjához. Nemzetközileg elsőként közvetlen próbaszámítással is bizonyítottam, hogy a finom aeroszol részecskékben található foszfor számottevő része a gázfázisú foszfin fotooxidációját követően gáz-részecske átalakulással keletkezik. Az így létrejövő foszforvegyületek szerepe különösen fontos lehet foszforlimitált ökoszisztémákban (pl. jég- és hófelszín a sarkvidéken), tekintettel a finom aeroszol részecskék hosszabb légköri tartózkodási idejére és nagyobb léptékű transzportjára.

A másik, korábban nem vizsgált foszfortartalmú részecske forrás városi környezetben az állati eredetű ürülékek reszuszpenziója, amely folyamatot a reszuszpendált városi aeroszol belélegezhető frakciójában korábban mért jelentősebb foszfor koncentráció alapján valószínűsítettem. Ennek igazolására városi helyszíneken útfelszínről gyűjtött reszuszpendált PM_{10} részecskékből epesav vegyületeket határoztam meg származékképzést követően gázkromatográfia-tömegspektrometria módszerével. A vizsgált epesav származékok az ürülékek jelenlétének igazolására más közegben (pl. vizek, élelmiszerek) elterjedten használt specifikus és stabil biomarker vegyületek, amelyek mennyiségi meghatározásából a mintákban még az ürülék hozzájárulásának arányára is következtetni lehet. Vizsgálataim alapján nemzetközileg elsőként sikerült kimutatnom reszuszpendált városi aeroszol részecskék belélegezhető frakciójában epesav származékokat, átlagosan $10 \mu\text{g g}^{-1}$ tömegkoncentrációban, ami egyértelműen az ürülékek jelenlétét bizonyítja. Becsléseim szerint a kiszáradt ürülék tömeghozzájárulása a reszuszpendált PM_{10} részecskékben átlagosan

0,2 m/m%, ami a forrástípus jelentős egészségügyi és epidemiológiai kockázatait figyelembe véve egyáltalán nem elhanyagolható és további vizsgálatokat tesz szükségessé.

ABSTRACT

Due to the insignificant flux of phosphorous within atmospheric pathways, their role in this element's biogeochemical cycle is largely overlooked in the literature, where focus is mainly given to soil dust, sea-salt particles, bioaerosols, and industrial emissions. Therefore, numerous potential sources of phosphorous in the aerosol still awaits investigation.

One of these sources may be the phosphine (PH₃), which has been described in the gaseous phase only a few decades ago. Due to its high reactivity, phosphine may serve as a precursor for secondary phosphorous compounds. To investigate this hypothesis, I sampled atmospheric aerosol in the fine (PM₁) and coarse (PM₁₀) modes at two sampling sites, and analysed their phosphorous content. The amount of phosphorous found in the fine mode was corrected with the typical P/K proportion of biomass burning based on the measured concentrations of potassium in the samples. This correction suggested that contribution of biomass burning is marginal to the phosphorous content of fine aerosol particles. For the first time in the literature, I corroborated that most of the phosphorous content of fine aerosol particles derive from the transformation of gas-particles following the photo-oxidation of gaseous phosphine. As a result of the longer residence time and larger distances travelled by the fine particles, such phosphorous compounds may play an important role in phosphorous limited and isolated ecosystems (e.g. arctic ice and snow surfaces).

A further potential but overlooked source of phosphorous particles of urban environments is the resuspension of excrement. This was suspected after the significant amount of phosphorous previously measured in the fine, breathable fraction of resuspended urban aerosol. To investigate this, I measured bile acid compounds after derivatization with gas chromatography – mass spectrometry of resuspended urban PM₁₀ particles collected from road surfaces. Bile acid derivatives are frequently used stabile and specific biomarkers of excrement in other mediums (e.g. water, food), and their quantity in the samples correlates with the contribution of excrements to the compound. For the first time in the literature, I demonstrated bile acid compounds in the breathable fine fraction of urban aerosol with a mean concentration of 10 µg g⁻¹ that unequivocally proves the contribution of excrements. According to my estimations, the mean contribution of dried excrement to resuspended urban PM₁₀ particles is 0.2 m/m%, which considering the potential epidemiologic consequences seems to be significant and requires further investigation.

ABSTRACT

Im biogeochemischen Zyklus des Phosphors wurden atmosphärische Prozesse aufgrund ihres geringen Stoffflusses nur von wenigen Studien untersucht. Diese Studien fokussierten vor allem auf die Emissionen von Bodenpartikeln, Meersalzpartikeln, Bioaerosolen und Partikeln industriellen Ursprungs. Die verschiedenen potenziellen Phosphorquellen in der Aerosolphase wurden bisher nicht untersucht.

Eine potenzielle neue Quelle hierfür ist die Anwesenheit einer reduzierten Phosphorverbindung, Phosphin (PH_3), die erstmals seit einigen Jahrzehnten in der Gasphase nachgewiesen wurde. Sie kann aufgrund ihrer Reaktivität eine Vorstufe sekundärer Phosphorverbindungen sein. Um meine Hypothesen zu unterstützen, untersuchte ich die Phosphorkonzentration atmosphärischer Aerosolproben im feinen (PM_1) und groben (PM_{10}) Größenbereich, die an zwei Standorten in Ungarn gesammelt wurden. Ich habe die im Feinbereich gefundene Phosphormenge um das gemessene P/K-Verhältnis der Biomasseverbrennung basierend auf der gemessenen Kaliumkonzentration korrigiert, und ich stellte fest, dass die Biomasseverbrennung nur in geringerem Maße zur Konzentration von Feinphosphorkonzentration beitragen konnte. Als international erster habe ich indirekt auch schon durch experimentelle Rechnungen nachgewiesen, dass ein erheblicher Teil des Phosphors in feinen Aerosolpartikeln durch Gas-Partikel-Umwandlung nach Photooxidation von Gasphasenphosphin entsteht. Die Rolle der so entstehenden Phosphorverbindungen kann in phosphorlimitierten Ökosystemen (z. B. Eis- und Schneeoberflächen in der Arktis) aufgrund der längeren atmosphärischen Verweilzeit und des großräumigen Transports feiner Aerosolpartikel besonders wichtig sein.

Die andere, bisher nicht untersuchte Quelle phosphorhaltiger Partikel in städtischen Umgebungen ist die Resuspension von tierischem Kot, ein Prozess, den ich aufgrund der zuvor gemessenen höheren Phosphorkonzentration in der lungengängigen Fraktion des resuspendierten urbanen Aerosols angenommen habe. Um dies zu bestätigen, habe ich Gallensäureverbindungen aus resuspendierten PM_{10} -Partikeln bestimmt, die von Straßenoberflächen an städtischen Standorten gesammelt wurden nach Derivatisierung durch die Methode von Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Bei den getesteten Gallensäurederivaten handelt es sich um spezifische und stabile Biomarkerverbindungen, die häufig zum Nachweis von Fäkalien in anderen Medien (z. B. Wasser, Nahrung) verwendet werden, aus deren Quantifizierung sogar der Anteil des Fäkalanteils in den Proben abgeleitet werden kann. Aufgrund meiner Untersuchungen konnte ich international als erster

Gallensäurederivate in der lungengängigen Fraktion resuspendierter urbaner Aerosolpartikel bei einer durchschnittlichen Massenkonzentration von $10 \mu\text{g g}^{-1}$ nachweisen, was die Anwesenheit von Fäkalien eindeutig belegt. Nach meiner Einschätzung beträgt der Gewichtsbeitrag von getrocknetem Kot in resuspendierten PM_{10} -Partikeln Durchschnittlich 0,2 m/m%, was angesichts der erheblichen gesundheitlichen und epidemiologischen Risiken des Quellentyps nicht zu vernachlässigen ist und weitere Untersuchungen erfordert.

1 BEVEZETÉS

A XX. században, a II. világháború után az emberi népesség száma robbanásszerűen megnőtt, aminek egyik oka a széles körben elterjedt nitrogén, majd ezt követően foszfor alapú műtrágya felhasználása volt a mezőgazdasági termékek előállításánál. A nitrogénműtrágya gyártása az 1900-as években kidolgozott Haber-Bosch féle ammóniaszintézisre alapozott szintetikus műtrágya előállítás következtében emelkedett meg drasztikusan. Az intenzív növénytermesztéshez azonban a foszfor trágyázásra is szükség volt, ebből következően kezdett növekedni a foszfor források kiaknázása is, elsőként a könnyen hozzáférhető természetes foszfátlelőhelyeket (a guanotelepeket) merítve ki. Az egyre fokozódó és pazarló foszfát kitermelés és felhasználás miatt mára két nagyon súlyos, az egész emberiséget érintő probléma körvonalazódik. Egyrészt a foszfátközetek rövidtávon bekövetkező kimerüléséből adódó nyersanyaghiány, ami a Föld népességének élelmiszerellátási zavarait fogja okozni talán már ebben az évszázadban. A másik pedig, hogy a koncentrált foszfátközet telepekről a kitermelés során felszabaduló nyersanyag egy része bekerül a környező talajokba, valamint a felszíni és felszín alatti vizekbe, ahol jelentős foszforterhelést, ezáltal nagyon komoly környezetszennyezést okoz és a szennyezett területek élővilágának sérülését, súlyosabb esetben pusztulását eredményezi. A pusztulás oka az eutrofizáció jelensége, melynek során a víz tápanyag tartalma külső forrásokból extrém módon feldúsul, ezért elszaporodnak benne az algák és egyéb elsődleges termelő szervezetek, melynek következtében oxigénhiányos állapot alakul ki. Az élő szervezetek oxigénhiány következtében elpusztulnak, testük bomlása során pedig az oxigénkoncentráció tovább csökken, és magasabbrendű élőlények számára a víztestben az életre alkalmatlan anaerob környezet alakul ki.

Ahhoz, hogy a nyersanyag kimerülésének és a környezetszennyezésnek a globális mértékű következményeit a társadalmak felismerjék, tudatosítsák, és megtalálják a jövőbeli lehetőségeket a problémák elhárítására, avagy az alkalmazkodási lehetőségeket, szükség van a foszfor, mint biogén elem teljes globális jelenlétének, biogeokémiai körforgásának, forrásainak és nyelőinek, valamint a természetes fizikai és kémiai folyamatainak ismeretére valamennyi szférában.

A légkör szerepe a biogeokémiai körfolyamatok szabályozásában általában igen fontos, mivel mindamelllett, hogy jelentősen módosítja a Föld éghajlatát a víz körforgásán, a többi üvegházhatású gázon és az aeroszol részecskéken keresztül, valamint védi a bioszférát

az ózonréteg segítségével, részt vesz a bioszféra tápanyagellátásában és anyagcseréjében a nyomanyagok szállításával és újraelosztásával.

A foszfor alaposan feltárt biogeokémiai körforgásában a litoszféra, a hidroszféra és a bioszféra játsszák a fő szerepet, a légkör szerepe csak negyedleges, mivel a foszfornak a szénnel, nitrogénnel és a kénnel ellentétben a légkörben jelentős koncentrációban előforduló gáz-halmazállapotú vegyülete nincs.

A szinte egyetlen, és nem is túlságosan régóta ismert gáz-halmazállapotú foszforvegyület a foszfin (PH_3), ami különböző anaerob vizes élőhelyekről, valamint antropogén eredetű tevékenységek során, azaz az ipari kibocsátások révén lokálisan jelentékeny mennyiségben kerülhet a levegőbe. Légköri azonosítása és sikeres mennyiségi meghatározása után számos más kutatásban is meghatározták a szabad foszfin atmoszférikus jelenlétét, melyet mocsarak, rizsföldek, szennyvíztisztító telepek, állattartó telepek felett mértek $\sim 1\text{--}100 \text{ ng m}^{-3}$ koncentrációban. Nyomnyi mennyiségben az alsó troposzféra forrásoktól távolabbi pontjain is, valamint még a felső troposzférában is megfigyelték. A foszfin egy redukált állapotú reaktív gáz, ami a légkörbe kerülve rövid időn belül elsősorban hidroxil-gyökök segítségével oxidálódik, majd ezután további lépések során gáz-halmazállapotú foszforsav (H_3PO_4) keletkezik belőle, ami végül a felhőfolyamatok révén savas eső formájában távozik a légkörből. Azonban a légköri sorsának további lehetséges folyamatait és az azokban keletkezett vegyületek jelentőségét a foszfor globális ciklusában teljeskörűen nem tanulmányozták.

A foszfor légköri előfordulásának egy másik potenciális forrása a városi környezetben jelentős mennyiségben mérhető – az utakra kiülepedő, majd a szél mechanikai erejének köszönhetően, illetve a gépjárművek közlekedésének hatására felverődő, – úgynevezett reszuszpendált aeroszol részecskék foszfortartalmú komponensei. Egy korábbi kutatásban ugyanis jelentős foszfor koncentrációt mutattak ki reszuszpendált utcai aeroszol részecskék elemanalitikai vizsgálata során, melynek elsődleges forrása a foszfortartalmú kőzetek (elsősorban flourapatit, $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2)$) mállási folyamatai révén keletkező talajalkotók, de származhat a biomasza anyagainak aprózódásából, vagy antropogén tevékenységekből (foszfortartalmú műtrágyák széleskörű alkalmazása, detergensok használata, és környezetbe juttatása), de akár az aeroszolban található és felszaporodó mikroorganizmusok szervezetét alkotó foszfortartalmú anyagokból is. A potenciális források között a városokban jelentős mennyiségben előforduló emlős és madár ürülékekben felhalmozódó foszfort sem szabad figyelmen kívül hagyni. A reszuszpendált aeroszol részecskék PM_{10} frakciója a városok levegőjének minőségét jelentősen befolyásolja, tehát fontos megismerni a benne

felhalmozódó ürülékek mennyiségét az egészségkárosítás megelőzése érdekében. Tudomásunk szerint légköri mintákra e vizsgálati módszereket korábban még soha nem alkalmazták.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 A FOSZFOR ELŐFORDULÁSA A TERMÉSZETBEN

Élőhelyünk a Föld, egy olyan egységes egész alkot, melyben az egyes környezeti tartományok, és azokon belül az egyes szférák – kőzetburok (litoszféra), a vízburok (hidroszféra), a jégtakaró (krioszféra), a légkör (atmoszféra) és az élővilág (bioszféra) – egymással szoros és állandó kölcsönhatásban vannak. A kölcsönhatás oka, hogy valamennyi környezeti tartományban jelen vannak a Földön előforduló kémiai elemek – általában valamilyen vegyület formájában –, melyek folyamatosan mozgásban vannak a tartományokon belül és azok között is. Ez az anyagáramlás számos más folyamat mellett – pl. sugárzás- és energiaháztartás, termikus, mechanikus kényszerek stb. – összeköti egymással a szférákat egy nagy egységes rendszert képezve.

A foszfor – vegyjele: P, molekulásúlya 31 g mol^{-1} , elektronburkának szerkezete: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, több vegyértékű atom, lehet +3, illetve +5-ös oxidációs számú kation, leggyakoribb izotópja a ^{31}P – egy olyan kémiai elem, mely szintén megtalálható valamennyi szférában, azonban mivel rendkívül reaktív, elsősorban vegyületeiben fordul elő. A természetben előforduló allotróp módosulatai a fehér, a vörös és a fekete foszfor. A fehér foszfor halványsárga színű, erősen reaktív, öngyúlékony (gyulladás hőmérséklet $60 \text{ }^\circ\text{C}$), ezért a nagy reakcióképessége miatt víz alatt tartják, amiben oldhatatlan. A levegőn történő oxidációjának következtében zöldes fényt bocsát ki, mely jelenség a foszforeszcencia. A vörös foszfor sötétvörös színű, amorf por, nem oldódik semmiben, ezért nem is mérgező. Levegőn tartható, csak magasabb hőmérsékleten ($\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$) gyullad meg. A fehér és a vörös foszforon kívül létezik még a fekete foszfor is, aminek a szerkezete hasonlít a grafitéhoz, sötétszürke színű, fémesen csillogó, a hőt és a villamosságot jól vezeti. Egészen extrém körülmények között keletkezik csak – $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ felett, illetve nagy nyomáson – ezért termodinamikailag a foszfor legstabilabb módosulata.

2.1.1 Foszforformák

A rendkívül reakcióképes foszforatom a levegőben lévő oxigén molekulákkal kémiai reakcióba lép, így a Földön elsősorban oxigénnel alkotott vegyületei fordulnak elő. Földi körülmények között a leggyakoribb formája a szervesetlen ortofoszfát, vagy foszfátion (PO_4^{3-}), ahol egy foszforatom négy oxigénatommal kapcsolódik össze egyszeres, illetve kétszeres

kötésekkel, -3 -as töltésű aniont képezve. Ebből következően a foszfor a biogeokémiai ciklusában is folyamatosan foszfátion formájában van jelen, körforgalma főleg a szerves és szervetlen foszfátok egymásba alakulása köré szerveződik.

A foszforatom oxigénnel alkotott másik jellemző vegyülete a foszfor-pentoxid (P_2O_5), ami erősen higroszkópos tulajdonságának köszönhetően a levegőben lévő vízmolekulák hatására folyékony foszforsavvá (H_3PO_4) alakul. A foszforsav nem mérgező, számos élelmiszerben hasznosítják, pl. üdítők ízesítésére, illetve háztartásban vízkő és rozsdá oldására.

Az egyik leggyakoribb foszfortartalmú vegyület a kalcium-foszfát ($Ca_3(PO_4)_2$), ami a csontokban fordul elő, valamint ebből készül a szuperfoszfát ($Ca(H_2PO_4)_2$), a legfontosabb foszfortartalmú műtrágya. A másik gyakori vegyülete a nátrium-foszfát, trisó (Na_3PO_4), amiből vízlágyítószer készül.

Számos egyéb felhasználási területe van a különböző foszforformáknak, mint például halogén elemekkel (F, Cl, Br, I) halid, a kénnel szulfid vegyületeket alkot, amiket a szerves vegyületek gyártásához használnak, a fémekkel metalloid vegyületeket képez, amikből foszfidot hoznak létre és nem utolsósorban gyújtóeszközöket gyártanak belőle.

2.1.2 Foszfor az élettelen környezetben

A kéregben

A foszfor a litoszférában a 11. leggyakoribb elem (1180 ppm) (Smil, 2000), bár mennyisége a kérget alkotó összes elem között igen alacsony, mindössze 0,09 tömeg% (Filippelli, 2008). A Földön uralkodó hőmérsékleti, nyomás és egyéb fizikai paraméterek között a foszfor legelterjedtebb formája mind a szervetlen, mind a szerves vegyületeiben a fentebb már említett ortofoszfátion $(PO_4)^{3-}$. A kőzetekben elsősorban az apatit család ásványaiban fordul elő $(Ca_5(PO_4)_3X)$, X: F, mint fluorapatit, OH, mint hidroxapatit, Cl, mint klórapatit), melyek közül is a fluorapatit – $Ca_5(PO_4)_3F$, egyszerűbb nevén apatit a leggyakoribb. Az apatit a vulkanikus kőzetek zömének alkotója átlag 0,1–1%-ban, esetenként magasabb értékben, valamint megtalálható a metamorf kőzetekben is, de legnagyobb mennyiségben az üledékes kőzetekben fordul elő, ahol az apatit törmelékes kőzetként, és mint elsődleges kémiai csapadék van jelen. Az üledékes kőzet akár több mint 80% apatitot is tartalmazhat, mészkőbe ágyazottan. Ezeket az üledékeket foszforitnak nevezzük, melyeket foszfátércként hasznosítanak. Az üledékes kőzetek magas foszfátkoncentrációja részben a

foszforban gazdag vizes közegben lejátszódó biokémiai folyamatoknak köszönhető, másrészt az élőlények vázából és a guanóból származik (Oelkers and Valsami-Jones, 2008). Ezen foszfátion-tartalmú kőzetek az elsődleges forrásai a Földön megtalálható valamennyi foszforformának, mind az élő, mind az élettelen környezetben. Az óceáni és az édesvízi üledékes kőzetek foszfortartalma $8,4 \times 10^8$ Tg P (1 Tg = 1×10^{12} gramm) (Filippelli, 2002).

A kőzetek fizikai és kémiai mállása, aprózódása során a kőzetekben tárolt foszfátion felszabadul, majd különböző méretű talajszemcsékhez kötődik, és ilyen formában tárolódik tovább a litoszférában. Évente így kb. 13 Tg foszfor válik hozzáférhetővé (Emsley, 2000). A talajban tehát mindenütt megtalálható kisebb-nagyobb koncentrációban, azonban a legjelentősebb foszforforrások, a magas foszfáttartalmú kőzetelepek koncentráltan és csak néhány helyen fordulnak elő a földkéregben, összesen $6,8-7 \times 10^4$ Tg P (De Boer, 2018). Ezekből a foszfátkőzet telepekből történik a legnagyobb volumenű foszfát kitermelés a műtrágya és az egyéb kemikáliák gyártásához.

A talajban

A talajszemcsékhez kötött foszfor átlagos koncentrációértéke a talajban 0,05 tömeg%, a feltalajban (felső 50 cm) koncentrációja magasabb, mint az altalajban. Ennek oka részben az elhalt növényi és állati maradványok bomlása során a feltalajba kerülő foszfortartalmú vegyületekből képződő új talajalkotók felhalmozódása, másrészt a művelt mezőgazdasági területeken a műtrágyázás során felhasznált óriási mennyiségű foszforműtrágya (Stefanovits et al., 2010). Az altalajban elsősorban a geokémiai reakciók útján keletkező másodlagos ásványok halmozódnak fel (Godó, 2011).

A foszfor szervesetlen és szerves kötésekben fordul elő a talajban, a kétféle frakció aránya kicsit ingadozik, de általában véve 50–50%-ban vannak jelen. A szervesetlen foszfortartalom nagy részét az apatit adja – amit a fentebb már említett nehezen oldható hidroxid- és fluorapatit izomorf elegykristályai képeznek, kisebb részét az apatit mállástermékeiből, valamint a műtrágya bomlásából kialakuló új képződmények adják. A szerves foszfátok legnagyobb részét (60%) a fitátok képezik. A nukleinsavakban lévő foszfor 5–10%-ot tesz ki, míg a többi szerves foszfor vegyület (foszfolipidek, cukorfoszfatok, foszforproteinek) kevesebb, mint 1–2%-ot. A szerves foszfor kb. 30%-a huminsavakhoz, fulvosavakhoz kötött formában van (Loch és Nosticzius, 2004).

Az apatit talajvízben nagyon lassan képes csak oldódni, és az ember által talajba juttatott vízoldható műtrágya is gyorsan átalakul nehezen oldódó foszfátvegyületekké, tehát

összességében 95%-ban talajszemcsékhez kötött formában van jelen, felvehető, vízoldható formája limitált mennyiségű. A talaj kémhatásának azonban meghatározó szerepe van az oldott állapotú foszfátionok mennyiségének alakításában, illetve azok további átalakulási folyamataiban. A gyengén savas, illetve semleges talajban (5,5–7 pH) a vízoldható formák koncentrációja viszonylag magasabb (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}), ami azért fontos, mert a növények számára csak így vehető fel a foszfor. Ahogy a kémhatás ezen tartomány fölé, vagy alá kerül, akkor a vízoldható formák adszorbeálódnak a talajszemcsék felületére, ami már nem hozzáférhető a növények számára.

Az apatit savanyú talajokban ugyan elbomlik, azonban a bomlás során keletkező, könnyen felvehető foszfátionok rövid időn belül reakcióba lépnek a környezetükben lévő fémionokkal, új, stabil, nehezen mobilizálható, a korábban már említett másodlagos vegyületeket képezve, így a növények már nem lesznek képesek hozzáférni a foszfátionhoz. Könnyen kapcsolódik a finom szemcsés agyagásványokhoz is, így azok foszfortartalma ezáltal magasabb lesz, mint a durva frakcióé. Az erősen savanyú talajokban (pH < 5,3) számos másodlagos agyagásvány is szétesik, eközben Al^{3+} és Fe^{3+} ionok keletkeznek, melyek a foszfátionokkal amorf Al-foszfát, illetve variszcit $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ és könnyebben oldható sztregit $(\text{FePO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, valamint vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ stabil vegyületeit hozza létre (Stefanovits et al., 2010). Ezekkel ellentétben a bázikus talajokban (8–9 pH) az apatit stabil tud maradni, itt a Ca^{2+} -ionokkal kapcsolódik össze a bejuttatott foszfátion, stabil, kötött CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ vegyületeket hozva létre, tehát a növények számára az ily módon talajba kerülő foszfátion sem lesz felvehető.

Ha az amúgy is kis koncentrációban lévő, felvehető foszfátion mennyisége tovább csökken az adott talajban a kimosódás, vagy a növényi felvétel miatt, akkor pótlása több lehetséges módon is megtörténhet. Egyrészt az elhalt élőlények bomlásából származó szerves foszfor újbóli mineralizációja, másrészt a talajszemcsék felületéhez adszorbeált foszfor újbóli oldatba kerülése révén valósulhat meg. A szerves foszfor koncentrációjának növelését a talajban élő mikroorganizmusok és a növények gyökerei is segítik méghozzá úgy, hogy szerves savat bocsátanak ki a talajba, ahol azok komplexet alkotnak az ott található fémionokkal. Így az addig fémekkel kapcsolódó foszfátionok oldatba kerülnek. Végül a foszfortartalom növelésének egy további lehetősége, hogy az említett élőlények olyan enzimeket bocsátanak ki magukból (foszfatáz, nukleáz, fitáz), melyek oldják a talajban található szerves foszforvegyületeket. Ezek a folyamatosan működő bontási és beépítési folyamatok alakítják ki a talajok átlagos foszfortartalmát (Stefanovits et al., 2010), amit $(3-20) \times 10^4 \text{ Tg P}$ (Yang et al., 2013) értéknek határoztak meg.

A kis mennyiségű, oldott állapotú foszfátionokat a növények a gyökerükön keresztül felveszik a talajvízből és beépítik saját szervezetükbe, ami lehetővé teszi további növekedésüket, fejlődésüket. De a talajszemcsékhez kötött foszfátion nagyobb része erózió útján a csapadékkal bemosódik a környező folyóvizekbe, majd onnét a tengerekbe és végül az óceánokba kerül.

A víztestben

A foszfor a tengervíz 13. leggyakoribb eleme (70 ppb) (Smil, 2000), fizikai formája szerint lehet limitált mennyiségben oldott állapotú foszfátion, szilárd részecske felületéhez adszorbeált állapotú, illetve lebegő élő, vagy holt szerves anyag. A vízben élő valamennyi élőlény testében pirofoszfát ($P_2O_7^{4-}$) formájában is jelen van. Az oldott és felvehető foszfátion koncentrációját a vízben is a pH határozza meg. Csakúgy, mint a talajban, a könnyen felvehető foszfátion csak egy szűk pH tartományban (semleges közeli) érhető el. Így a vízben élő mikroorganizmusok szervezetében kifejlődött egy mechanizmus, melynek segítségével foszfátiont tudnak felszabadítani az ásványokból, hogy a megfelelő mennyiségű foszfát szükségletüket fedezni tudják (Newman, 2001). A mikrobák egy része pl. a cianobaktériumok *Trichodesmium* nemzetsége a vízből felvett foszforvegyületeket redukált formává, azaz foszfittá (HPO_3^{2-}) is át tudja alakítani és a velük szimbiózisban élő más baktérium közösségek számára így biztosítják a nekik szükséges foszfortápanyagot (Hmelo et al., 2012; Van Mooy et al., 2012). A különböző kötésekből lévő foszforvegyületek mennyisége édesvízben 20–34 Tg P míg a tengervízben $(8–12) \times 10^4$ Tg P (Penuelas et al., 2013). A foszforvegyületek a víztestből a fenéküledékbe süllyednek, ahol a foszforcsapdaként működő aljzaton oldhatatlan kalcium-foszfát tartalmú üledék formájában halmozódik fel. Az óceáni aljzatban később nagy nyomáson 10–100 millió év alatt üledékes közetté formálódik (Föllmi, 1996).

2.1.3 Foszfor az élő szervezetekben

A sejtekben

A foszfor, mint másodlagos biogén elem, valamennyi élő szervezet számára nélkülözhetetlen. A legtöbb anyagcsere-, valamint szintézis folyamat elengedhetetlen eleme. Egyetlen élő sejt sem nélkülözheti a foszfort, hiszen a sejtmembránt foszfolipidek alkotják, az

energiaszállítás pedig a sejtekben adenzin-trifoszfát (ATP) molekulák segítségével valósul meg. Sem a fehérje, sem a szénhidrát makromolekulák nem állnak össze foszfor nélkül. Foszfodiészter kötések révén kapcsolódnak össze a mononukleotid egységek, létrehozva ezzel a DNS és az RNS hosszú láncait, melyek tárolják és másolják a genetikai információt.

Az élőlényekben

Állati szervezetekben a foszfor a sejtszintű felhasználásán kívül nélkülözhetetlen a különböző eredetű izom összehúzódásokhoz, valamint az ingerületátvitelben, és még számos más létfontosságú anyagcsere és szintézis folyamatban.

Növények esetében a foszfor a növekedés, a gyökérfejlődés és a generatív fejlődés (magképződés, termés kialakulás) energiaszükségletét biztosító molekula kulcsfontosságú tagja. A növények a szervetlen foszfát ionos formáját veszik fel a talajból és szerves vegyületek formájában megkötik ezeket. A növényevő állatok úgy jutnak foszforhoz, hogy elfogyasztják a növényeket, a ragadozók pedig a növényevők elfogyasztásával. A növényevő és a ragadozó állatok a foszfort beépítik sejtjeikbe, a felesleget pedig a vizeletükben és az ürülékükben választják ki. A foszfor a növények és az állatok pusztulásával bomlási folyamatok révén is visszakerül a talajba.

Az emberi szervezetben a kalcium után legnagyobb mennyiségben előforduló makro ásvány (Ca (1,5%) > P (1,2%) > K (0,4%) > Na (0,2%) > Mg (0,1%), Helmenstine, 2020). Egy átlagos felnőtt szervezete kb. 850 g foszfort tartalmaz (a teljes testtömeg 1,1%-a), aminek túlnyomó része (80–85%-a) a csontokban és a fogakban található hidroxipapatit formájában és a csontok és a fogak szilárdságáért felelős. 14%-a szövetekben, valamint 1%-a a sejten kívüli folyadékban, a sejten belüli struktúrában és a sejtmembránban található (Anderson et al., 2006). Nélkülözhetetlensége ellenére hiánya a szervezetben mégis igen ritka, aminek az az oka, hogy számos élelmiszer nagy mennyiségben tartalmazza. Különösen jelentős a nagy fehérjetartalmú ételek foszfortartalma: a húsok, a halak, a tojás és a tejtermékek a leggazdagabbak foszforban. De nagy mennyiségben jelen van számos más élelmiszerben is, pl. a gabonafélékben, és egyre több késztermékhez is hozzáadják. Normális esetben a napi étkezésünk bőven fedezi a szükségletet (felnőtteknek napi 700 mg, kamaszoknak és terhes, illetve szoptató anyáknak 1250 mg, gyermekeknek 500 mg). A foszfortartalmú vegyületek a szervezetben endogén típusúak, azaz a szervezetben keletkező, azon belül megjelenő vegyületek, így a foszfor áramlása, keringése az élőlényekben könnyű és gyors.

Annak ellenére, hogy az élőlények szervezetének felépítésében és működésében esszenciális szerepet játszik, a bioszférában mégsem túl gyakori. A szárazföldi biomassza nagy részét kitevő fák építőköveiből, a cellulózból, hemicellulózból és ligninből hiányzik, így átlagos gyakorisága a biomasszában mindössze $\sim 0,025\%$ (Smil, 2000), ami globálisan pedig $(2,5-2,9)\times 10^3$ Tg P mennyiséget jelent (Wu, 2008).

Az édesvizekben található biomassza összes foszfortartalma 0,34 Tg P, az óceáni biomasszáé $(0,5-1,3)\times 10^2$ Tg P (Wu, 2008).

A Földön megtalálható foszfor és foszfortartalmú vegyületek zöme szinte kizárólag a litoszféra, hidroszféra, bioszféra tartományokon belül fordul elő, összesen nyolc különböző tározóban. A következő táblázat összefoglalja az egyes tározókat és a bennük felhalmozódó foszfortartalmú vegyületek mennyiségét.

1. táblázat. A Földön előforduló foszfor tározók és a bennük felhalmozódó foszfor mennyisége Tg P egységben (Yuan et al., 2018).

	Tározók	Foszfortartalom Tg P (1 Tg = 1×10^{12} g)
1	óceáni és édesvízi üledékek	$0,8 \times 10^9 - 4,0 \times 10^9$
2	talaj	$(9,5 \pm 7,0) \times 10^4$
3	foszfátkőzet telepek	$(8,3 \pm 0,6) \times 10^3$
4	óceánok	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^5$
5	óceáni biomassza	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^2$
6	szárazföldi biomassza	$(4,7 \pm 0,8) \times 10^2$
7	édesvíz	25 (2,5–90)
8	édesvízi biomassza	0,34
	Tározók összesen az üledékeken kívül	$\sim 2,2 \times 10^5$

2.2 A FOSZFOR BIOGEOKÉMIAI CIKLUSA

A biogeochemiai ciklusok a Föld egészén lejátszódó, az egyes szférákon belül és a szférák között lezajló anyagáramlások összessége. Az anyagok transzportjuk során fizikai és kémiai átalakulásokon mennek keresztül, valamint hosszabb-rövidebb ideig különböző tározókban is felhalmozódhatnak. A környezeti tartományokban lévő ökológiai rendszerek működésének alapja ez az anyag körforgás és a rendszeren áthaladó energiaáramlás. Számos

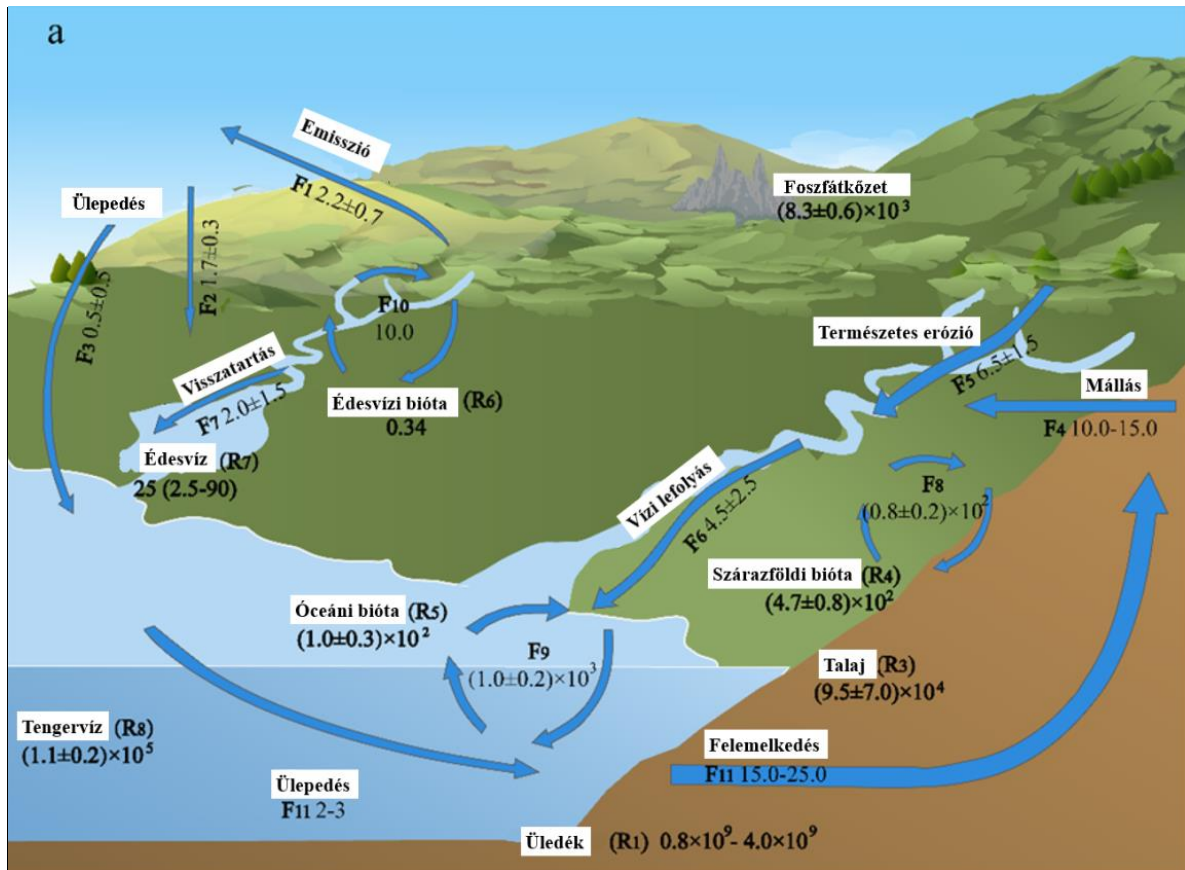
környezeti elemnek van globális anyagforgalma, a legjelentősebbek azonban azok, melyek az élő szervezetek felépítésében és működésében játszanak nélkülözhetetlen szerepet, a makrotápanyagok (C, N, H, O, P). Az elemek az áramlásuk során tehát hosszabb-rövidebb ideig megtalálhatóak valamennyi szférában, azaz a talajban, a vízben, a levegőben, és az élőlényekben is.

A litoszférában található, a korábban már említett koncentrált foszfátkőzet – apatit – telepek, valamint a magas foszfor koncentrációjú és nagy mennyiségű óceáni és édesvízi üledékes kőzetek fizikai aprózódása során az addig kötésekben tárolt foszfátvegyületei felszabadulnak és bekapcsolódnak a foszfor biogeokémiai körforgásának folyamatába. A felszínen lévő foszfátkőzetek esetében a csapadék és a szél fizikai hatására oldódnak ki a kőzetekből a foszfátionok és kerülnek be a talajokba, víztestekbe. A felszín alatt lévő kőzetek a korábban már bemutatott oldódási (savas) folyamatok révén, azaz kémiai módon mállanak $1,5 \pm 0,4 \text{ Tg P év}^{-1}$, valamint fizikai módon is aprózódnak $10,0\text{--}15,0 \text{ Tg P év}^{-1}$ sebességgel (Yuan et al., 2018). A foszfátion koncentráció ennek ellenére alacsony marad a másodlagos geokémiai reakciók miatt. Ez a másodlagos megkötési folyamat határozza meg a felvehető foszfátion koncentrációját és befolyásolja a teljes körfolyamat sebességét.

A talajba került és ott mobilizálódott foszfátion az úgynevezett szerves cikluson keresztül a környezetből, azaz a talajból a gyökérzetten keresztül az élő szervezetekbe, azaz a növényekbe, majd a táplálékláncon keresztül az állatok (és az emberek) szervezetébe kerül, ahonnan a vizelettel és ürülékkel távozik, illetve az élő szervezetek pusztulása után a bomlási folyamatok révén ismét a talajba jut. A szárazföldi táplálékláncon a foszfor tartózkodási ideje néhány évtől néhány évtizedig tart, a táplálékláncon keresztül történő foszforáramlás mértéke pedig $(0,8 \pm 0,2) \times 10^2 \text{ Tg P év}^{-1}$. Ehhez hasonlóan a foszfor a folyókban, tavakban és az óceánokban élő szervezetek között az úgynevezett vízi tápláléklánc mentén néhány hét leforgása alatt megfordul, fluxusa pedig óceáni környezetben $(1,0 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ Tg P év}^{-1}$, az édesvizekben pedig 10 Tg P év^{-1} (Yuan et al., 2018). E két szerves ciklusban részt vevő foszfor a szén-dioxid, a nitrogén, a fény, illetve a víz mellett a legfontosabb meghatározó tényezője az élő szervezetek biomassza produkciójának (Liu et al., 2008).

A talajban lévő foszfor nagyobbik része, amit a növények nem tudnak felvenni, a szerves ciklus mentén kimosódással a folyókba kerül $6,5 \pm 1,5 \text{ Tg P év}^{-1}$ fluxussal, onnan pedig a tengerekbe, óceánokba $4,5 \pm 1,5 \text{ Tg P év}^{-1}$ fluxussal. A különbség elsősorban torkolati és tengerparti üledékben halmozódik fel, melynek képződése évente $2,0\text{--}3,0 \text{ Tg P}$ (Yuan et al., 2018). Ebben a formában leülepedik az aljzatokra és üledéket képez (Föllmi, 1996). Az üledékből geológiai nyomás hatására üledékes kőzet formálódik, ami több

százmillió év alatt kiemelkedik az óceánokból új szárazföldet képezve, amin ismét megkezdődnek a mállási folyamatok, így kezdve újra a szervesetlen foszfor ciklust (Schlesinger, 1997).

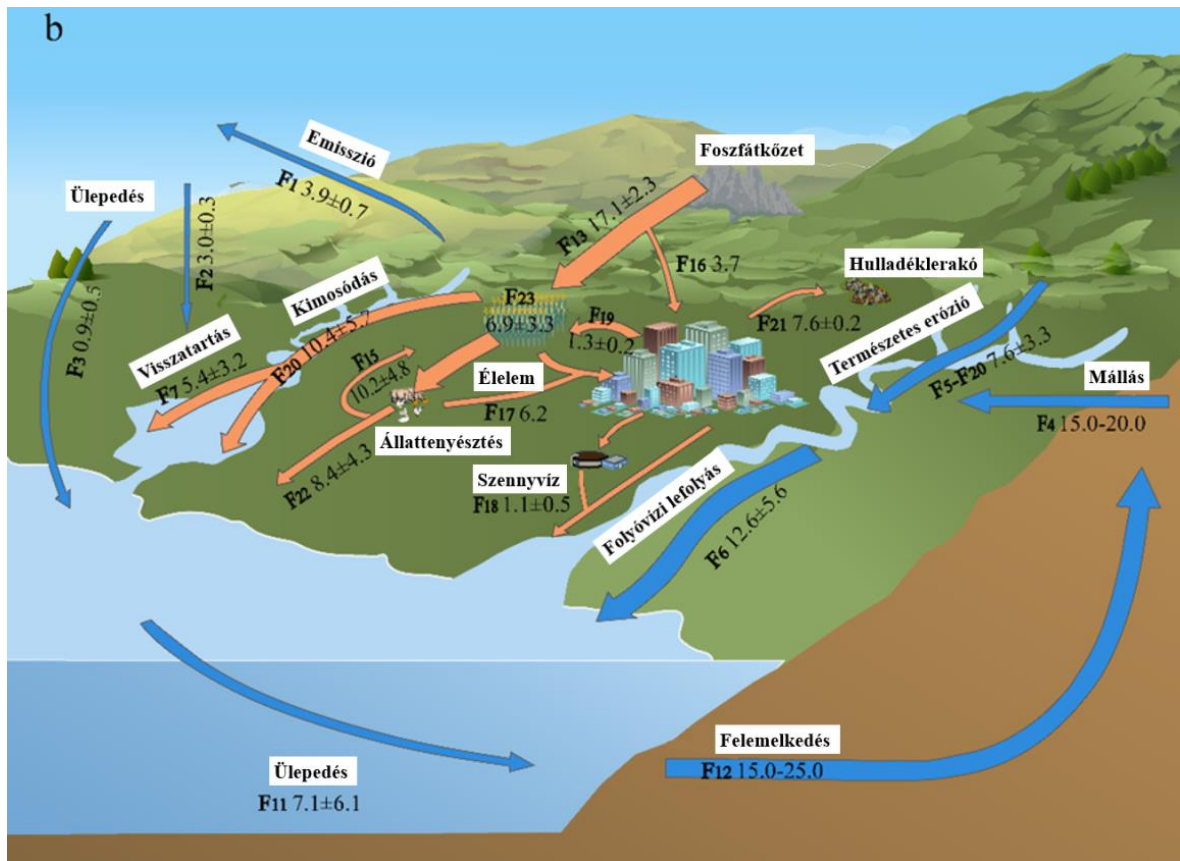


1. ábra. Természetes foszfor ciklus.

R – készlet (Tg P); F – áramlás (Tg P év⁻¹). Üledékek (R₁); ásványi készletek (R₂); talaj (R₃); szárazföldi biomassza (R₄); óceáni biomassza (R₅); édesvízi biomassza (R₆); édesvíz (R₇); tengervíz (R₈); légköri emisszió (F₁); szárazföldi ülepedés (F₂); óceáni ülepedés (F₃); kőzetek mállása (F₄); természetes erózió (F₅); folyami lefolyás (F₆); édesvízi visszatartás (F₇); szárazföldi tápláléklánc (F₈); óceáni tápláléklánc (F₉); édesvízi tápláléklánc (F₁₀); leülepedés (F₁₁); tektonikai felemelkedés (F₁₂) (Yuan et al., 2018).

A természetes foszforciklust azonban az emberi tevékenység több ponton is megzavarja. A foszfát a koncentrált kőzetlepek óriási mértékű kitermelésével, a műtrágyák és állati eredetű trágyák kimosódásával, a szennyvízzel, illetve a különböző ipari folyamatokból származó hulladékok révén is bekerül a talajokba, víztestekbe ezzel komoly foszforterhelést okozva az ott élő élővilágnak. A foszfor kitermelés során keletkező többlet foszforterhelés a környezetben $20,8 \pm 2,3$ Tg P év⁻¹ (Yuan et al., 2018). Ez a terhelés

láncreakciószerűen hat a foszforciklus többi elemére. A kitermelt foszfor jelentős részét ($17,1 \pm 2,3 \text{ Tg P év}^{-1}$, azaz 80%-át) műtrágya előállítására használták és használják most is, aminek köszönhetően megnövekedett a növénytermesztés, ezzel az állattenyésztés és így az állati eredetű trágya környezetbe kerülése. Az összes keletkezett állati ürülék ($15,0\text{--}24,0 \text{ Tg P év}^{-1}$) 50–60%-a kerül visszaforgatásra a mezőgazdaságba, azaz a foszfor újrahasonosításának mértéke $10,2 \pm 4,8 \text{ Tg P év}^{-1}$, a többi visszaforgatás helyett kikerül a környezetbe $8,3 \pm 4,3 \text{ Tg P év}^{-1}$ fluxussal (Yuan et al., 2018). A műtrágyázás miatti magas foszfortartalmú mezőgazdasági területekről erózió és kimosódás révén szintén jelentős mennyiségű foszfor jut a környezetbe. Az édesvizekbe így beáramló foszfor fluxusa $10,4 \pm 5,7 \text{ Tg P év}^{-1}$, emellett a természetes erózió foszfor fluxusa $7,6 \pm 3,3 \text{ Tg P év}^{-1}$. A többlet foszforral terhelt édesvizekben azonban a foszfor egy része visszamarad ($5,4 \pm 3,2 \text{ Tg P év}^{-1}$), így végül a folyók a maradékot és a természetes eredetűt szállítják tovább az óceánokig $12,6 \pm 5,6 \text{ Tg P év}^{-1}$ fluxussal. Az ember foszfor felhasználása az ipari tevékenységek során megháromszorozódott az 1960-as évektől kezdve, így mára az iparba áramló foszfor fluxusa $9,9 \text{ Tg P év}^{-1}$ lett, melyből $6,2 \text{ Tg P év}^{-1}$ az élelmiszertermelésbe kerül, a többi pedig ($3,7 \text{ Tg P év}^{-1}$) ipari felhasználásban vesz részt. Az emberi felhasználás után hulladékok és szennyvíz keletkezik, melyeknek összesen 20 %-át forgatják vissza a termelésbe, melynek fluxusa $1,3 \pm 0,2 \text{ Tg P év}^{-1}$, a többi hulladéklerakóra ($7,6 \pm 0,2 \text{ Tg P év}^{-1}$) és szennyvíz telepre ($1,1 \pm 0,5 \text{ Tg P év}^{-1}$), onnan pedig a környezetbe kerül (Yuan et al., 2018). A környezetbe kikerülő többlet foszfát végül mind az óceánokba áramlik, ahol idővel az aljzatra ülepedik, majd üledékes közet formálódik belőle, ami a fentebb leírtakkal megegyező módon zárja a foszfor ciklust.



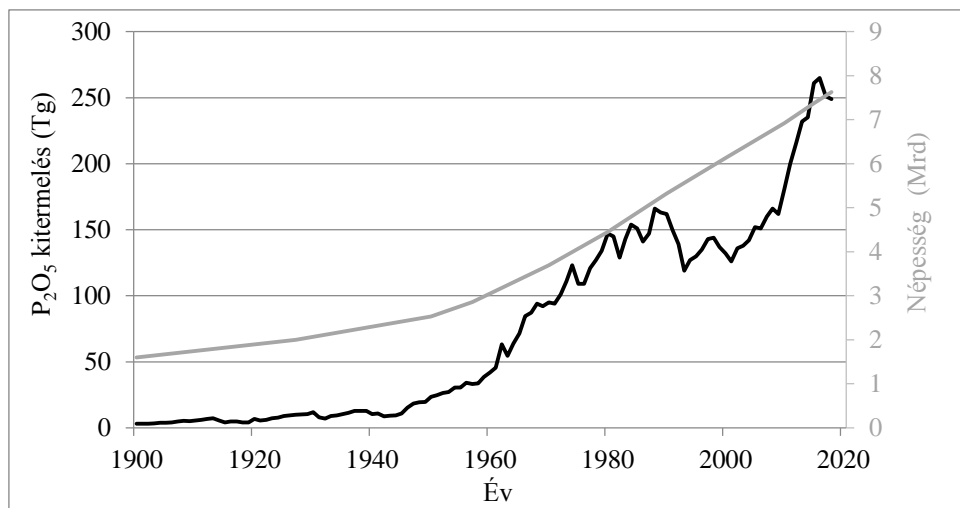
2. ábra. Az ember okozta megváltozott foszfor ciklus.

F – áramlás ($Tg P \text{ év}^{-1}$); kék nyíl – szárazföldre és óceánhoz kötött foszforáramlás; piros nyíl – természetes ökoszisztémákhoz és az emberi tevékenységhez kötött foszforáramlás. Légköri emisszió (F₁); szárazföldi ülepedés (F₂); óceáni ülepedés (F₃); kőzetek mállása (F₄); természetes erózió (F₅); folyami lefolyás (F₆); édesvízi visszatartás (F₇); leülepedés (F₁₁); tektonikai felemelkedés (F₁₂); áramlás az ásványi készletekből a talajba (F₁₃); újrahasznosítás a mezőgazdaságban (F₁₅); ipari felhasználás (F₁₆); élelmiszertermelés (F₁₇); szennyvíz áramlás az édesvizetekbe (F₁₈); újrahasznosítás a mezőgazdaságban (F₁₉); kimosódás a mezőgazdaságból az édesvizetekbe (F₂₀); hulladéklerakóba (F₂₁); állati trágya környezetbe kerülése (F₂₂); felhalmozódás termőföldön (F₂₃) (Yuan et al., 2018).

2.3 A GLOBÁLIS FOSZFOR PARADOXON

2.3.1 Az emberi tevékenység hatása a foszfor körforgására

Az emberiség drámai mértékű beavatkozása a foszfor természetes körforgásába a második világháborút követő időszakban kezdődött. Ekkor indult meg a foszfát-tartalmú kőzetek nagymértékű ipari kitermelése, amely 2010-ben 178 Tg, 2011-ben 191 Tg (Rhodes, 2013), 2016-ban pedig már 255 Tg (Geissler et al., 2018a) foszfort szabadított fel a kőzetekből (3. ábra). Az 1990-es években megfigyelhető visszaesés oka, hogy akkor csökkent le drasztikusan a legkönnyebben hozzáférhető források mennyisége. Ez magával hozta a kitermelés visszaesését is, de aztán elkezdődött a nehezebben hozzáférhető nyersanyagok kinyerése is, ami újra a termelés növekedését eredményezte.



3. ábra. A világ foszfátkőzet (P₂O₅) kitermelésének

(fekete vonal, Tg egységben; USGS, 2020), illetve népességszámának (szürke vonal, Mrd ; <https://www.worldometers.info/world-population/>) alakulása napjainkig

Emlékezzünk rá, hogy a természetes mállással évente csak mintegy 13 Tg „új” foszfor válik felvehetővé a talajban, amihez képest hatalmas és egyre növekvő mennyiségről van szó. A kitermelt mennyiség 80%-át a műtrágyagyártás használja fel, kisebb részben az acél-, műanyag- és félvezetőgyártás, valamint a vegyipar (növényvédőszer, vízlágyítók) és az élelmiszeripar. A felhasználás növekedése a világ élelmiszertermelésének növekedésével arányos. A talajok jellemző foszfortartalma hektáronként 500 és 2500 kg közötti, legnagyobb része azonban a növények számára a fent ismertetett okok miatt nem hozzáférhető oldhatatlan

formában van jelen. Ennél fogva a világ – egyébként gyorsan pusztuló – termőtalajainak jelentős része foszfáthiányos, ezeken a területeken intenzív mezőgazdasági tevékenység nem folytatható számottevő mennyiségű foszfáttartalmú műtrágya folyamatos kijuttatása nélkül (4. ábra), már csak azért sem, mert az intenzív művelésbe vont termőtalajok évente kb. 100 kg foszfort veszítenek!



4. ábra. A műtrágyázás, illetve annak hiányának hatását demonstráló kísérleti parcellák Tennessee államban, 1942.

(bal oldali tábla: tápanyag hozzáadás nélkül; jobb oldali tábla: foszfát és mészkijuttatása mellett)

(Forrás: Franklin D. Roosevelt Presidential Library and Museum)

Az élelmiszertermelés során a foszfor hasznosulásának mértéke csekély, a felhasznált műtrágyával kijuttatott foszfor kevesebb, mint 20%-a kerül a megtermelt élelmiszerekbe. Tekintettel arra, hogy az intenzív nagyüzemi mezőgazdasági művelés során megtermelt növényeket a területről közvetlen fogyasztás vagy feldolgozás céljából elszállítják, a bennük felhalmozódó foszfor sem kerül vissza a talajba, hanem a kibocsátott szennyvízben felhígul és a felszíni vizekbe kerül, ahol egy kritikus terhelési szint fölött az algák tömeges

elszaporodásával járó eutrofizáció jelenségét okozhatja. Az óceánokba befolyó magas tápanyagtartalmú szennyezett vizek a világon mintegy 400 partmenti ún. „halálzóna” kialakításáért felelősek, összesen több mint 245.000 km² területen (UN, 2019). A halálzóna az a terület, ahol a túlzott műtrágyaterhelés miatt megszűnik az élet. Emlékeztetőül, a folyók által a tengerbe szállított foszfor mennyiségét évente 10–20 Tg P-ra becsülik (Beusen et al., 2005; Meybeck, 1982). A problémát tovább súlyosbítja, hogy egy tanulmány szerint a világon évente megtermelt mintegy 4 milliárd tonna élelmiszerből 2 milliárd (!) tonna a hulladékba kerül (Fox, T. and Fimeche, C.; 2013). A mértéktelen hulladéktermelés következtében még több foszfor kerül ki a körforgásból és halmozódik fel a lerakókban. Az alapvető különbség az így keletkező foszfortartalmú üledékek és hulladékok valamint a foszfáttartalmú kőzetek között az, hogy míg az utóbbiak jellemző foszfortartalma 13–15 tömeg%, addig az üledékekben legfeljebb csak ennek ezredrésze, aminek újbóli kinyeréséhez óriási energia- és műszaki befektetés lenne szükséges.

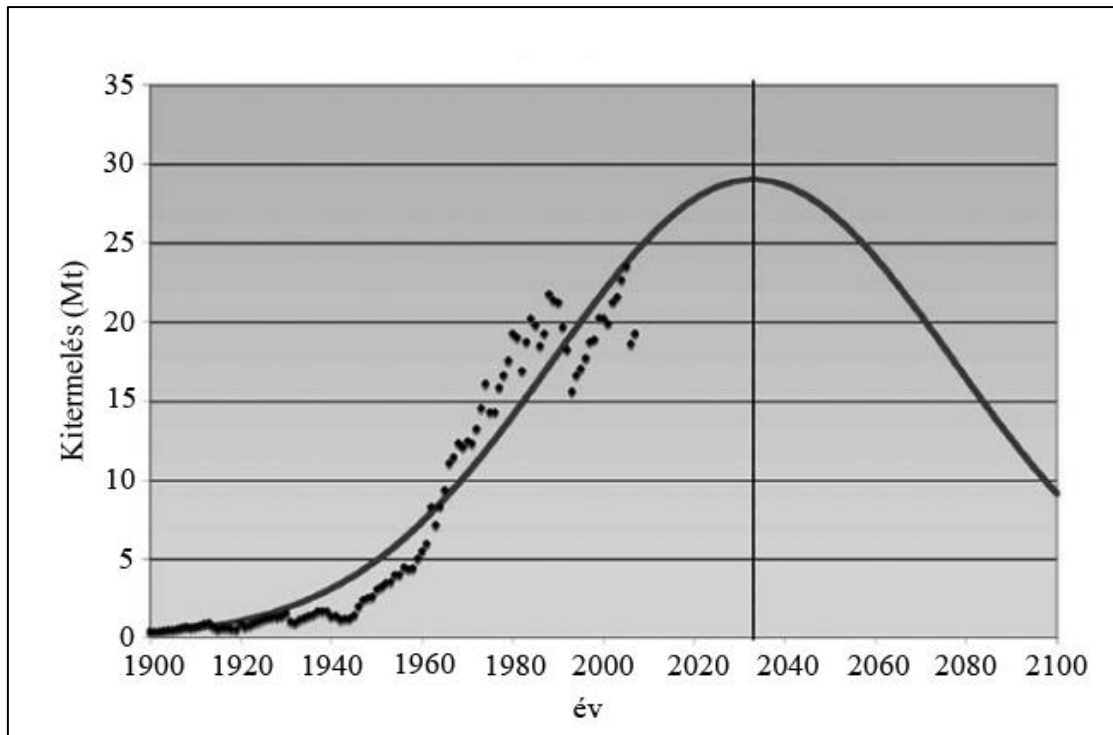
2.3.2 A világ foszforkészletei és –felhasználása

A foszfor pótolhatatlanságát, a kitermelés tempóját és az intenzív mezőgazdaság növekvő foszfátigényét figyelembe véve több mint aggasztó, hogy az emberiség példátlanul gyors ütemben meríti ki a rendelkezésre álló „koncentrált” foszfátkészleteket. Az USA Geológiai Szolgálat (USGS) legutóbbi adatai szerint a legnagyobb foszfátkészlet Marokkóban és Nyugat-Szaharában található (71,5%), ezt követi Kína (4,6%), és Algéria (3%) (USGS, 2019). Jelenleg a kitermelést Kína vezeti (52%), majd Marokkó és Nyugat-Szahara (12%), USA (10%), és Oroszország (5%) (USGS, 2019). Becslések szerint 2050-re 9 milliárd ember él majd a Földön, akiknek az élelmiszer igénye a maihoz képest 60%-al fog nőni (FAO, 2013), ami magával fogja vonni a globális foszforigény növekedését is. Az előrejelzések szerint 2100-ban Marokkó az akkor még rendelkezésre álló foszfátkészlet 90%-át fogja birtokolni, ami komoly geopolitikai kockázatot jelent. A becsült készlet – közgazdászok többsége által elfogadott számítási módszert alkalmazva – a jelenlegi kitermelési ütemmel számolva még 370 évre lenne elegendő. Eltekintve attól a nem mellékes etikai problémától, hogy mit (nem) hagyunk majd örökül az akkor élő leszármazottainknak, ez a számítási mód túlzott optimizmust sugall. Az egyik, hogy a világ népességének további gyarapodása miatt megnövekedő élelmiszerigény kielégítésére a foszfátkitermelés mértéke még számottevően növekedni fog. A szükséglet és a hiány között növekvő „távolság” pedig egyre nagyobb feszültséget generál az emberi viselkedésben.

Egyszerűen kiszámítható, hogy a kitermelés évenkénti mindössze 1%-os növekedése esetén a „teljes” kimerülés ideje 156 évre rövidülne, évi 3%-os növekedés esetén pedig már csak 85 év lenne. Ne felejtjük el, hogy a foszfátkitermelés 2010. és 2011. között több mint 7%-al nőtt! Allen Bartlet szállóigévé vált klasszikus mondása kívánczik ide: „Az emberiség legnagyobb fogyatékosága, hogy nem fogja fel az exponenciális függvény természetét”. De a helyzet valójában még ennél is sokkal aggasztóbb.

Az egyszerűsített számítási módszer ugyanis nem veszi figyelembe a nem megújuló nyersanyagkészletek kimerülésének időbeli menetét. M. King Hubbert, a Shell Olaj Kutatólaboratórium geofizikusa 1956-ban megalkotta az olajkitermelés-csúcs elméletét, aminek lényege, hogy kezdetben a könnyen hozzáférhető készletek kiaknázásával a kitermelés eleinte gyorsan növekszik, majd ezen források kimerülésével az újabb, rosszabb minőségű, nehezen hozzáférhető további készletek kitermelése már csak egyre növekvő fajlagos energia- és erőforrás befektetéssel lehetséges, egyre lassuló ütemben. A kőolaj esetében az 1930-as évek előtt kitermelt könnyűolaj energiahatékonysági rátája (az előállított késztermék energiatartalma a kitermelés, szállítás és feldolgozás összes energiaszükségletéhez viszonyítva) még 100 körül volt, jelenleg az Északi-tengeri olaj esetében ez az érték már csak 10–20, a jövő energiahordozójának kikiáltott olajhomok esetében pedig már csak 3! Mindeközben a nyersanyag iránti igény egyre növekszik, mígnem eljön az az idő, amikor a kitermelés üteme már nem lesz képes a felhasználási igényeket kielégíteni, függetlenül attól, hogy még jelentős potenciális készletek állnak rendelkezésre. Ez az ún. (olaj)csúcs, ami után a kitermelés üteme már elkerülhetetlenül csökken és egyre növekvő mértékű hiányt okoz.

A GPRI (Global Phosphorus Research Initiative) nemzetközi kutatócsoportokból álló szervezet, amely a jövőbeli élelmiszer előállításához szükséges globális foszfor ellátás biztonság kérdéseinek komplex kutatását koordinálja. A szervezet még a 2010. előtti készletbecslésekre alapozva a foszfor kitermelés csúcsát 2033-ra jósolta (5. ábra).



5. ábra. A foszfátkőzetek (P_2O_5) kitermelési üteme (pontosor), valamint a Hubbert-féle kitermelés csúcs modelljével illesztett és előrejelzett kitermelés üteme (folytonos fekete vonal) ($Mt P_2O_5/év$ egységben), 18 milliárd tonna összes kitermelhető készletet feltételezve (Cordell et al., 2009).

A jelenlegi, lényegesen nagyobb feltételezett készleteket alapul véve a csúcs még továbbra is ebben az évszázadban eljön (2070 körül). Mindenesetre tény, hogy a kiváló minőségű foszfátlelőhelyek (mint például a Nauru szigeti guanótelepek) már lényegében kimerültek, a rendelkezésre álló foszfátérc átlagos foszfortartalma pedig már a múlt század második felében csökkenő tendenciát mutatott, azaz az 1970-es évekbeli 15%-ról 1996-ra 13% (Smil, 2002) alá csökkent. Ez nem tűnik nagymértékű csökkenésnek, ugyanakkor azt jelzi, hogy a könnyen hozzáférhető, nagy foszfortartalmú, mintegy 9 milliárd tonnára becsülhető kiváló minőségű foszfátkészletek már kimerülőfélben vannak, és a fennmaradó lényegesen nagyobb készletek már jóval gyengébb minőségűek és egyre nehezebben termelhetők ki. A foszfortartalom csökkenésével ugyanis exponenciálisan nő a kitermeléshez és feldolgozáshoz szükséges energia mennyisége és az infrastruktúra költsége. A foszforcsőcs elérésekor a kitermelés visszaesik, emelkednek az árak és elkerülhetetlenül nő a nemzetközi feszültség (Campbell, 1997). Ilyesmire – igaz, vélhetően spekulációs okokból – már akadt példa, 2008-ban, a gazdasági válság kirobbanásakor a foszfor világpiaci ára kevesebb, mint 14 hónap leforgása alatt 700%-al növekedett (50 \$/tonnáról 400 \$/tonnára), minek

következtében a világ 40 országában éhséglázadások törtek ki (Lewis, 2008). Az áremelkedésben szerepet játszhatott a kőolaj árának emelkedésével előtérbe kerülő bioüzemanyag termelés megnövekedett műtrágyaigénye is (Soil Association, 2010).

Egyértelmű, hogy a foszfáttartalmú kőzetek kitermelése hasonló lefutású görbét fog követni, mint a kőolajé és más nem megújuló nyersanyagoké. A legfontosabb különbség azonban a kőolaj és foszfor között az, hogy míg a kőolaj (részben) helyettesíthető más energiahordozókkal (megújuló – vagy inkább alternatív – energiaforrások, atomenergia stb.), illetve a belőle készült termékek (tűzelőanyagok, kenőolajok, műanyagok) vegyipari eljárásokkal más energiahordozókból (kőszén, földgáz) is előállíthatók, addig a foszfor földi körülmények között nem szintetizálható. A foszfor pedig, mint esszenciális kémiai elem, egyetlen élő sejt számára sem nélkülözhető, és nem helyettesíthető (Cordell et al., 2009). Ha nem áll rendelkezésre a mezőgazdasági termelés számára szükséges formában és elegendő mennyiségben, akkor annak egyenes következménye a csökkenő terméshozam, korábban soha nem látott mértékű élelmiszerhiány és tömeges éhínség. Az Európai Unióban a foszfor a kritikus nyersanyagok listáján szerepelt már 2014-ben (Európai Bizottság, 2014), majd 2017-ben (Európai Bizottság, 2017) és 2020-ban is (Európai Bizottság, 2020). Az Élelmezési és Mezőgazdasági Szervezet (FAO) legutóbbi beszámoló jelentése a műtrágya felhasználási trendek és a 2020-as kilátások (FAO, 2017) tekintetében ismét azt mutatta, hogy negatív foszfát mérlege lesz számos régióknak (P_2O_5): Óceánia, Közép,- és Nyugat Európa, Dél-Ázsia és Latin Amerika, valamint a Karib-térség. Az elérhető készletek és az összes igény között vélhetően tovább nőtt a szakadék 2020-ban. A globális környezeti problémák között a média mélyen hallgat a foszfátkészletek kimerülésének lehetőségéről és annak várható következményeiről, pedig vélhetően ez lesz a nem túl távoli jövőben – nem kizárt, hogy még ebben az évszázadban – az emberiséget fenyegető legnagyobb katasztrófa.

Annak ellenére, hogy foszfátkészletek kimerülésének lehetősége a globális környezeti problémák között méltatlanul kevés figyelmet kap, egyes országok kormányai korántsem maradnak tétlenek. Az Egyesült Államok 2004-ben beszüntette a foszfor exportját, Kína 2008 óta 135%-os vámot vet ki az exportált foszforra. Sajnos Európának egyáltalán nincsenek foszfátkészletei, így teljes mértékben kiszolgáltatott az importnak. A nyilvánvaló kiszolgáltatottság ellenére – más környezeti problémákkal ellentétben – nincsenek kormányzati szintű tárgyalások, és nem születnek nemzetközi egyezmények a foszfor ellátás biztonságának kérdésében.

2.3.3 Remények és lehetőségek

A fosszilis energiahordozókkal ellentétben, amelyek felhasználásuk során megsemmisülnek, a foszfor, mint kémiai elem, megőrződik, és – legalábbis elméletben – újra koncentrálható és felhasználható. Ennek ellenére jelenleg a modern társadalmak rendkívül pazarlóan bánnak a Föld kifogyóban lévő koncentrált foszfátkészleteivel. A mezőgazdaságban felhasznált foszfor jelentős hányada a talajerózióval és a csapadékvízzel együtt szétoszlik a környezetben; az élelmiszerekben található foszfor a szennyvízben vagy hulladéklerakókban végzi, jelenleg a visszanyert mennyiség aránya minimális. Radikális szemléletváltásra lenne szükség ahhoz, hogy a kijutatott foszforral felelősen bánjunk, hogy a jövő generációk élelmiszerellátása biztonságosan megoldható legyen.

Néhány lehetőség a foszfátfelhasználás és – veszteség csökkentésére (a teljesség igénye nélkül):

- 1950-es és 1980-as évek között a mezőgazdasági talajok többségét szükségtelenül túltrágyázták, a mezőgazdasági talajok tápanyagellátásának további mérséklésében jelentős műszaki fejlesztési lehetőségek vannak;
- a növénynemesítés révén olyan haszonnövények nemesíthetők, amelyek gyökérzetük révén hatékonyabban képesek a talajból a foszfor felvételére;
- a mezőgazdasági területekről a talajlehordódás megfelelő művelési technikákkal, illetve üledékcsapdákkal jelentős mértékben mérsékelhető, a lehordott talaj a táblák szélére telepített növényzettel csapdázható. A talajok foszforvesztesége ezáltal akár 37–89%-al is csökkenthető;
- az élelmiszer előállítás, feldolgozás, kereskedelem területén a hulladékképződés minimálisan 30–40%-al is csökkenthető. Ezt a folyamatot egyebek között a feldolgozóipar technológiai fejlesztésével lehetne megvalósítani;
- a kommunális szennyvízbe csak az Európai Unióban naponta több mint 2000 tonna foszfor kerül. Megfelelő többlépcsős szennyvíztisztító technológiák alkalmazásával ennek 70–90%-a a szennyvíziszappal leválasztható, ami megfelelő kezelést követően a termőföldekre juttatható, feltéve, ha a közegészségügyi és a toxikus anyagok feldúsulásából adódó problémák kiküszöbölhetők;
- egy átlagos felnőtt a vizelettel évente 0,75 kg foszfort ürít. Ez a foszformennyiség 250 kg szemes termés megtermeléséhez lenne elegendő, mégis, a fejlett országokban

jelenleg jelentősen felhígítva a szennyvízbe kerül. A vizelet elkülönített és hígítás nélküli gyűjtésével, majd kezelés utáni felhasználásával a foszfor a talajokba visszajuttatható.

Fenti megoldások széles körben történő alkalmazásához a foszforfelhasználás csökkentésében megnyilvánuló hatékonyságuk ellenére számos nehézséget kell leküzdeni és jelentős beruházásokat kell végrehajtani, mégpedig úgy, hogy a visszanyert foszfor előállításának költsége messze meghaladja a foszfátműtrágyák piaci árát. Ezen költségigényes eljárások mellett léteznek olyan költségtakarékos megoldások is, amelyekkel legalábbis helyi szinten mérsékelhető a foszfát műtrágya alkalmazása:

- 1) az organikus gazdálkodás során istállótrágya, mezőgazdasági melléktermékek és zöld hulladékok trágyaként történő felhasználásával a természeti körforgáshoz hasonlóan foszfor juttatható vissza a termőtalajba. A módszer alkalmazása ráadásul serkenti a talajlakó mikroorganizmusok működését, amelyek közvetítésével a talajban található oldhatatlan foszforvegyületek a növények számára felvehető formává alakulnak át. Az organikus gazdálkodásban foszforpótlásra csak természetes foszfáttartalmú kőzetőrlemény használható (a szuperfoszfát használata nem megengedett), amelynek alkalmazása 5–7 évenként egyszer elegendő;
- 2) a táplálkozási szokások változtatása is egyszerű, ámde kevesek által követett módszer – a vegetáriánus étrend biztosítása évente személyenként 0,6 kg foszfort igényel, míg a húst is tartalmazó étrendhez 1,6 kg foszforra van szükség;

Sajnos a foszfátkészletek kimerülése mellett az élelmiszertermelést a termőtalaj, víz és az energiahordozók (elsősorban a kőolaj) rendelkezésre állása is kritikusan befolyásolja. E tényezők kölcsönhatása miatt vélelmezhetően sokkal hamarabb lépnek majd fel súlyos élelmiszerellátási zavarok, amint az az egyes erőforrások korlátaiból önmagában következne. Az energiatermelési célú mezőgazdasági tevékenység további bővülése is komoly kockázatot jelent a jövő élelmezésbiztonsága szempontjából, nem utolsósorban a foszfátkészletek véges voltából adódóan.

2.3.4 Záró gondolatok

A foszfor, mint az élő szervezetek számára nélkülözhetetlen esszenciális elem körforgásával kapcsolatban elsősorban a felszíni vizek eutrofizálódásával foglalkozik a

tudomány, és a tájékozottabb közvélemény is legfeljebb a foszfátműtrágyák túlzott alkalmazásának regionális, helyenként súlyos következményekkel járó hatásait ismeri. A koncentrált foszfátkészletek kimerüléséről, illetve a foszfátkitermelés és -ellátás már akár néhány évtized múlva várható súlyos zavarairól a médiában, de a tudományban is meglepően kevés szó esik. A foszforkérdés egyáltalán nem szerepel a legfontosabb környezeti kihívások között annak ellenére, hogy a foszforhoz (pontosabban annak hiányához) kötődik az emberiség jövőjét érintő legsúlyosabb fenyegetés (Smil, 2000). Mindez több mint furcsa annak tükrében, hogy az intenzív mezőgazdasági termelés fenntartásához és az emberiség élelmiszertermeléséhez „nélkülözhetetlen és pótolhatatlan elem” szükséges mennyiségben történő biztosításának nincs más ismert alternatívája. Fontos lenne, hogy a foszfor biológiai jelentőségével és forrásainak végeességével tisztában legyünk, és törekedjünk e kritikus elem felhasználásának csökkentésére, megőrzésére és visszanyerésére. Ha ez nem történik meg, az emberiség aligha kerülheti el Thomas Malthus népesedésre vonatkozó jóslatának beteljesülését.

A foszfor ellentmondásos szerepe a Földön tehát abban mutatkozik meg, hogy az emberiség számára egyszerre jelenti az „angyalt” és a „démont”: egyrészt létfontosságú a szerepe a mezőgazdasági termékek előállításában, másrészt viszont az egyik legsúlyosabb szennyezője Földünk vizeinek és pusztítója az ökoszisztémáknak (Nedelciu et al., 2019).

2.4 A LÉGKÖR SZEREPE A FOSZFOR CIKLUSBAN

A légkör általában a biogeokémiai körfolyamatok szabályozásában igen fontos szerepet tölt be. Részt vesz a bioszféra tápanyagellátásában, és anyagcseréjében. Szén-dioxid, oxigén- és nitrogéntartalma miatt lehetővé teszi a fotoszintézist, a légzést és a nitrogén mikroorganizmusok általi megkötését. A szárazföldi növények számára szükséges víz is közvetlenül, vagy közvetetten a légkörből származik. Ezeken kívül, az ülepedéssel számos nyomanyag is távozik a légkörből, amelyek a bioszféra számára fontos tápanyagként szolgálnak.

A víz, szén, nitrogén globális biogeokémiai ciklusában tehát a légkör igen fontos szerepet játszik, aminek legfőbb oka, hogy stabil gázhalmazállapotú vegyületeik vannak, melyek légköri tartózkodási ideje elegendően hosszú ahhoz, hogy nagy távolságokra eljussanak a kibocsátási pontjaiktól és ezáltal globális szintű hatást gyakoroljanak a környezetre. Az alábbi táblázatban összehasonlítva látható a fent felsorolt elemek foszforhoz viszonyított mennyisége a Föld egyes szféráiban, szürke színnel kiemelve a légkör.

2. táblázat. A szén, nitrogén, kén és a foszfor mennyisége a Föld egyes szféráiban Tg egységben (Retallack, 2003; Galloway, 2003; Charlson et al., 1992, Yuan et al., 2018)

Tározók		Elsődleges biogén elemek (Tg)		Másodlagos biogén elemek (Tg)	
		szén (C)	nitrogén (N)	kén (S)	foszfor (P)
Litoszféra	kőzet	60×10^9	$1,0 \times 10^9$	20×10^9	$0,8-4 \times 10^9$
	talaj	$1,56 \times 10^6$	$0,2 \times 10^6$		$(0,095 \pm 0,07) \times 10^6$
Hidroszféra	édesvíz			300	25
	óceáni felszíni víz	1×10^6			
	óceáni mélyvíz	38×10^6	$20,5 \times 10^6$	1300×10^6	$0,1 \times 10^6$
Bioszféra	bioszféra:	$0,61 \times 10^6$			
	szárazföldi		$0,01 \times 10^6$	$0,3 \times 10^6$	$(4,7 \pm 0,8) \times 10^2$
	óceáni		$0,5 \times 10^3$	30	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^2$
Atmoszféra	atmoszféra:	$0,7 \times 10^6$	$3,9 \times 10^9$		$<0,1$
	szárazföldi			1,6	
	óceáni			3,2	

A felsorolt biogén elemek természetes globális ciklusait az ipari forradalom kezdete óta a foszforéhoz hasonló módon megzavarta az ember. A fosszilis tüzelőanyagok, valamint a biomassa nagymértékű kitermelésével, illetve elégetésével annak következményeként a szén- a nitrogén- és a kénvegyületek természetes légköri koncentrációja nagymértékben megemelkedett, ami súlyos változásokat idéz elő ezen elemek természetes légköri folyamataiban. Így például a légköri szén-dioxid koncentrációja (pontosabban keverési aránya) az ipari forradalom előtti 280 ppm-ről napjainkra $407,38 \pm 0,1$ ppm (2018) (Dlugokencky et al., 2019) értékre emelkedett, aminek legfőbb következménye a globális klímaváltozás, azaz a Föld felszíni hőmérsékletének folyamatos emelkedése, és az ezzel együtt járó szélsőséges időjárási események sora. A légköri kén-dioxid és nitrogén-oxidok pedig a legfontosabb levegőszennyező anyagok közé tartoznak. A kén-dioxid a savas ülepedés egyik fő okozója, károsítja az élővilágot és az építményeket, valamint káros hatással van az emberi egészségre. Az antropogén emisszió mennyisége az 1850-es években mért 2,063 Tg-ról 2005-re 115,5 Tg-ra (Smith et al., 2011) emelkedett. Egy 2020-ban készült tanulmány szerint azonban mennyisége csökkenő tendenciát mutat, azaz 2017-re a kibocsájtás mértéke 79 Tg-ra esett vissza (McDuffie et al., 2020). Ennek legfőbb oka, hogy

szigorú emissziós korlátozásokat vezettek be a világon, amikor a kibocsátás mértéke már elérte a 140 Tg-ot 1980-ban (McDuffie et al., 2020). A nitrogén-oxidok túl azon, hogy részt vesznek a N globális ciklusában, hozzájárulnak többek között az eutrofizáció jelenségéhez, a sztratoszférikus ózon bontásához és az üvegházhatáshoz (N_2O), a vizek nitrátosodásához, talajsavasodáshoz, látótávolság csökkenéséhez, valamint a légköri ózon, illetve salétromsav képződéséhez, melyek súlyos szennyezők és egészségkárosítók, az antropogén kibocsátás mennyisége pedig az 1860-as 0,4 Tg-ról (Dignon et al., 1989) 2011-re 130 Tg-ra emelkedett, ami az azóta eltelt időben némileg szintén csökkent, 2017-ben 122 Tg (McDuffie et al., 2020).

A foszfor globális körforgása több tekintetben is különbözik a fent felsorolt többi biogén elem biogeokémiai ciklusától. Egyrészt globális ciklusa a Földön egyike a leglassabb körfolyamatoknak, mivel részben, ahogy fent már említésre került, a foszfátvegyületek vízben igen rosszul oldódnak, így áramlásuk a litoszféra-hidroszféra tartományok között viszonylag lassú, részben pedig óriási részük kötött formában van jelen a litoszférában, így hozzáférhetetlen marad az élőlények számára. Másrészt a légkörben gáz halmazállapotú vegyületei rendkívül kis mennyiségben vannak jelen. Ezek miatt a szén, nitrogén vagy akár a kén esetétől eltérően a foszfor körforgásában a légköri folyamatok gyakorlatilag alig vesznek részt, globális szintű hatásait az ember nem érzékeli olyan kritikusnak, mint a többi felsorolt elem emberre és a környezetre gyakorolt káros hatásait. Az élőlények normál fejlődéséhez nélkülözhetetlen tápanyagok a szén, nitrogén, kén és a foszfor, melyek ideális aránya óceáni plankton szervezetekben $C:N:S:P = 106:16:1,7:1$ (Redfield et al., 1963), és szárazföldi növényekben $C:N:S:P = 882:9:0,6:1$ (Deevy, 1973). Tekintettel arra, hogy az élőlények főleg a talajon keresztül jutnak hozzá a foszforhoz, a légkörből csak meglehetősen korlátozott mennyiségben, fejlődésük sebességét elsősorban a talajból felvehető foszfor mennyisége határozza meg, hiába áll rendelkezésre elegendő mennyiségben a többi tápanyag. Ezáltal a foszfor limitáló tényezője lesz a biológiai produkciónak.

2.4.1 A légköri aeroszol foszfortartalmú részecskéinek forrásai és légköri koncentrációja

Sokáig úgy gondolták, hogy e biogén elem a légkörben szinte kizárólag aeroszol részecskékben fordul elő, mint pl. a növényi spórák, pollenek, a talaj eredetű ásványi részecskék, és a tengeri só részecskékben kötött foszfor, illetve az ember ipari és mezőgazdasági tevékenységeiből származó részecskék (Graham and Duce, 1979; Pierrou,

1976). A légkörben a felsorolt szilárd részecskéken kívül egyébként számos más eredetű szilárd és cseppfolyós részecske is van, mely részecskék levegővel alkotott együttes rendszerét aeroszolnak nevezzük. Az aeroszol részecskék mérete rendkívül változatos, a néhány nm-es molekulacsoporttól egészen a 100 μm -es méretig terjed. Sokféle légköri folyamatban vesznek részt, mint például a felhő- és csapadékképződés, hatásuk van a sugárzási mérlegre, illetve a látótávolságra. Kémiai összetételük révén pedig hatást gyakorolnak a bioszférára, a talajok és a felszíni vizek állapotára, valamint a biogeokémiai körfolyamatokra (Bozó et al., 2006). A részecskék száma és mérete erősen függ a forrásaiktól és a környezeti körülményektől, ezáltal a környezetükre gyakorolt hatásuk rendkívül eltérő.

A légköri aeroszol részecskék koncentrációjának antropogén eredetű drasztikus növekedése komoly egészségügyi problémákat okoz az emberi szervezetben. Belélegezve a részecskéket azok a szájon és az orron keresztül eljuthatnak a tüdő mélyebb részeibe, ott lerakódhatnak, illetve az elegendően kicsi méretű részecskék eljuthatnak egészen a légúti nyálkahártyáig, ahol a gázok cseréje történik. A részecskék mérete tehát meghatározó a kialakított egészségügyi problémák tekintetében. Az emberi egészségre gyakorolt hatásait figyelembe véve a részecskéket a méretük szerint két fő csoportba soroljuk. Az egyik kategóriába tartoznak a 10 μm -nél nagyobb átmérőjű durva részecskék (PM_{10}), melyek elsősorban a felszín aprózódásával, mállással és turbulens légmozgás hatására jutnak a légkörbe. Tömegük jelentős és főleg gravitációs ülepedéssel kerülnek ki a légkörből. Az eddig a légkörben megfigyelt foszfortartalmú részecskék többsége is ezen mechanizmussal kerül a légkörbe ún. elsődleges részecskeként, méretük jellemzően az említett durva mérettartományba esik. A légköri tartózkodási idejük 1–3 nap és jellemzően az említett gravitációs ülepedéssel távoznak a légkörből. Ülepedés alatt a felszín felületegységére időegység alatt érkező anyagmennyiséget értjük. Az egyik típusa a száraz ülepedés, melyet kisebb részecskék esetén főleg a turbulens diffúzió, nagyobb részecskék esetén főként a gravitációs ülepedés szabályoz. Másik típusa a csapadékvízben lévő oldott és oldhatatlan anyagok ülepedése, melyet nedves ülepedésnek nevezünk. Pierrou (1976) a foszfor teljes kiülepedését (nedves és száraz) szárazföldi ökoszisztéma felett 3,6–9,2 Tg P év^{-1} -re (27–70 $\text{mg P m}^{-2} \text{év}^{-1}$), a globális ülepedését pedig 6,3–12,8 Tg P év^{-1} -re becsülte, míg Graham and Duce (1979) a foszfor ülepedését szárazföld felett 3,2 Tg P év^{-1} -nek (25–50 $\text{mg m}^{-2} \text{év}^{-1}$), globális ülepedési fluxusát 4,6 Tg P év^{-1} -nek (20–40 $\text{mg m}^{-2} \text{év}^{-1}$) becsülték. Egy jóval későbbi tanulmányban Mahowald et al. (2008) és kollégái újabb becslést adtak a foszfor globális forrásaira, valamint ülepedési fluxusára vonatkozóan. Ennek oka, hogy korábbi

tanulmányokban kihangsúlyozták az antropogén eredetű emisszió, az elsődleges biogén részecskék, illetve a biomassza égetés szerepének jelentőségét a természetes légköri foszfor koncentrációk alakításában (Avila et al., 1998; Echalar et al., 1995; Ferek et al., 1998; Graham et al., 2003; Mahowald et al. 2005a; Baker et al., 2006), aminek jelentős hatása lett a szárazföldi és az óceáni élővilágra. Igazolták például, hogy számos magas produktivitású trópusi esőerdő és szavannai ökoszisztéma hozama a légköri foszfor által limitált (Okin et al., 2004), valamint hogy az óceánok és számos felszíni víztest produktivitására is hatással van (Falkowski et al., 1998; Wu et al., 2000; Mills et al., 2004; Krishnamurthy et al., 2007). Mivel azt is bebizonyították, hogy például tavakban a légköri foszfor hosszú távú ökológiai változásokat is képes előidézni (Jassby et al., 1994; Zhang et al., 2002), így szükségessé vált végül a légkör a foszfor biogeokémiai ciklusában betöltött szerepének újragondolása. Ezen eredmények alapján a Föld felszíni forrásaiból összesen $1,39 \text{ Tg P év}^{-1}$ kerül a légkörbe (ásványi eredetű, elsődleges biogén eredetű, biomassza égetésből, fosszilis energiahordozók égetéséből, bioüzemanyagok égetéséből, vulkáni tevékenységből és a tengeri só felszínén megkötött formákból). Jellemző légköri előfordulási koncentráció tartománya lakott területek felett $30\text{--}1450 \text{ ng m}^{-3}$, átlag 150 ng m^{-3} , vidéki területek felett $10\text{--}32 \text{ ng m}^{-3}$, átlag 19 ng m^{-3} , távoli ökoszisztémák felett $1,3\pm 0,6 \text{ ng m}^{-3}$, az Antarktisz felett $0,21\pm 0,08 \text{ ng m}^{-3}$ és az óceánok felett $0,6\text{--}82 \text{ ng m}^{-3}$ (Graham, 1979), illetőleg $2\text{--}200 \text{ ng m}^{-3}$ (Schlesinger, 1997), ami alacsonyabb koncentrációt jelent más makrotápanyagokhoz viszonyítva. Összehasonlításként a szénvegyületek légköri koncentrációja $\sim 800 \text{ mg m}^{-3}$; a nitrogénvegyületeké (az elemi nitrogént természetesen nem számítva) $\sim 600 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$; a kénvegyületeké $\sim 0,5 \text{ }\mu\text{g m}^{-3}$. Mahowald munkájában továbbá az is bemutatásra került, hogy a különböző forrásokból származó foszfortartalmú részecskéknek milyen az egymáshoz viszonyított aránya a légkörben: ásványi részecskék (82%), biológiai eredetű részecskék (12%), égetésből származó részecskék (5%), a vulkánokból származó (0,4%), végül a tengeri só részecskékhez adszorbeált részecskék (0,3%). Meg kell azonban jegyezni, hogy a fenti források közül az égés (erdő- és szavannatüzek, biomassza és fosszilis tüzelőanyagok égetése) révén olyan részecskék keletkeztek, melyek nagysága a fent említett durva tartományba eső részecskék méreténél jóval kisebb.

A részecskék egészségre gyakorolt hatása alapján a PM_{10} -nél kisebb méretű részecskéket tovább csoportosították. A $\text{PM}_{2,5-10}$ azon durva tartományú részecskék csoportja, melyek be tudnak jutni a légzőrendszeren keresztül a mellkasba, de a legmélyebb szövetekig nem, a $\text{PM}_{2,5}$ -nél kisebb méretű részecskék alkotják a finom tartományú részecskék ($\text{PM}_{2,5}$)

csoportját. Ebbe a kategóriába azon részecskék tartoznak, melyek a légzőrendszer legmélyebb részéig le tudnak hatolni, a léghólyagocskáig, ahol a gázok cseréje történik. A finom részecskéken belül további kategória az ultrafinom, vagy nanorészecskék csoportja, azaz a $0,1 \mu\text{m}$ -nél kisebb méretű részecskék ($< \text{UFP}_{0,1}$), melyek a léghólyagocskákon keresztül átjutnak a véráramba, eljutnak a különböző belső szervekig, valamint az agyba. A különböző égetési folyamatok révén termikus koagulációval keletkező részecskék, avagy a különböző felhőfolyamatok során keletkező részecskék hosszabb légköri tartózkodási időt (5–7 nap) és lényegesen nagyobb léptékű transzportfolyamatokat eredményeznek a P biogeokémiai körforgásában.

A részecskék mérete tehát megszabja az emberi egészségre és a környezetre gyakorolt hatásokat, így a kibocsátási határértékeket ezek alapján határozzák meg. Az osztályozás másik alapját a légköri részecskekeletkezési mechanizmus adja, mely szerint a durva tartományba az $1\text{--}10 \mu\text{m}$ átmérőjű részecskék tartoznak (PM_{1-10}), a finom tartományba pedig az $1 \mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű részecskék (PM_1), melyek további alkategóriákra bonthatók a légköri keletkezésük és mozgásuk következtében bekövetkező fizikai tulajdonságaik alapján (Whitby, 1978). Tekintettel arra, hogy a kutatásom fókuszát az jelentette, hogy hogyan viselkedik a foszfor a légköri részecskekeletkezési folyamataiban, a vizsgálataimban ez utóbbi osztályozási elv szerint gyűjtöttem a részecskéket. A légkörből történő mintavétel menetét és a gyűjtött részecskék durva és finom tartományú méreteit a kísérleti fejezetben részletesebben bemutatom.

2.4.2 Az illékony foszfortartalmú részecskék eredete

A különböző forrásokból a légkörbe kerülő összes foszfor tartalom belül sok kutatás foglalkozik az oldható foszfor mennyiségének vizsgálatával, ami Mahowald (2008) munkájában $0,24 \text{ Tg P év}^{-1}$ lett. Az ő vizsgálataiban az ásványi aeroszolnak 10%-a, az égésből származóknak 50%-a, a vulkanikus eredetű foszfornak 100%-a vízoldható. Az oldhatóság az élőlények általi foszfor felvehetőségre, ezáltal produktivitásra utaló tényező. Lewis et al. (1985) hegyvidéki tavak foszfortartalmát vizsgálta és megállapította, hogy a teljes éves foszformérleg 25%-a nedves ülepedésből származik. Számításai szerint ennek viszont legfeljebb 10%-a származhatott pollenrészecskékből. Ő a hiányzó hányad magyarázatául növények növekedési fázisában történő illékony szerves foszfor vegyület kibocsátását feltételezte. Tehát az oldható foszfor légköri koncentrációját a növények

emissziója tovább növelheti, amivel szintén számolni kell a globális légköri foszfor ciklusban.

Az illékony foszforvegyületek közül a leggyakoribb a foszfin (PH_3), ami már a 20. század eleje óta ismert vegyület volt, azonban az akkor rendelkezésre álló, egyszerű mérési módszerekkel nem lehetett sem mennyiségi meghatározását, sem azonosítását elvégezni a légkörben (Barrenscheen and Beckh-Widmanstetter, 1923; Rudakov, 1929; Tsubota, 1959). Dévai et al. (1988) volt az első, akinek sikerült kimutatni és modern analitikai eszközök segítségével mérni egy szennyvízüzemből emittálódó foszfin gáz mennyiségét. Azóta számos természetes és mesterséges környezetben is megtalálták és az ő kimutatási módszerét alkalmazva (GC-MS) mérni is tudták koncentrációját a forrásoknál, illetve azok közvetlen környezetében. Köszönhetően az óriási mennyiségű kutatásnak és mérésnek, mára gazdag adatbázis áll rendelkezésre az egyes forrástípusokból kikerülő foszfin fluxusára.

A foszfinnak kétféle előfordulását mutatták ki a környezetben: szabad gázhalmazállapotú foszfin (FP) és mátrixban kötött foszfin (MBP). A légkörbe gázként kikerülő foszfinat mocsárgázban (Dévai and Delaune, 1995), rizsföldön (Liu et al., 1999; Han et al., 2000), biogázban (szemétkerakó, lakossági hulladék, állati hítrágya), az ipari kibocsátásokban (Glindemann and Bergmann, 1995; Glindemann et al., 1996b) és a troposzféra sarkvidék feletti részén, az óceánok felett, valamint a távoli troposzférában is megtalálták (Glindemann et al., 1996a, 2003; Liu et al., 1999; Zhu et al., 2007). Kötött foszfinat különböző típusú salakfélékben (Eismann et al., 1997b, 1997c; Gassmann and Glindemann, 1993), torkolatok és tengerparti területek üledékében (Gassmann, 1994; Gassmann and Schorn, 1993; Yu and Song, 2003; Feng et al., 2008a,b; Hou et al., 2009; 2011; Song et al., 2011), talajokban (Eismann et al., 1997a; Han et al., 2010), kommunális hulladék csurgalékvizében és szennyvízben (Dévai et al., 1999; Roels et al., 2005), valamint édesvízi üledékekben találtak (Geng et al., 2005a; Liu et al., 1999; Niu et al., 2004). A forrásokból történő folyamatos, bár nem azonos mértékű emisszió eredményeként a forrásokhoz közel néhány 10 ng m^{-3} , lakott területek felett 100 ng m^{-3} , ipari területek felett akár 1000 ng m^{-3} foszfin koncentrációkat is mértek. A forrás és a nyelő folyamatok együttes eredményeként körülbelül 1 ng m^{-3} átlagos foszfin koncentrációt becsülhetünk a felső troposzférában (Glindemann et al. 2003). A $4,6 \text{ Tg P év}^{-1}$ -nek becsült globális légköri foszfor fluxus kb. 10%-át a gázhalmazállapotú foszfinhoz kapcsolták (Morton and Edward, 2005).

A foszfor fent részletezett durva, és hangsúlyozottan a finom módusú légköri előfordulását, valamint a gázhalmazállapotú foszfin kibocsátó forrásokat figyelembe véve a

foszfor globális biogeokémiai ciklusának légköri szakaszát sem célszerű figyelmen kívül hagyni. A gázfázisú foszfortartalmú vegyületekből ugyanis a finom módusba eső másodlagos részecskék keletkeznek, amelyek hosszabb légköri tartózkodási idejüknek köszönhetően jelentős hatást gyakorolhatnak a forrásoktól távol eső ökológiai rendszerek produktivására is.

2.4.3 Foszfin, az élet nyomjelzője az exobolygókon

A biológiai szervezetek életük során több ezer féle illékony molekulával kerülhetnek kapcsolatba, melyek egy részét maguk állítanak elő, másokat hasznosítanak az anyagcsere folyamataik során. Az élet ezen nyomjelző vegyületei szerves részei a bioszférának és folyamatosan jelen vannak a légkörben is. Közülük néhány oly mértékben felhalmozódhat a légkörben, hogy távolról is detektálhatóvá válnak. A földi légkörben ilyen kiemelkedő nyomjelző gázok, melyek relatív nagy mennyiségben vannak jelen, valamint spekroszkópiailag is aktívak, az oxigén (O_2), metán (CH_4), dinitrogén-oxid (N_2O). Vannak azonban olyan nyomjelző gázok, melyek a földi légkörben ugyan nem relevánsak, azonban különböző exobolygók atmoszférájában domináns szerepet játszhatnak az élet kialakításában és fenntartásában. A tudomány mai állása szerint a foszfin nem tekinthető az élővilág létezését markánsan igazoló vegyületnek a földi légkörben, csak egy nyomnyi mennyiségben előforduló gáz. Lehetséges azonban, hogy más bolygók légkörében felhalmozódhat jelentős mennyiségű, mérhető foszfin gáz, különösen az olyan anoxikus bioszférákban, ahol az élet nem függ erőteljesen az oxigéntől, ott az élő szervezetek képesek lehetnek nagyobb mennyiségű foszfin előállítására, mint a Földön (Bains et al., 2019b). Ezt a feltételezést próbálták kísérletesen igazolni Sousa-Silva és munkatársai (2020), akik CO_2 -ban és H_2 gázban gazdag bolygók légkörét szimulálták és azt találták, hogy a foszfin képes mérhető koncentrációban keletkezni és feldúsulni a bolygókon 10^{10} – 10^{14} molekula $cm^{-2} s^{-1}$ felszíni kibocsátást követően, néhány 10 ppb-től néhány 100 ppm-ig a légkör összetételétől és UV sugárzásától függően. Tekintettel arra, hogy a foszfin egy rendkívül reaktív gáz, megfigyelhetőségének és mérhetőségének előfeltétele, hogy nagy mennyiségben keletkezzen és emittálódjon a vizsgált bolygókon. A tanulmányban sorra vették a foszfin abiotikus képződésének lehetséges variációit, de arra a következtetésre jutottak, hogy keletkezése nem valósulhat meg biológiai szervezetek közvetítése nélkül (Bains et al., 2017; 2019a). Megállapították, hogy egyedileg azonosítható spektrális jellemzői vannak, melyek segítségével biztonsággal megkülönböztethető az exobolygón potenciális előforduló és

beazonosítható többi gáztól, mint a szén-dioxid (CO₂), víz (H₂O), szén-monoxid (CO), metán (CH₄), ammónia (NH₃) vagy a hidrogén-szulfid (H₂S). Ezen bizonyítékok alapján megerősítést nyert a foszfin nyomjelző szerepe az élet létezésében a Földön kívüli bolygókon.

2.4.4 A reszuszpendált városi aeroszol foszfortartalmú részecskéinek forrásai

A légkörbe kerülő foszfortartalmú részecskék antropogén forrásainak sorába tartoznak továbbá az utak felszínéről felverődő, úgynevezett reszuszpendált aeroszol részecskék foszfortartalmú komponensei. A reszuszpendált részecskék forrásaival, elemösszetételével és tömegkoncentrációjának meghatározásával számos kutatás foglalkozik, mivel komoly egészségügyi kockázatai vannak a bennük lévő mérgező és rákkeltő anyagoknak, valamint a mikroorganizmusoknak köszönhetően (Tsai et al., 2000; Han et al., 2011; Künzli et al., 2006; Lin et al., 2002; Apeageyi, 2011). A reszuszpendált részecskék közül a 10 µm-nél kisebb aerodinamikai átmérővel rendelkező aeroszol részecskék (PM₁₀) a fent már említett egészségkárosító légszennyezők közé tartoznak, koncentrációjukra a környezetvédelmi előírások vonatkoznak egészségügyi határértékeként. Az utak felszínéről történő ismételt légkörbe jutást – reszuszpenziót – részben a szél hatása, részben a mozgó járművek által keltett turbulencia okozza, ehhez járul a gépjárművek közvetlen kibocsátása. A reszuszpendált aeroszol részecskék kémiai összetételét nagyban befolyásolja a forrásterület felületi terhelése, valamint az ülepedő részecskék elsődleges eredete. Az elemi összetétel túlnyomó részét a talajfelszínen, valamint az építkezésekből és bontási munkálatokból származó részecskékben megtalálható elemek teszik ki (Ram et al., 2012), azaz döntően a Mg, Al, K, Ca, Ti és a Si. A városi környezetben ülepedett porban feldúsulhatnak a különböző toxikus elemek is (Cd, Pb, Cr, Cu, Al, Zn, Sn, Sb, Ba, V, Ni, Pt, Pd, Rh) és egyéb nem toxikus nehézfémek (Mn, Fe), melyek égetési és ipari folyamatokból, valamint a közlekedés eredetű elsődleges forrásokból származhatnak (Gómez et al., 2003; Pant and Harrison, 2013). A reszuszpendált részecskék belélegezhető frakciójában jelentős mennyiségű foszfort is kimutattak egy korábbi tanulmányban (Jancsek-Turóczi et al., 2013). A részecskék foszfor tartalmú hányadának elsődleges forrása a foszfortartalmú kőzetek (elsősorban flourapatit, (Ca₁₀(PO₄)₆F₂) mállási folyamatai révén keletkező talajalkotók, de származhat a biomasza anyagainak aprózódásából, pusztulásából és lebomlásából, valamint antropogén tevékenységekből (foszfor tartalmú műtrágyák széleskörű alkalmazása, detergensek használata, és környezetbe juttatása), de akár a részecskékben felszaporodó

mikroorganizmusokból is. Koncentráltabb mennyiségben az ipari telepek, a mezőgazdasági, és állattartó telepek mellett, szennyvíztisztítók, hulladéklerakók közeléből ered elsősorban vízoldható PO_4^{3-} formában. A reszuszpendált aeroszol részecskékben mennyisége átlagosan $1\text{--}2 \text{ mg g}^{-1}$ (Vega et al., 2001; Ho et al., 2003; Chen et al., 2012; Han et al., 2014; Upadhyay et al., 2015). A városok lakott területein a háziállatok, és egyéb kisemlősök, valamint madarak az elhullajtott ürülékükkel jelentősen hozzájárulhatnak a reszuszpendált részecskék foszfor tartalmának forrásaihoz. Az emberi és az állati eredetű ürülékek környezetbe kerülése a környezetszennyezés komoly hányadát teszik ki. A reszuszpendált aeroszol részecskékben felszaporodó ürülék eredetű foszfortartalom meghatározásának annak egészségre gyakorolt hatásai miatt van kiemelkedő jelentősége.

2.4.5 A reszuszpendált részecskék mintavétele

A kiülepedett reszuszpendálható részecskéket korábban ecsettel gyűjtötték össze, majd laboratóriumban végezték el a reszuszpenziót és a méret szerinti elválasztást (Wei et al., 2009; Han et al., 2007; Manno et al., 2006; Ho et al., 2003). Ez azonban két szempontból sem volt szerencsés, egyrészt a finom mérettartományba eső részecskéket nem tudták hatékonyan elválasztani, másrészt a gyűjtés során megváltozhattak a részecskék fizikai tulajdonságai, például az aggregációnak köszönhetően. Mások porszívóhoz hasonló, bár annál némileg bonyolultabb elven működő berendezéshez kapcsolva gyűjtötték össze a $10 \mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű részecskéket 47 mm átmérőjű szűrőn (kvarc, vagy teflon) (Amato et al., 2009). Jancsek-Turóczy és munkatársai 2013-ban olyan mintavevő berendezést fejlesztettek ki, amely alkalmas volt az útfelszínre kiülepedett PM_{10} frakciójú szilárd részecskék felverésére, majd egy ciklon-leválasztó egységbe gyűjtésére mesterségesen keltett turbulencia segítségével. Ezt a mintavevő berendezést használtam én is a reszuszpendált mintáim gyűjtésére.

2.4.6 Az ürülék nyomjelző vegyületei és kimutatásuk a környezeti mintákban

Az ürülékben élő mikroorganizmusok megbízhatóan nem alkalmazhatóak az ürülék mennyiségi és minőségi meghatározására, mert nem lehet specifikusan ürülék típushoz kötni a baktériumokat (Cabelli et al., 1983), és mert számuk a szennyezett mintában a környezeti feltételek függvényében időben változik (Dutka et al., 1974; McFeters et al., 1986; Rhodes et al., 1988). A *Coliform* baktérium például azért ad hamis szennyezettségi értékeket, mert

egyrészt nedves környezetben a baktériumszám növekedik, másrészt mert nem csak az ürülék eredetű baktérium mennyiséget határozzuk meg, hanem az egyéb eredetűeket is (Elhmmali et al., 2000). Az ürülékek transzportjának és eredetének nyomjelzőjeként különböző kis molekulású szerves vegyületeket használnak, amelyek megtalálhatóak az emberi és az állati ürülékekben is, például az 5 β -szterin és epesav vegyületei (Tyagi et al., 2007a; Elhmmali et al., 2000; Chaler et al., 2001; Isobe et al., 2002; Reeves et al., 2005). Ezek olyan kémiai markerek, melyek hosszú távon kémiaiilag stabilak, és segítségével könnyen azonosíthatóak az ürülék eredetű szennyezések (Tyagi et al., 2007a). Az 5 β -szterinek a legtöbb magasabb rendű emlős bélrendszerében a koleszterin és egyéb nagyobb molekulatömegű rokon fajok (kampezsterin, szitoszterin, sztigmaszterin) mikrobiális úton történő redukációjával keletkező vegyületek (Bull, 2002). A keletkező vegyületek közül a legfontosabb a koproszterin, ami pl. az emberi eredetű ürülék összes szteroid tartalmának 60%-át teszi ki. (Leeming, 1984) Ez a vegyület az ürüléktartalmú szennyezések vizsgálatának elsődleges biomarkere. Azonban vannak olyan élőlények, mint például a kutyaafélék, illetve a madarak, amelyek ürülékében a szterin redukált bomlástermékei hiányoznak, vagy mennyiségük nagyon kevés. Ennek az az oka, hogy ezeknek a fajoknak a bélrendszeréből hiányoznak azok a bifidobaktériumok, amelyek képesek átalakítani a szteroid vegyületeket (Leeming et al., 1996). Így ezeknek a fajoknak az ürülékében megőrződik a koleszterin, illetve a madarak esetében még a szitoszterin is, a bevitt táplálék minőségétől függően. A másik probléma a szterin vegyületek biomarkerként történő használatával légköri aeroszol minták tanulmányozásánál, hogy a biomassza égetése során is a légkörbe kerül, nemcsak az ürülékkel. A hússütés és a grillezés következtében koleszterin (Simoneit, 2002), a tehéntrágya égetése következtében pedig koproszterin és koleszterin (Sheesley et al., 2003) kerül a levegőbe. Az epesavak megbízható nyomjelző vegyületei az ürülék eredetű szennyezéseknek, C24, C27 és C28 szteroidsav vegyületcsoportok, melyek az állatok és az ember emésztőrendszerében keletkeznek (Elhmmali et al., 2000; Chaler et al., 2001). Két fontos fiziológiai szerepük van: segítik a zsírok enzim katalizált lebontását, valamint biztosítják a test állandó koleszterin szintjének fenntartását a feleslegben keletkező szterin vegyületek ürülékkel történő eltávolításával (Voet and Voet, 1995). Az elsődleges epesavak – kenodeoxikólsav (CDCA) és a kólsav (CA) – a koleszterin vegyületből keletkeznek a májban, majd onnan a bélbe ürülnek, ahol mikroorganizmusok segítségével másodlagos epesavak keletkeznek belőlük, legnagyobb mennyiségben litokólsav (LCA) és deoxikólsav (DCA) (Hayakawa, 1973; Stellwag and Hylemon, 1979; Hirano et al., 1981; Gustafsson et al., 1966). Ezek a kémiai nyomjelző vegyületek több ezer évig is képesek megmaradni az

üledékekben (Tyagi et al., 2007a). A keletkezett epesavak 95%-a még az emésztőrendszerben visszaszívódik, és a májba kerül, mindössze 5%-uk távozik az ürülékkel (Bull et al., 2002.). Az 3. táblázat összefoglalja a különböző gerinces fajok ürülékeinek jellemző epesav vegyületeit (litokólsav (LCA), deoxikólsav (DCA), kenodeoxikólsav (CDCA), hiodeoxikólsav (HDCA)).

3. táblázat. Epesav vegyületek előfordulása különböző fajok ürülékeiben (Tyagi et al., 2007b; Elhmmali, 1998; Anantharaman-Barr et al., 1994; Doyle et al., 2016).

Faj	Ürülékben lévő epesavak			
	LCA	DCA	CDCA	HDCA
Ember	x	x		
Kutya	x	x		
Macska	x	x		
Egér		x	x	
Patkány				x
Sertés	x			x
Ló	x			
Szarvasmarha	x	x	x	
Csirke	x	x	x	

A hiodeoxikólsav (HDCA) a sertés és a patkány ürülékének jellemző epesav vegyülete (Elhmmali, 1998). A litokólsav (LCA) és a deoxikólsav (DCA) a két fő epesav vegyülete az emberi és néhány magasabb rendű állati ürüléknek, így a kutya, és a macska ürülékének (Anantharaman-Barr et al., 1994). Az epesavak között a HDCA és az LCA együttes jelenléte elsősorban a sertésürülék jelenlétének indikátora, habár az LCA a ló, a szarvasmarha, és a csirke ürülékében is megfigyelhető. A DCA és a CDCA jelenlétét egér (Doyle et al., 2016), szarvasmarha és csirke ürülékében figyelték meg. A HDCA és az UDCA sem a lónak sem a szarvasmarhának az ürülékében, HDCA a csirkében nem mutatható ki (Tyagi et al., 2007b). A CDCA a madarak ürülékének fő epesav vegyülete, de kimutatható az egér és a szarvasmarha ürülékében is. A szterin vegyületekkel szemben az epesavak mennyiségét nem befolyásolja a bevitt táplálék minősége és mennyisége, illetve valamennyi élőlény bélrendszerében megtalálhatóak.

A fentieket összefoglalva tehát elmondható, hogy a foszfor légköri jelenlétével kapcsolatos kiterjedt kutatások rávilágítottak arra, hogy a foszfor biogeokémiai ciklusában a litoszféra, hidroszféra, és bioszféra mellett a légkör igenis szerepet játszik, forrásai tekintetében pedig nem csak a korábban már említett részecskék vehetők számításba, hanem az egyéb légköri aeroszol képződési mechanizmusok révén néhány másik forrásból származó és a finom tartományba kerülő, ott keletkező részecskék is. Ettől függetlenül a globális környezeti problémákat okozó légszennyezők között (CO_2 , N_2O , CH_4) jóval kisebb koncentrációjának köszönhetően nem szerepel.

3 CÉLKITŰZÉS

A foszfor légköri kémiai átalakulási folyamatainak vizsgálata nagyon fontos feladat a teljes globális biogeokémiai ciklusának megértéséhez. Azonban máig számos ismeretlen részlete van még a folyamatnak, mely ismeretek hiányában nem lehet meghatározni pontosan a légkörből kiürülő foszfortartalmú részecskék jelentőségét a többi szférában. Tehát az ilyen irányú kutatásoknak a tudományban betöltött szerepe nem kérdéses. A légköri események nagy része a foszfor oxidált formájához, a foszfáthoz és az abból keletkező vegyületekhez kapcsolódik, azonban a mára már széles körben tanulmányozott redukált formáinak vizsgálata is a tudomány fókuszába került az utóbbi időben. A foszfinnak, mint a leggyakoribb redukált formának a légköri folyamatai nagyrészt ismertek, azonban a korábbi tanulmányok azt a kérdést nem vizsgálták meg, hogy a felhőképződési folyamatokon kívül milyen egyéb szerepet játszhat a foszfor a másodlagos képződési mechanizmusa révén keletkező vegyületeiben. Az értekezés elkészítése során ezen lehetséges másodlagos úton képződő vegyület légköri anyagáramának néhány aspektusát tanulmányoztam.

A reszuszpenzióval légkörbe kerülő részecskékkel kapcsolatos tanulmányok is óriási mennyiségű ismeretet nyújtanak mára azok mennyiségét, kémiai összetételét, méreteloszlását, különböző légköri folyamatait, egészségügyi hatásait és számos egyéb paraméterét illetően. Azonban azt nem vizsgálták eddig, hogy az így módon légkörbe kerülő foszfortartalmú részecskék mennyiségéhez milyen mértékben járulnak hozzá az ürülék eredetű komponensek és milyen egészségkárosító hatásai lehetnek.

Ezen tudományos előzmények figyelembe vételével kutatásaim egyik célja volt, hogy igazoljam a részecske fázisú másodlagos foszfor légköri jelenlétét egy új lehetséges képződési folyamat tanulmányozása révén és elsőként bizonyítsam ennek jelentőségét a tudományterületen.

A másik céлом volt az ürülék eredetű, foszfortartalmú részecskék belélegezhető mérettartományú elemeinek potenciálisan egészséget veszélyeztető hatásainak kimutatása. Ezért az ürülékek nyomjelzőjeként használt epesav vegyületek segítségével céлом volt az ürülék epesav tartalmának irodalmi adatai alapján meghatározni a reszuszpendált aeroszol részecskék foszfortartalmának ürülék eredetű hányadát.

A foszfor biogeokémiai ciklusának és földi szerepének megismerése rávilágít a vele kapcsolatos potenciális globális környezeti problémákra is. Azonban a problémák között az emberiség főleg a foszfát tartalmú műtrágyák túlzott használatából származó hatásokat (pl. az eutrofizációt) ismeri, ami éppenséggel azt a nézetet erősíti a köztudatban, hogy a foszforból

túl sok van a környezetben. A foszfor túlzott felhasználása tény, ennek azonban van egy másik, jóval kevésbé ismert, kritikus oldala is. Munkám egyik járulékos célja volt, hogy a foszfor felhasználásával, kitermelésével együtt járó, az egész emberiséget érintő környezeti kockázatra is felhívjam a figyelmet, ami mindannyiunk élelmiszerellátását és így létét is fenyegető, akár már ebben az évszázadban is súlyos ellátási zavarokat eredményező nyersanyaghiányt okozhat. Ennek elhárítására e jövőbeni lehetséges globális környezeti probléma felismerésére, tudatosítására a társadalom minden szintjén aktív cselekvésre lenne mielőbb szükség.

4 KÍSÉRLETI RÉSZ

A foszfor légkörben betöltött szerepének részletesebb tanulmányozására aeroszol részecskék gyűjtése szükséges méret szerint szétválasztva, ami alapján meg lehet határozni az egyes mérettartományokba eső részecskék mennyiségét, és az egyes források egymáshoz viszonyított arányát. A méreteloszlás alapján következtethetünk a részecskék keletkezési mechanizmusára, például fizikai-kémiai aprózódással döntően durva módusba eső elsődleges részecskék keletkeznek, míg égési folyamatokból, új részecske képződéssel és felhőfolyamatokban a finom mérettartományba eső részecskék jönnek létre. A méret szerint szétválasztott részecskék kémiai vizsgálatával pedig meg lehet határozni az összetételüket, ami további információval szolgál a részecskék eredetét illetően.

Kutatásom során két különböző eredetű és légkörbe kerülő foszfortartalmú részecsketípus keletkezési mechanizmusát és légköri szerepét vizsgáltam meg. Az egyik a finom tartományba eső, másodlagos eredetű foszfor aeroszol képződési mechanizmusa spekulatív úton felállított hipotézis alapján. A másik a durva tartományú, reszuszpendálható városi porban kimutatható foszfor eredetének vizsgálata volt. A kétféle vizsgálatban eltérő mintavételi és analitikai módszereket alkalmaztam.

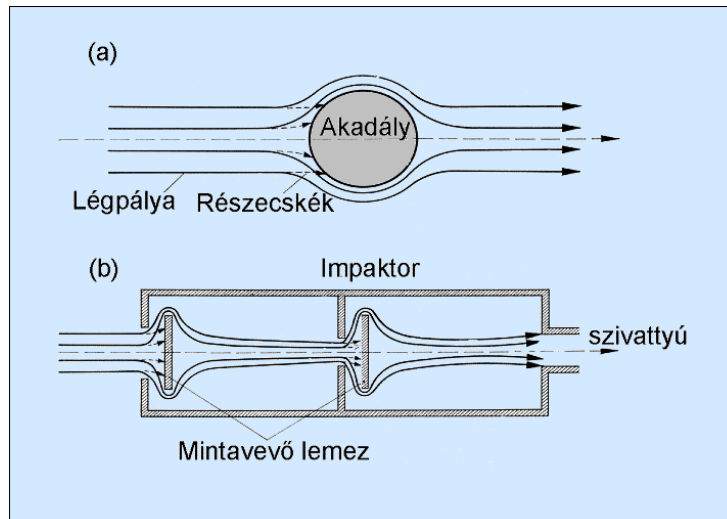
4.1. MINTAVÉTELI MÓDSZEREK, ESZKÖZÖK

4.1.1 A különböző méretű aeroszol részecskék mintavétele

A légköri durva és finom módusú aeroszol részecskék gyűjtésének többféle módszere is van, szűrőt, kaszkád impaktort, ciklont vagy ezek kombinációit használják. Az hogy melyik módszer kerül alkalmazásra, az egyrészt attól függ, hogy mely mérettartományú részecskéket szeretnénk gyűjteni, másrészt attól, hogy milyen analitikai módszerrel szeretnénk vizsgálni az aeroszol mintát.

Az egyik módszer, melyet a saját légköri minták gyűjtésénél is használtam, az inerciális (tehetetlenségi) szeparáció, mely során a részecskéket az aerodinamikai átmérőjük alapján választjuk szét, a részecskéket tartalmazó levegő mintavevő készüléken keresztül történő átszivattyúzásával. A levegő útja során egyre kisebb átmérőjű réseken halad keresztül egyre nagyobb sebességgel. Ha tehát a levegőáram útjába egyre kisebb réseket, majd mintafelfogó lemezeket (fokozatok) helyezünk el egymás után, akkor a részecskéket méretük

szerint osztályozva gyűjthetjük (Marple and Willeke, 1976). Azok a részecskék, amelyek az utolsó fokozaton is keresztülhaladnak, egy utószűrőn ülepednek ki. Az egyes mintatartókon felfogott részecskék súlya jól mérhető, majd könnyedén eltávolítható a mintatartóról. Az ilyen mintavevőt kaszkád impaktornak nevezzük.



6. ábra. Kaszkád impaktor működési elve (Mészáros, 1999)

Munkám során a másodlagos foszfortartalmú részecskék vizsgálatához, az aeroszol részecskéket méret szerint elválasztó 7 fokozatú kaszkád impaktor segítségével gyűjtöttük a finom (Aerodynamic Equivalent Diameter, AED < 1 μm , azaz < 0,25, 0,25–0,5, 0,5–1,0 μm) és a durva (AED > 1 μm , azaz 1,0–2,0, 2,0–4,0, 4,0–8,0, 8,0–16,0 μm) mérettartományban. Az egyes fokozatokhoz tartozó értékeket 4. táblázat mutatja.

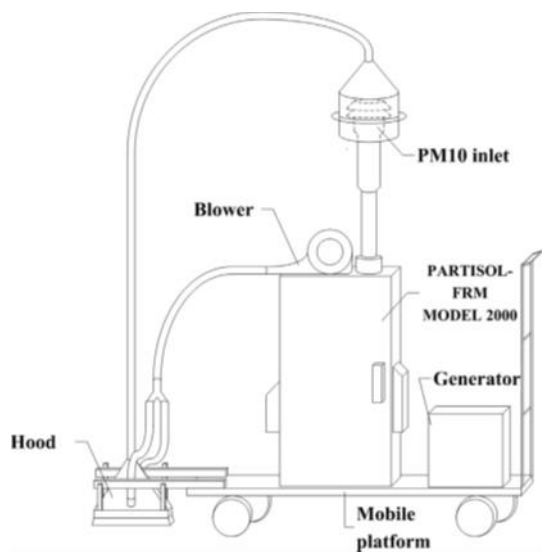
4. táblázat. A 7 fokozatú kaszkád impaktorhoz tartozó vágási értékek.

Fokozatok	0	1	2	3	4	5	6	7
vágási érték átmérők (μm)	< 0,25	0,25	0,5	1	2	4	8	16

A mintákat a Magyar Tudományos Akadémia Atommag Kutató Intézetében elemeztük meg-PIXE (proton indukált röntgen emisszió) módszerrel, egy érzékeny multi-elemes analitikai módszerrel, amit széles körben alkalmaznak légköri aeroszol minták elemi összetételének meghatározására. Az elemek koncentrációjának meghatározása a PIXECOM program segítségével történt a ng m^{-3} tartományban.

A reszuszpenzióval légkörbe kerülő durva (PM₁₀) frakciójú részecskék foszfortartalmának mintavételéhez az irodalmi áttekintésben már említett mobil mintavevő berendezést használtam. A mintavevő berendezés egységei, azaz egy PARTISOL-FRM MODEL 2000 típusú aeroszol mintavevő, az előleválasztó egységével, valamint a működtetéshez szükséges generátorral együtt egy laboratóriumi kék kocsira lett rögzítve. A kétfokozatú mintavevő ciklon-leválasztóban gyűjti ún. „bulk” formában a PM₁₀ frakciót, illetve egy 47 mm átmérőjű kvarc szűrőre (Whatman) a PM₁ frakciót. A mintavevő részletes leírása, valamint sematikus ábrázolása a hivatkozott közleményben részletesen bemutatásra került (Jancsek-Turóczi et al., 2013), a dolgot pedig a 7. ábrán látható.

A kutatásom szempontjából elsősorban a durva frakció foszfortartalma, illetve ezen belül az ürülék eredetű komponensek mennyiségi meghatározása volt érdekes, ezért a további vizsgálatokat csak a „bulk” frakción végeztem. A minták elemi összetételét ez esetben is az MTA Atommag Kutató Intézetében mérték meg PIXE módszerrel, az elemek koncentrációja azonban ez esetben a $\mu\text{g g}^{-1}$ tartományba esett.



7. ábra. Mobil mintavevő berendezés sematikus rajza és fényképe mintavétel közben.

Ahhoz, hogy meghatározható legyen a reszuszpendált, összes foszfor tartalmú aeroszol részecske ürülék eredetű komponenseinek mennyisége, ismerni kell a különböző állati és emberi eredetű ürülékekben előforduló foszfor, illetve bizonyos nyomjelző vegyületek átlagos mennyiségét, valamint ezek egymáshoz viszonyított arányát. Az ürülékek nyomjelzőjeként különböző epesav vegyületeket használnak, melyek segítségével nyomon követhető annak transzportja és eredete, ami igen fontos szempont az ürülék eredetű

környezetszennyezés forrásainak és útjának felderítéséhez (Elhmmali et al., 2000; Isobe et al., 2002; Reeves et al., 2005; Tyagi et al., 2007a). Ezért tehát az ürülékekben található foszfor epesavakhoz viszonyított tömegarányának meghatározása után ezen aránypár segítségével használtam fel a reszuszpendált aeroszol részecske ürülék hányadának becslésére.

4.2. MINTAVÉTEL

4.2.1. A finom módusú részecskék mintavétele

Az aeroszol mintákat 2003 nyarán, két különböző magyarországi mérőállomáson gyűjtöttük. K-puszta egy vidéki háttér állomás Magyarországon és az Európai Megfigyelési és Értékelési Program (EMEP) tagja. Budapesttől körülbelül 70 km-re fekszik délkeletre, a legközelebbi várostól, Kecskeméttől pedig 15 km-re helyezkedik el. A mérőállomás közvetlen közelében egy Natura 2000 besorolás alá eső védett terület helyezkedik el, a környék növényzettel való borítottsága pedig fenyőerdő (62%), lombhullató erdő (28%), és füves terület (10%) (EMEP). A budapesti mérőállomás (XI. ker. Kosztolányi D. tér) az Országos Meteorológiai Szolgálat (OMSZ) egyik mérőállomása, valamint tagja az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózatnak (OLM). Budapest belvárosában, a XI. kerületben helyezkedik el, a város egyik legforgalmasabb útvonalán. A város levegőjére és a külvárosi levegő minőségére komoly hatást gyakorol a nagyvárosokra jellemző erőteljes közlekedés, és a lakossági, valamint az ipari tevékenységek. A mintavételi helyszíneket az alábbi térkép, a mintavétel részleteit az 5. táblázat mutatja.



8. ábra. Magyarországi mintavételi helyszínek.

5. táblázat. Mintagyűjtési körülmények.

Mintavételi helyszín	Földrajzi koordináták, magassági pontok	Terület típusa	Mintavétel ideje	Mintagyűjtő eszköz	Mintagyűjtési paraméterek
K-pusztá	N46°58' E19°33' 126 m a.s.l.	vidéki háttér	2003. július 21–aug. 03-ig	7 fokozatú PIXE kaszkád impaktor	térfogatáram: 1 l perc ⁻¹ , mintavétel időtartama: 24 h folyamatos
Budapest XI. ker. Kosztolányi D. tér	N47°28'26" E19°3'43" 106 m a.s.l.	városi közlekedési	2003. július 21–aug. 03-ig	7 fokozatú PIXE kaszkád impaktor	térfogatáram: 1 l perc ⁻¹ , mintavétel időtartama: 24 h folyamatos

A mintavételek időtartama 24 órás, a mintavevő készülék a felszíntől 1,5 m magasságra lett elhelyezve, a mintavevőn átáramoltatott levegő térfogatárama 1 l perc⁻¹-nek lett beállítva. A mintákat paraffin bevonatú Kapton fóliára gyűjtöttük, utósűrőnek 0,3 µm pórúsátmérőjű Nuclepore típusú polikarbonát szűrőt használtunk.

4.2.2. A reszuszpendált, durva módusú részecskék mintavétele

A mintavétel két magyarországi városban, Veszprémben és Budapesten történt, az antropogén eredetű szennyezéseknek egy kevésbé, illetve egy erősen kitett helyszínén. Veszprémben 2, Budapesten 6 különböző helyszínről vettem mintát átlag 2 órás mintavételi periódusok során. Az egyes mintavételi területek nagysága 3000–5000 m² volt. A mintákat az úttesten, a járdaszegély mellett gyűjtöttem. A mintavétel 2016. május 25. és június 8. között történt. A mintavételi napokon száraz idő volt, a megfelelő felporzást elősegítendő a csapadékos napokat követően vártam néhány napot, hogy a talaj felszínének nedvességtartalma megszűnjön, ami a részecskék egymáshoz és a talajfelszínhez történő tapadásának kedvez.

6. táblázat. Mintavételi helyszínek paraméterei, a gyűjtött minták mennyisége és a felszín porterhelése.

Minta sorszáma	Helyszín	GPS	Dátum	PM ₁₀ tömeg (mg)	PM ₁₀ becsült átlagos felszíni terhelése (µg m ⁻²)
1	Menyecske utca	47° 27' 42.9" N / 19° 0' 54.6" E	2016.05.26.	155	38
2	Feneketlen tó	47° 28' 35.2" N / 19° 2' 29.4" E	2016.05.26.	96,1	23
3	Budapest Fiumei út	47° 29' 41" N / 19° 5' 7.1" E	2016.05.26.	163	50
4	Csepel	47° 24' 25.7" N / 19° 5' 26.6" E	2016.05.31.	233	55
5	Kőrakás park	47° 32' 36" N / 19° 8' 47.6" E	2016.05.31.	170	43
6	Kassák Lajos utca	47° 31' 25.8" N / 19° 4' 1.7" E	2016.05.31.	89,8	25
7	Veszprém Egyetem utca	47° 5' 9.8" N / 17° 54' 31.4" E	2016.05.30.	70,8	14
8	Stadion utca	47° 4' 56.4" N / 17° 54' 29.8" E	2016.06.08.	155	34

4.3. MINTÁK ANALITIKAI ELEMZÉSE

4.3.1. Az aeroszol részecskék kémiai elemzésének módszerei

PIXE módszer

Az aeroszol részecskék vizsgálatához, ahol sokelemes, alacsony kimutathatósági határral jellemzett műszeres analitikai eljárásra van szükség, a PIXE (proton indukált röntgen emissziós) módszer igen alkalmas. A PIXE 2–3 MeV energiájú proton nyaláb által indukált karakterisztikus röntgensugarak detektálásán alapuló, rendkívül érzékeny (LOD 0,1–100 µg

g^{-1}) multielemes analitikai módszer, amit széles körben használnak légköri aeroszol minták elemzésére (Maenhaut and Malmquist, 2001). A protonnyaláb szóró fólián és kollimátor rendszeren keresztül jut a mintára, és így kapjuk a megfelelő nyalábméret és intenzitás eloszlást. A mintából kilépő röntgensugarakat a nyalábirányhoz képest 90° -ban elhelyezett Si(Li) röntgendetektor detektálja. A detektor jelei erősítés és formálás után sokcsatornás analizátorba kerülnek, és a felvett spektrumok számítógéppel értékelhetők. A 12-nél kisebb rendszámú elemek karakterisztikus röntgensugarainak energiája olyan kicsi, hogy azok a detektor ablakában elnyelődnek, így a módszerrel a szokásos körülmények között csak a nátriumnál nehezebb elemek mutathatók ki egyidejűleg. A módszer relatív érzékenysége 10^{-6} – 10^{-7} g g^{-1} , a minimálisan detektálható anyagmennyiség 10^{-9} – 10^{-12} g a minta jellegétől és vastagságától függően. Tehát a módszer előnyei között szerepel, hogy kis anyagmennyiség elegendő a vizsgálathoz, ezen kívül nem igényel különösebb minta előkészítést, és gyors.

GC-MS (gázkromatográfiás tömegspekrometriás) módszer

A kromatográfiás eljárások során többkomponensű gáz, gőz vagy folyadékelegyek összetevőinek elválasztását végezzük. Az elválasztásban részt vevő fázisok közül az egyik mozgásban van, a másik helyhez kötött. Gázkromatográfiában a mozgó fázis mindig gáz, az álló fázis pedig lehet folyadék, vagy szilárd. A készülékbe injektált minta elpárolog és egy vivőgáz segítségével halad végig az oszlopon, ahol az egyes komponensek forráspontjaik, illetve gőznyomásuk sorrendjében szeparálódnak az oszlopon. Az eredmények kromatogramokon elemezhetőek, ami megmutatja, hogy milyen vegyületek vannak a kérdéses mintában, mekkora koncentrációkkal.

4.3.2. A finom részecskék elemi összetételének meghatározása

A minták elemi összetételének meghatározását az MTA Atommag Kutató Intézetének Ionnyaláb-alkalmazások Laboratóriumában végeztük PIXE módszerével. A PIXE mérésekhez az ATOMKI 5 MeV-es Van de Graaff gyorsítójának jobb oldali 45° -os nyalábszóróját használtuk (Borbély-Kiss et al., 1985). A mintákat 35–40 nA intenzitású 2 MeV-es protonokból álló nyalábbal sugároztuk be. A nyaláb sugár átmérője 5 mm volt, ami teljesen befedte az egyes fokozatokon lévő aeroszol részecskéket. A töltésmennyiség minden egyes mintán 40–80 μC volt. Az egy fokozaton gyűjtött aeroszol részecskék tömege néhány μg volt, tehát nagyon vékonyak voltak a minták. A következő elemek koncentrációi kerültek

meghatározásra, de a kiemelt elemek mennyisége volt a kérdéses a dolgozat szempontjából: Al, Si, P, K, Ca, és Fe. A vak minta exponátlan alumíniumfólia volt. A mért tömegkoncentrációk a ng m^{-3} tartományba estek. Ebben a koncentráció tartományban az elemek koncentrációjának meghatározása 5–10%-os pontossággal végezhető el. A röntgenspektrumok kiértékelését a PIXECOM program segítségével végeztük (Szabó and Borbély-Kiss, 1993).

4.3.3. A reszuszpendált, durva módusú részecskék elemi összetételének és epesav tartalmának meghatározása

A reszuszpendált minták vizsgálata során szükség volt a foszfortartalom mérésén kívül az epesav tartalom meghatározására is, ezért ketté kellett választani a pormintákat. Az elemi összetétel vizsgálatához mintánként kb. 30–30 mg port különítettünk el 4 ml térfogatú, zárható üvegedénybe. A visszamaradó hányadból (40–200 mg) az epesav koncentrációk meghatározása történt.

4.3.2.1. Az elemi összetétel meghatározása

A pormintákból egy rozsdamentes acél préssel kisméretű – 5 mm átmérőjű és 0,5–1 mm vastagságú – pasztilla korongokat készítettem. Kötőanyagot nem alkalmaztam. A minták elemi összetételének méréséhez szintén a fent részletezett PIXE módszer került alkalmazásra, az alábbi beállítások mellett: két 135° -ban elhelyezett röntgen detektor, egy ultra vékony polimer ablakos SDD, valamint egy 50 μm vastagságú Be abszorbenssel kiegészített hagyományosan használt Be ablakos Si(Li) gyűjtötte az alacsony, a közepes és a nagy energiájú röntgensugarakat. Ezzel a módszerrel az elemek a C-től az U-ig egyidejűleg mérhetők. A jeleket a detektorokból listaszérián, eseményről eseményre vettük az Oxford típusú OMDAQ2007 adatgyűjtő rendszerrel (Grime and Dawson, 1995). A két röntgen detektor spektruma különböző digitális jelfelfogó rendszerrel lett gyűjtve, így nagyon jó minőségű PIXE spektrumokat kaptunk. A minták besugárzása 2 MeV energiájú 200–300 pA proton nyalábbal történt. A nyaláb 1 mm×1 mm-es területeket pásztázott. Minden egyes pasztillán két random kiválasztott 1 mm×1 mm-es spot-on történtek a mérések. Elemi térképeket gyűjtöttünk, hogy ellenőrizzük a minták homogenitását. Minden egyes spot-on 0,3–0,5 μC volt a töltésmennyiség. A mérési paraméterek beállításának, valamint a használt dózis és a rendszer pontosságának ellenőrzésére a következő referencia standardokat

használtunk: NIST SRM 610 üveg, USGS-GSE-1G szintetikus bazalt, tiszta elem standardok (azaz Fe és Zn) és egy réteges minta (6 μm vékony Ti fólia 25 μm vastag Ni-en).

A PIXE spektrumokat a GUPIXWIN programmal értékeltük ki (Campbell et al., 2010). A következő elemek koncentrációját határoztuk meg: N, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Sn, Ba, Ce és Pb. Annak érdekében, hogy a kimutatási határt csökkentsük, az egy mintán mért két spektrumot összeadtuk és az így kapott spektrumot is kiértékeljük. A minták H, C és N koncentrációját egy elemanalizátor segítségével határoztuk meg. A mátrix összetételét az UTW detektor spektrumából határoztuk meg az ismert H, C és N adatok segítségével. A nyomelemeket a Be ablakos detektor spektrumából olvastuk ki. Mindkét detektor spektrumán a röntgen energia 1,5–8,5 keV között mozgott, ezért az intenzív röntgensugarakat (azaz Ca, $K\alpha$, Fe $K\alpha$) használtuk az elemek koncentrációjának normalizálására. Minden esetben a két detektor koncentrációs értékei közötti különbségek 1 és 5% között voltak. Utolsó lépésként az elemi összetételt 100%-ra normáltuk, ahol szükséges volt. A detektálási határ 10 és 500 ppm között mozgott. A koncentrációértékek bizonytalansága (PIXE mérésből és a spektrum illeszkedéséből ered) 5 és 10% közötti a fő elemek tekintetében, 10–20% a nyomelemek, valamint 30–50 % a kimutatási határhoz közel álló elemek esetében.

4.3.2.2. Az epesav tartalom meghatározása

A reszuszpendált porminták epesav vegyületeinek minőségi és mennyiségi meghatározását Birk et al. (2012) elemzési módszere alapján végeztem, annyi különbséggel, hogy a mérésekből kihagytam a szterol, sztanol, sztanon vegyületek meghatározását a fent már részletezett okok miatt. Az epesavak koncentrációját a PM_{1-10} frakciókban gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS) módszerével határoztam meg. Az epesav sztenderdeket (LCA, DCA, CDCA, HDCA, UDCA), a belső sztenderdet (diklórmetán/metanolban oldott 5- α -kolesztán) és a BSTFA+TMCS (N,O-Bis(trimetilszilil)trifluoroacetamid + trimetil-klór-szilán) (99:1 v/v) arányú keverékét a Sigma-Aldrich Co.-tól, a visszanyerési sztenderdet (diklórmetán/metanolban oldott 5 β -kolánsav-7 α) a Steraloid Inc.-tól, és a TSIM-et (N-trimetilszililimidazol) a Macherey-Nagel GmbH-től szereztük be.

Minták előkészítése (Birk et al., 2012)

1. Zsírok kinyerése (TLE)

Az előkészítés első lépése a reszuszpendált porminták összes zsírtartalmú vegyületének extrakciója, melynek következtében az epesavak is a folyadékfázisba kerülnek. Az extrakciót diklórmetán-metanol (2:1v/v) arányú keverékével végeztem, melynek során az ismert tömegű (40–200 mg) pormintákhoz 4–4 ml oldószert tettem, majd 15 perc rázás (IKA MS3 digital), és az azt követő 3 perc centrifugálás (MLW T54, 3500 fordulat/perc) után Hamilton fecskendővel leszívtam az extraktumot, amit 0,45 µm-es pórusátmérőjű LCR típusú fecskendőszűrőn (Millipore) átszűrve egy tiszta edényben gyűjtöttem össze. Ezt az extrakciós lépést mintánként még kétszer elvégeztem és a keletkezett 12–12 ml oldatot N₂ gáz áram alatt szárazra pároltam. Az első extrakciós lépés előtt a pormintákhoz 100–100 µl (21,2 mg l⁻¹) visszanyerési sztenderdet (5β-kolánsav-7α) tettem annak érdekében, hogy a többlépcsős mintaelőkészítési folyamat során bekövetkező extrakciós veszteséget követni tudjam.

2. Elszappanosítás

A zsírok elszappanosításával az extraktumban lévő szteroidok mennyiségét általában pontosabban meg lehet határozni, mivel megfigyelték Birk et al, (2012), hogy a szteroidok a talajokban és a szárazföldi üledékekben bizonyos hőmérsékleten a zsírokhoz erősen kötődhetnek. Az elszappanosításhoz a teljesen beszáradt extraktumokra 3,5–3,5 ml metanolban oldott NaOH-t (0,7 M) tettem, majd öt percig ultrahang kádban rázattam, hogy a reagens jól elkeveredjen a mintával. A reakció teljes lejátszódásához a mintát szobahőmérsékleten hagytam egy éjszakán át.

3. Folyadék-folyadék extrakció

A következő lépésben az ürlékben lévő szterolokat (szterol, sztanol, sztanon) választottam el az elszappanosított zsíroktól és az epesavaktól. Ennek során 3,5 ml desztillált vizet adtam valamennyi mintához, majd összerázás után 3×3,5 ml kloroformmal extraháltam az oldatot. A felső vizes fázis tartalmazta az elszappanosított zsírokat és az epesavakat, az alsó fázis pedig a kloroformban oldódó szterolokat. Az elválasztást Hamilton fecskendővel végeztem, a kloroformos fázist nem mértem.

Az epesavak kinyerése céljából ismét folyadék-folyadék extrakciót alkalmaztam. Ehhez első lépésben a vizes fázishoz 450 µl 6 M HCl oldatot tettem és 3×3,5 ml kloroformmal extraháltam. Ez esetben is az alsó, halványsárga fázis tartalmazta a kloroformot és a benne oldott epesavakat. A két fázist ismét Hamilton fecskendővel

választottam el egymástól. A kloroformban oldott epesavas oldatot N₂ gázáram alatt teljesen bepároltam.

4. Származékképzés

A származékképzésnek az a célja, hogy a mérni kívánt komponenst speciális kémiai reakcióval gázkromatográfiával könnyen mérhető vegyületté alakítsuk. Az epesavak méréséhez a szililezést alkalmaztam, amely során kétféle szililező szerrel, 20 µl TSIM-mel és 100 µl BSTFA + TMCS (99:1 v/v) arányú keverékével a molekulákon levő hidroxil (–OH), és karboxil (–COOH) csoportokat trimetil-szilil éterre és észterre alakítottam. A származékképzés előtt a mintákat N₂ gázáramban szárazra pároltam, majd 50 µl injektálási sztenderd oldatot (5- α -kolesztán) tettem, amit szintén bepároltam. A származékképzés folyamatát 100 µl piridin segítségével katalizáltam, amit a szililező szerekkel együtt tettem a beszárított mintára. A reakció felgyorsítása érdekében a mintákat 1 órán át 80 °C-on melegítettem, közben időnként megráztam őket.

Mérési paraméterek

A reszuszpendált pormintákban jelenlevő epesavak mennyiségi meghatározását gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC-MS) módszerével végeztük. A komponensek elválasztása egy 0,25 mm \times 30 m \times 0,25 µm Agilent DB-5MS UI kapilláris oszlopon történt az Agilent 6890A típusú gázkromatográfban, a detektálást az Agilent 5973N típusú tömegspektrométerrel végeztük. A mérések során manuálisan 1 µl mintát injektáltam a GC injektor egységébe, melynek beállítási paraméterei: splitless üzemmód, bemeneti hőmérséklet 300 °C, splitless idő 1 perc. A kolonna hőmérsékleti programja: 80 °C izoterm szakasz 1,5 percig, majd 20 °C perc⁻¹ sebességgel 250 °C-ig, aztán 1,2 °C perc⁻¹ fűtési sebességgel 287 °C-ig, végül 10 °C perc⁻¹ fűtési sebességgel 300 °C-ig, ahol a kolonnát még 12 percig tartottuk. A teljes mérési idő 54,13 perc. Vivőgázként nagy tisztaságú (99,9999 %, Messer) He gázt alkalmaztunk, az áramlási sebesség 1 ml perc⁻¹ volt. Az egyes komponensek mennyiségi meghatározásához a szelektív ionkövetés (SIM) üzemmódot használtuk. A mennyiségi kalibrációhoz epesav sztenderdek ismert koncentrációjú oldatát használtuk, az injektálási és a visszanyerési sztenderdeket diklórmetán/metanol (2:1 v/v) arányú keverékben oldottuk fel, a kalibrációs méréseket pedig ezekből a sztenderd oldatokból végeztük el.

A reszuszpendált PM₁₋₁₀ mintákban az epesavakat, a sztenderd vegyületek retencióidőinek egyezése, valamint két jellemző ion jelenléte, illetve ezek intenzitásának aránya

alapján azonosítottam. A 7. táblázatban összefoglaltam a sztenderdekben és a mintákban mért epesavak retenciós idő ablakait, minősítő ionjaikat, illetve az intenzitási arányokat. Az epesavak visszanyerési hatásfoka 80–105% közöttinek adódott, ami a mintaelőkészítés és a mérési módszer jellegéből adódóan megfelelőnek tekinthető.

7. táblázat. Az epesavak GC-MS adatai a standard oldatok és a reszuszpendált PM₁₋₁₀ mintákban.

Minták	Epesavak	Retenciós idő ablak (perc)	Minősítő ionok (m/z)		Intenzitási arány (első/második)
			első	második	
Standardok	LCA	32,55 - 32,59	217	257	5,5
	DCA	33,13 - 33,16	255	428	14,6
	CDCA	34,18 - 34,22	255	428	1,5
	HDCA	35,10 - 35,12	255	428	8,5
Minták	LCA	32,54 - 32,57	217	257	4,3
	DCA	33,13 - 33,17	255	428	14,1
	CDCA	34,17 - 34,21	255	428	1,5
	HDCA	35,08 - 35,14	255	428	8,0

Az epesavak retenciós ideje a sztenderd oldatokban, illetve az egyes mintákban azonos volt. A gázkromatográfiás eljárás során a csúcsoknak sikerült jól elkülönülnie egymástól. Az epesavak azonosítására és mennyiségi meghatározására két minősítő iont, valamint ezek relatív arányát használtam, amik nagyon hasonlóak voltak.

A kimutatási határt (LOD) a vak értékek átlaga + 3×vak érték szórása, a mennyiségi meghatározás határát (LOQ) a vak érték átlaga + 10×vak érték szórása alapján számoltam. Az egyes epesavak kimutatási határát (LOD) és mennyiségi meghatározásuk határát (LOQ) a 8. táblázat mutatja.

8. táblázat. Az epesavak kimutatási határa (LOD) és mennyiségi meghatározásuk határa (LOQ) ng egységben kifejezve.

	Epesavak (ng)				
	LCA	DCA	CDCA	HDCA	UDCA
LOD	24	82	25	29	31
LOQ	61	232	62	71	74

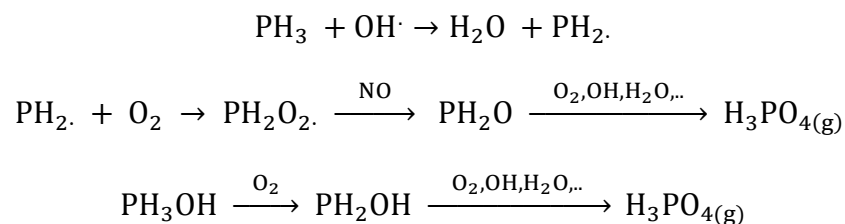
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

A légkörben jelen lévő aeroszol foszfortartalmú részecskéinek vizsgálatát a részecskék két különböző keletkezési és légkörbe kerülési módja szerint tanulmányoztam. Meghatároztam mennyiségüket vidéki és városi levegőben a finom és a durva tartományban, valamint városokban a reszuszpenzióval légkörbe kerülő részecskék foszfortartalmú durva tartományú hányadát. A koncentráció értékeket korrigáltam az egyéb forrásokból légkörbe kerülő részecske fázisú foszfor mennyiségével. Az első vizsgálatban megfigyeltem az összefüggést a mért finom tartományú koncentráció értékek és az időjárási események között. A második vizsgálatban meghatároztam a reszuszpendált foszfortartalmú részecskék ürülék eredetű hányadát.

5.1. A FOSZFORTARTALMÚ, MÁSODLAGOS RÉSZECSKÉK KELETKEZÉSE

Vizsgálataim során elsőként a másodlagos úton való képződés egy lehetséges módját és az így módon létrejövő részecskék finom tartományú jelenlétének igazolását tűztem ki célul, melyhez egy hipotézisből indultam ki. A foszfin egy igen reaktív nyomgáz, aminek lehetséges légköri oxidációs reakcióit korábbi vizsgálatokban már tanulmányozták (Sousa-Silva et al., 2020). Az atomos oxigénnel végbemenő reakció sebességi állandója $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Nava and Stief, 1989), de ez a folyamat a troposzférában nem releváns. Közvetlen légköri fotolízise az alsó troposzférában nem lehetséges, mivel az ehhez szükséges hullámhossz $< 230 \text{ nm}$ (Kaye and Strobel, 1984). Az egyetlen lehetséges átalakulási reakciója a légkörben lévő OH-gyökökkel történő oxidáció, aminek kísérletileg meghatározott sebességi állandója $1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Frank and Rippen, 1987).

Ha azt feltételezzük, hogy az alsó troposzférában átlagosan 5×10^5 molekula cm^{-3} OH-gyök koncentráció található, akkor a foszfin jellemző légköri tartózkodási ideje 28 óra, hasonlóan a NO_x molekulákhoz. A foszfin és az OH-gyökök között lejátszódó kémiai folyamatokat a következő egyenletek mutatják be (Frank and Rippen, 1987):



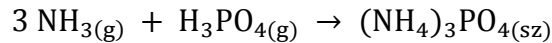
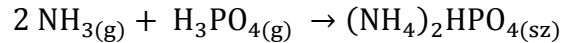
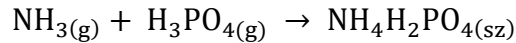
A foszfin fotooxidációjának egyetlen terméke a gázhalmazállapotú foszforsav (Frank and Rippen, 1987). Ennek további légköri sorsa – amit egyetlen fent említett tanulmány sem tárgyal – a fiziko-kémiai tulajdonságai alapján következtethető a SO₂ és a NO_x légköri oxidációs termékeinek analógiájára.

A kénsav légkörbe kerülését követően rendkívül alacsony gőznyomásának (telítési gőznyomása 20 °C-on $1,3 \times 10^{-3}$ hPa, NIOSH) köszönhetően a gázfázisból kondenzációval vagy abszorpcióval aeroszol részecskékbe vagy ködcseppekbe kerül, sőt, amennyiben a folyamat légköri feltételei fennállnak, új részecskék létrehozására, ún. homogén nukleációra is képes gázfázisú ammónia és vízgőz közreműködésével (Kulmala et al., 2002). Így a kénsav gázfázisbeli koncentrációja a légkörben nagyon kicsi (Almeida et al., 2013; Sihto et al., 2006).

Ezzel szemben a NO_x vegyületcsoportba tartozó NO₂ légköri oxidációja során keletkező gázfázisú salétromsav lényegesen nagyobb telítési gőznyomásának (20 °C-on 56 hPa, Liley et al., 1999) köszönhetően homogén nukleációra nem képes, abszorpciója pedig a Henry-törvény alapján [$2,1 \times 10^3$ mol m⁻³ Pa⁻¹, 25 °C-on (Sander, 2015), $K_{HX}=863,2$ atm⁻¹, 25 °C-on Tang et al., 1988)] légköri vizekbe (pára, köd-, illetve felhőcseppekbe) történő beoldódása is korlátozott, nyelő folyamatként döntően a gázfázisú ammóniával végbemenő egyensúlyi reakciója a meghatározó. Ennek terméke, az ammónium-nitrát a környezeti hőmérséklet és a relatív nedvességtartalom függvényében az aeroszolfázisban marad, illetve a kiindulás gázfázisú vegyületekké alakul vissza (Harrison et al., 1983).

Tekintettel arra, hogy a foszforsav telítési gőznyomása 20 °C-on 4×10^{-2} hPa (ECHA) két nagyságrenddel magasabb, mint a kénsavé, viszont több, mint 3 nagyságrenddel alacsonyabb, mint a salétromsavé, a reakciótermék környezeti sorsát illetően az a légköri folyamat valószínűsíthető, hogy keletkezése után jelentős mértékben részecskék felületére történő adszorpcióra, illetve a Henry-törvény által megszabott mértékben [$1,4 \times 10^{-3}$ mol m⁻³ Pa⁻¹, 20 °C-on, Wolfenden and William, 1983)] légköri vizekbe történő abszorpcióra képes. Ugyanakkor fizikai tulajdonságai és rendkívül kis légköri koncentrációja miatt a homogén nukleáció gyakorlatilag kizárható. Ugyanakkor a gázfázisú salétromsavhoz részben hasonlóan az ammóniával való reakciója valószínűsíthető az aeroszol részecskék felületén, illetve a felhő- és ködcseppekben. A keletkező reakciótermékek az ammónium-hidrogén-foszfát sók, ammóniafelesleg mellett és a légköri öregedés eredményeként az ammónium-foszfát ((NH₄)₃PO₄), ami az ammónium-nitrát képződésétől eltérően irreverzibilis folyamat.

A tiszta ammónium-foszfát ((NH₄)₃PO₄) elfolyósodási értéke (RH > 92%), ennek azonban a légkörben nincs jelentősége.



Az ammónium-foszfát sókat tartalmazó aeroszol részecskék száraz, vagy nedves ülepedéssel távoznak a légkörből, tartózkodási idejük a finom módusú részecskék tartózkodási idejével megegyezik. Fontos megjegyezni, hogy a vázolt folyamat másodlagos aeroszol képződés, így a képződő foszforvegyületek jellemző mérettartománya a finom módusba esik hasonlóképpen, mint az elsődleges, égetés eredetű foszfor (Beck et al., 2005).

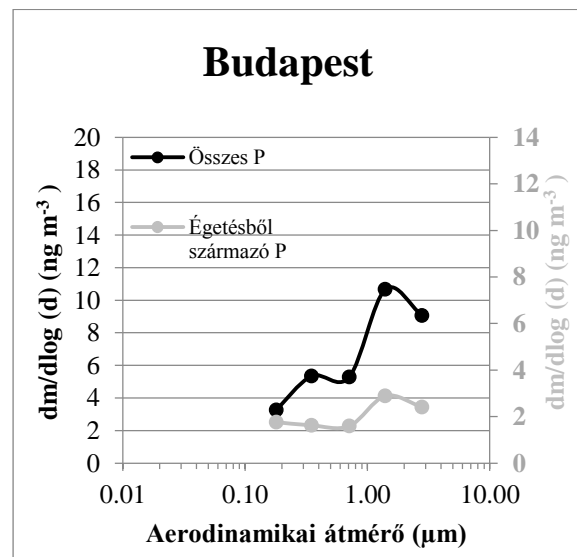
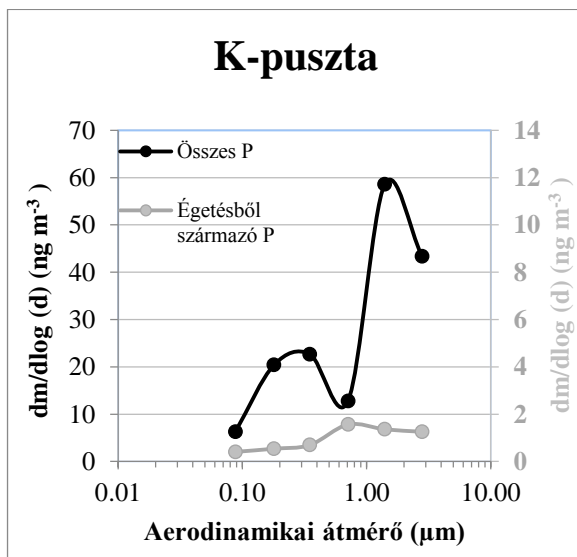
E forrást, illetve a másodlagos eredetű aeroszol részecskékhez kötött foszfort korábban nem vették figyelembe a foszfor globális biogeokémiai ciklusában. Annak ellenére, hogy számos tanulmány készült a globális troposzférában mérhető gázfázisú foszfinról (Glindemann et al., 2003), a lehetséges emissziós források átfogó, globális összesítése mégsem történt meg. A feltételezett légköri folyamatból kiindulva, illetve a számítások alapján arra lehet következtetni, hogy ez a potenciális forrás a foszfor, mint elem légköri jelenlétét illetően ugyan kismértékű, de nem hagyható figyelmen kívül (Morton and Edward, 2005). Annak ellenére, hogy koncentrációja nagyon kicsi a teljes globális légköri foszfor készletet figyelembe véve, a másodlagos eredetű aeroszol részecskékhez kötött foszfor szerepe jelentős lehet, mert a finom részecskék légköri tartózkodási ideje jóval hosszabb, ezáltal nagyobb távolságokra tud eljutni a légkörben, mint a durva aeroszol tartományba eső foszfor tartalmú részecskék. A távoli ökoszisztémákban az ily módon légkörbe kerülő másodlagos foszfor tartalmú részecskék potenciális tápelem utánpótlást jelenthetnek, azaz befolyásolhatják az ökoszisztémák produktivitását.

5.1.1. A légköri foszfortartalmú részecskék méreteloszlása

A vizsgálataim során a légköri aeroszol mintákat a már említett 7 fokozatú kaszkád impaktor segítségével gyűjtöttem vidéki és városi környezetben a finom és a durva tartományban. A két mintavételi helyszínen gyűjtött aeroszol minták összes foszfor koncentrációját a 9. táblázat tartalmazza.

9. táblázat. Mintavételi helyszínek és időpontok, valamint a foszfortartalom (ng m^{-3}) a finom és a durva tartományban.

Mintavétel ideje	K-pusztá		Budapest	
	Finom módus	Durva módus	Finom módus	Durva módus
2003.07.21.	16,3	86,6	3,2	11,8
2003.07.22.	14,9	77,0	2,6	9,6
2003.07.23.	18,1	69,4	3,1	13,9
2003.07.24.	23,9	65,9	1,7	12,6
2003.07.25.	23,1	88,1	3,0	10,8
2003.07.26.	14,2	71,7	3,5	13,1
2003.07.27.	15,1	65,8	2,8	13,5
2003.07.28.	14,9	62,3	3,0	13,2
2003.07.29.	10,8	7,0	4,3	11,8
2003.07.30.	2,7	11,1	3,5	14,7
2003.07.31.	1,5	11,8	3,3	17,1
2003.08.01.	2,9	14,6	2,2	13,1
2003.08.02.	3,7	8,5	-	-
2003.08.03.	5,2	10,8	-	-



9. ábra. A mért összes és égetésből származó foszfortartalmú részecskék méret szerinti eloszlása K-pusztán és Budapesten.

Az egyes napokon mért összes finom és durva tartományú, valamint az egyes fokozatokon gyűjtött foszfortartalmú részecskék mennyiségét mutató grafikonok is azt mutatják, hogy a foszfor tömegkoncentrációjának maximuma a vártnak megfelelően mindkét helyszínen a durva tartományban van, a korábban már említett talajeredetnek, az elsődleges biogén részecskéknek és az ipari tevékenységekből származó részecskéknek köszönhetően. A finom módusú foszfor aránya a teljes foszfortartalomhoz képest K-pusztán esetében 11–61% (medián 19%) és Budapesten 12–27% (medián 19%). Ezek az eredmények összevethetők egy korábbi tanulmányban szereplő értékkel, miszerint a finom módusban lévő foszfor mennyisége 30%-a az összes foszfornak (Vicars et al., 2010).

Egy további érdekessége a mérési eredményeknek, hogy K-pusztán, azaz a vidéki helyszínen a foszfor koncentrációja az aeroszolban jóval (5–8-szor) magasabb, mint a városi mérőállomáson, aminek több oka is lehet. A Duna-Tisza közti síkvidék felszínborítottságára jellemző, hogy főleg meszes lepelhomokkal fedett, kiterjedt futóhomok buckák vonulataiból és közöttük pangó vizes mélyedésekből tevődik össze. Itt található az ország legnagyobb összefüggő homokterülete. Kecskemét ~25 km-es környezetében hátsági helyzetű, eolikus (futóhomok, lösz, homokos lösz, löszös homok) és tavi üledékes kőzetekkel (karbonátiszap, tavi aleurit) fedett síkság van (FDT100, Gyalog és Síkhegyi 2005). A térségben a lepelhomokos sík felszínét humuszos, illetve humuszban szegény homoktalajok, – a közepük ékelődő löszös felszínét csernozjom –, a mélyedéseket réti és lápos talajok fedik. Ezekből az adottságokból kifolyólag az valószínűsíthető, hogy szelesebb időben a homokszemcsék légkörbe kerülése miatt a szokásosnál magasabb lehet a térség levegőjében mért aeroszol részecskék átlagos koncentrációja, és ezzel együtt a műtrágyázásból és különböző biogén forrásokból eredő foszfortartalmú részecskék mennyisége is.

A Duna-Tisza köze nagy területén végeznek növénytermesztést, így K-pusztán környezetében több mezőgazdasági terület is fekszik. Elsősorban gabonatermesztést végeznek, jellegzetes szántóföldi növények a rozs, a tarlóburgonya és a homoki bab, de a táj jelenlegi hasznosításában a szőlő- és gyümölcstermesztésnek is nagy jelentősége van. A gyümölcsök közül az alma, a kajszi és az őszibarack a leggyakoribb, de jelentős a körte a meggy és a szilva termőterülete. A termelésbe vont területeken a terméshozam javítása céljából általában műtrágyát használnak, melynek egyik összetevője a szuperfoszfát. A mezőgazdasági területek művelése komoly részecske felporzást eredményez, mely magával vonja a műtrágya felhasználásából származó foszfortartalmú részecskék légkörbe kerülését is.

A durva tartományú részecskék további forrása lehet a környező növények általi elsődleges biogén részecskék kibocsátása is a spóraszóráson, illetve az elhullajtott levelek és egyéb növényi részek aprózódásával keletkező, a légkörbe kerülő részecskéken keresztül.

A mezőgazdasági tevékenységek során növényi hulladékok keletkeznek, melyek egy részétől égetéssel szabadulnak meg, ami szintén forrása lehet a légköri foszfortartalmú aeroszolnak, mind a durva, mind a finom mérettartományban.

A légkörbe kerülő foszfin gáz lehetséges forrásai korábban már bemutatásra kerültek. A képződéséhez szükséges anaerob, vizes élőhelyek, mint amilyenek a mocsarak, lápok és egyéb pangó vizes területek K-pusztá környezetében is megfigyelhetők. Az időszakosan vízjárta és a tartósan vízzel borított területek a többé-kevésbé zárt, lefolyástalan vagy rossz lefolyású lokális mélyedésekben fordulnak elő. Az időszakos vízborítás esetében a felszín közelében húzódó talajvíz rendszerint tavasszal a felszínre jut és a talaj víztelítettségét okozza. A vízjárta térszinek talajainak gyakori víztelítettsége, vizenyősödése és a felszín huzamosabb idejű (legalább néhány hétig tartó) időszakos vízborítottsága rendszeresen megjelenő, természetes állapotnak tekinthető.

A forrásokból emittálódó foszfin gáz légköri megjelenése és átalakulási folyamatai révén, mint másodlagos úton képződő foszfortartalmú aeroszol részecske lesz jelen. Ezek alapján a K-pusztán mért finom tartományú foszfortartalmú aeroszol részecskék magasabb koncentrációját (medián $14,55 \text{ ng m}^{-3}$) feltehetően a térség adottságai okozzák. Ezek a körülmények ugyanakkor a budapesti mérőállomás környezetében nincsenek meg (medián $3,09 \text{ ng m}^{-3}$).

A fent említett okok magyarázatot adhatnak a K-pusztán mért magas, részecskéhez kötött összes foszfor koncentrációra mind a finom, mind a durva tartományban. Budapesten más jellegűek az emberi tevékenységekből származó foszfortartalmú részecskék lehetséges forrásai, mint például szintetikus tisztítószerek, növényvédőszer, rovarirtó permetek alkalmazása, illetve a szennyvíztisztítás. A mérési eredmények alapján ezek a források kevésbé hatékonyak, mint mezőgazdasági tevékenységek illetve természeti folyamatok kibocsátása.

Tekintettel arra, hogy a finom módusban lévő foszfortartalmú részecskék egyik jelentős forrása lehet a biomassza égetéséből származó foszfor, a ténylegesen mért összes foszfor koncentrációjában ezt a hatást korrekcióval figyelembe kellett venni a másodlagos úton képződő foszfortartalom arányának meghatározásához.

A kálium a biomassza égetés általánosan használt nyomjelzője, mivel valamennyi növény tartalmazza, ami azt jelenti, hogy a légköri aeroszol mintákban mért kálium koncentrációja alapján becsülhető a biomassza égetés hozzájárulásának hányada. Ezért a minták elemi összetételének PIXE vizsgálatánál a foszforon kívül egyéb elemek, így a kálium koncentrációja is meghatározásra került (10. táblázat).

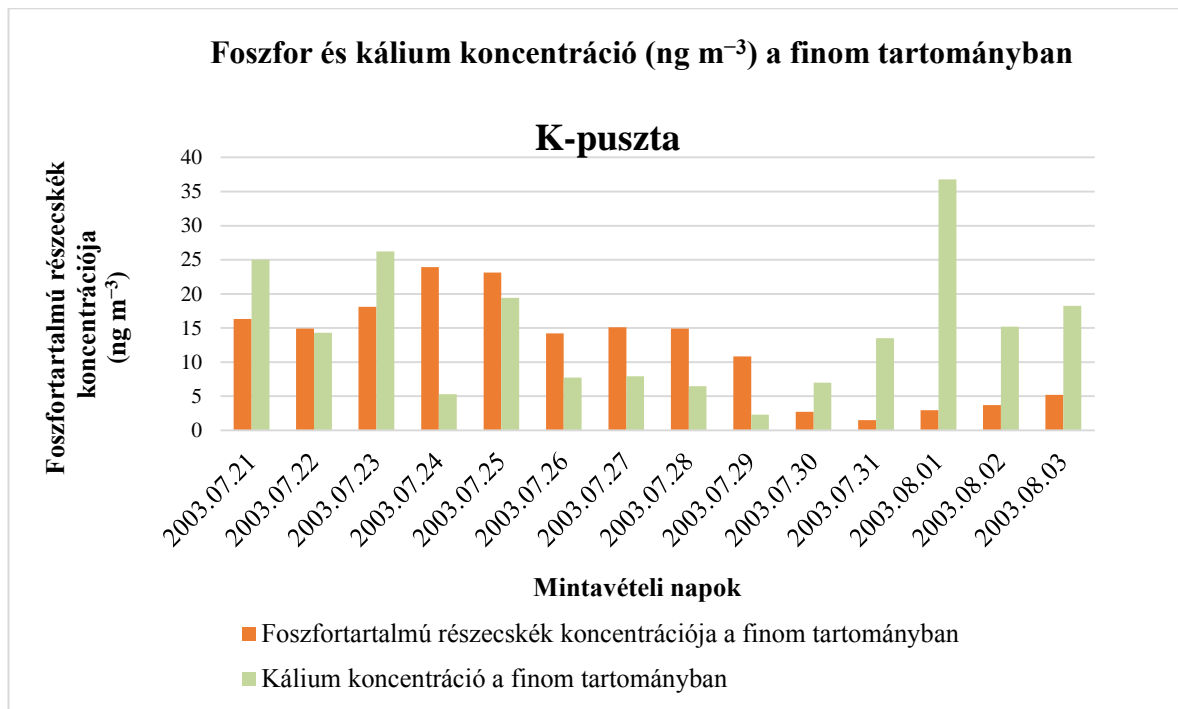
10. táblázat. Kálium koncentráció a finom módusban K-pusztán és Budapest esetében.

Dátum	K-pusztán	Budapest
	Finom módusú (< 1 μm) K (ng m ⁻³)	Finom módusú (< 1 μm) K (ng m ⁻³)
2003.07.21.	25,0	31,9
2003.07.22.	14,3	30,7
2003.07.23.	26,2	34,9
2003.07.24.	5,3	22,5
2003.07.25.	19,4	6,9
2003.07.26.	7,7	15,7
2003.07.27.	7,9	19,7
2003.07.28.	6,5	11,9
2003.07.29.	2,3	7,1
2003.07.30.	7,0	11,8
2003.07.31.	13,5	21,3
2003.08.01.	36,8	21,6
2003.08.02.	15,2	-
2003.08.03.	18,2	-

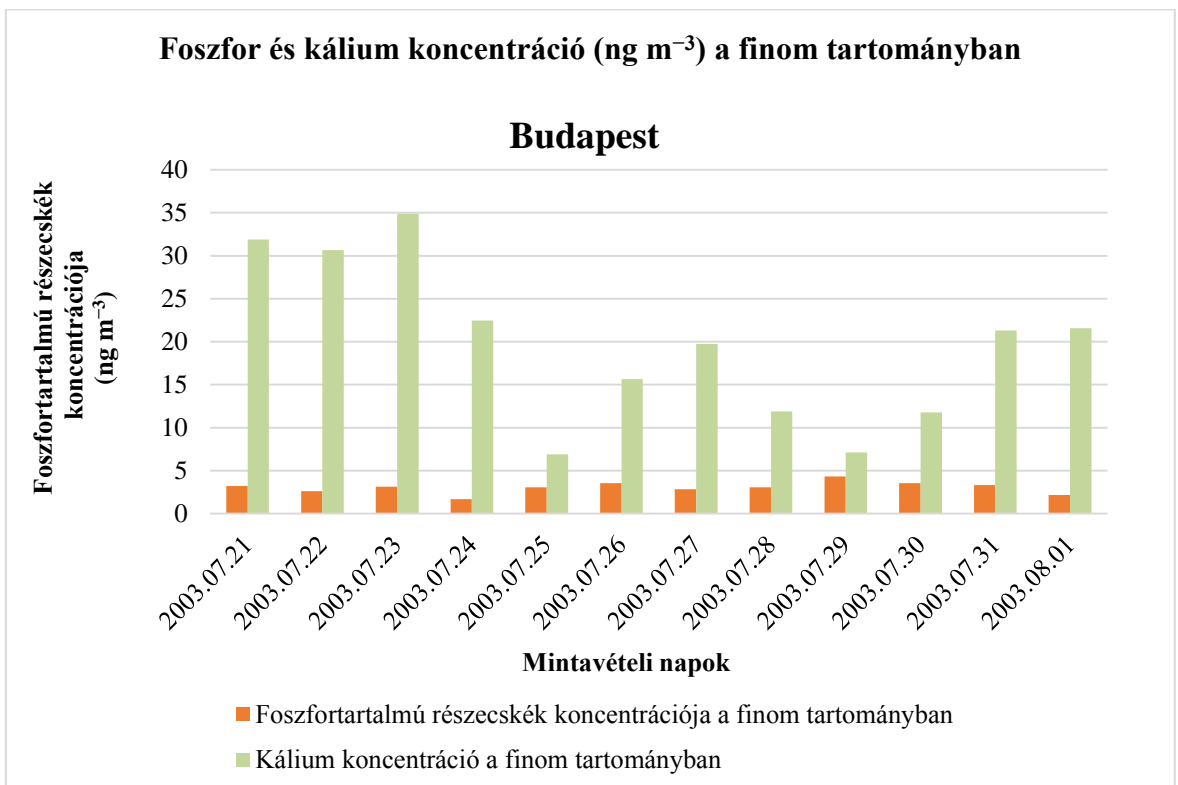
A kéthetes mérési periódus során mindössze 2 alkalommal volt K-pusztán magasabb a kálium mért koncentrációja, mint Budapesten. A két helyszínen mért kálium koncentrációk egyébként közel azonosak voltak, K-pusztán 2,3–36,8 ng m⁻³, Budapesten pedig 6,9–34,9 ng m⁻³ között ingadoztak az értékek.

A 10. ábra a., és b. grafikonján látható a finom tartományú foszfortartalmú részecskék koncentrációja az egyes mérési napokon és ezzel párhuzamosan a finom tartományban mért kálium koncentrációk K-pusztán és Budapest esetében külön-külön.

a) grafikon



b) grafikon

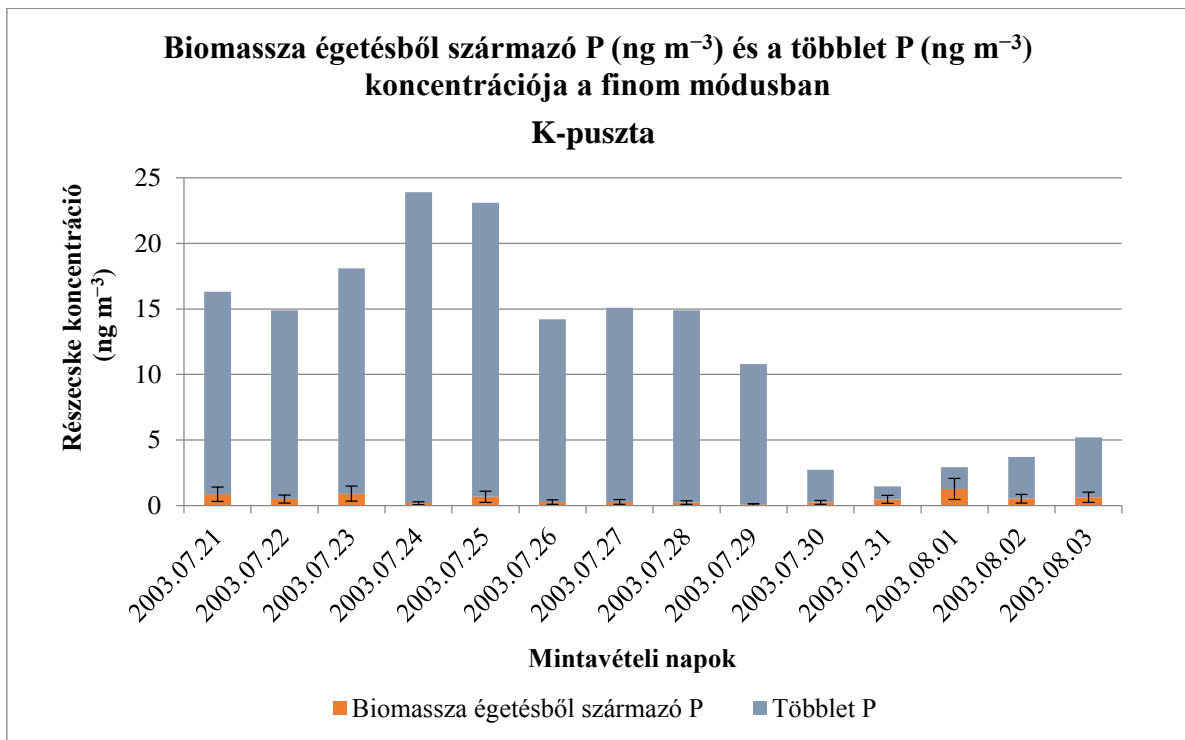


10. ábra. A finom tartományú aeroszol részecskékben mért foszfor és kálium koncentráció (ng m⁻³) K-pusztán és Budapesten.

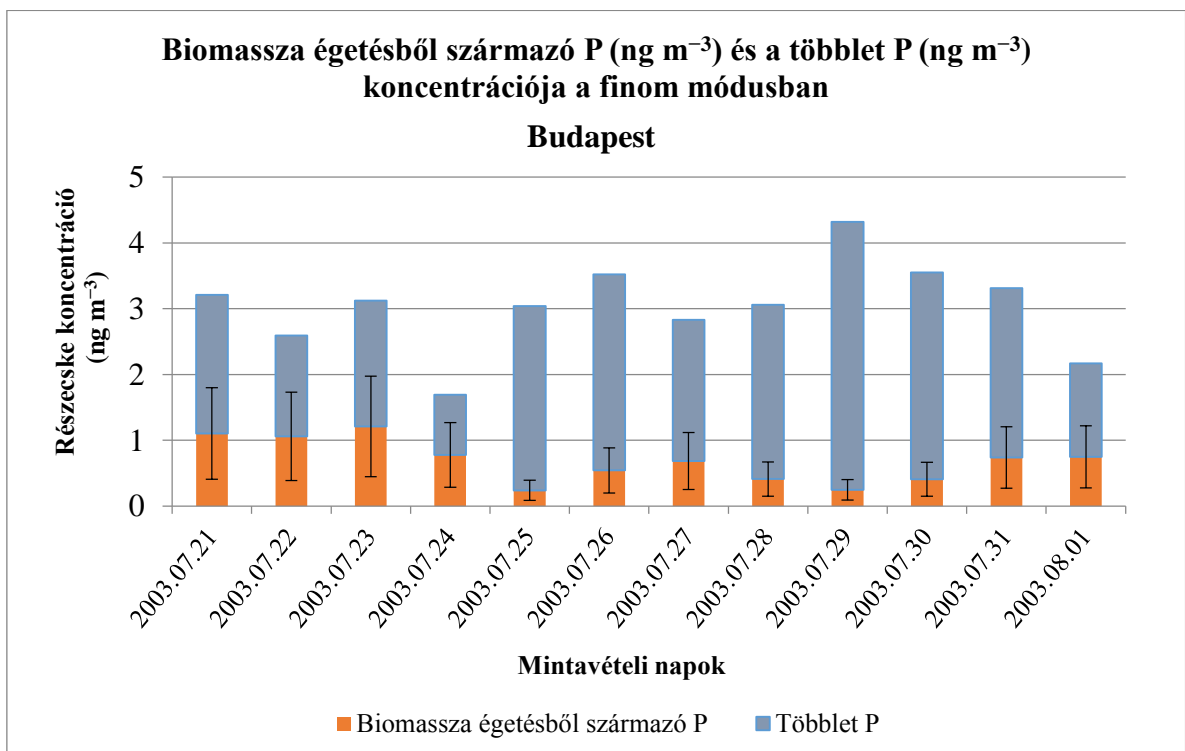
A biomassza égetéséből származó aeroszol részecskék esetében mindössze néhány olyan közlemény van, ahol az összes foszfor (P) és a kálium (K) tömegkoncentrációját egyaránt meghatározták. Szalmaszár égetésénél 0,0288 P/K (Ortiz et al., 2000), míg olívaolaj égése esetén 0,0309 P/K tömegarányt mértek (Jiménez and Ballester, 2005). Alves és munkatársai (2011) háztartási fatüzelés esetében 0,0548 P/K határoztak meg, míg mások szavannatüzekből felszabaduló aeroszol részecskékből 0,0239 P/K tömegarányt mértek (Echalar and Gaudichet, 1995). Annak ellenére, hogy e két elem emissziós faktorai jelentősen különböznek egymástól az elégetett biomassza és az égetési körülményeinek függvényében, relatív emissziós faktoruk meglepően kis szórást mutat. A rendelkezésre álló néhány kutatás alapján becsülhető átlagos emissziós tömegarány (P/K) $0,0346 \pm 0,0219$ ($p=0,05$). A számításaim során használt szélső értékek a 0,0127 P/K és a 0,0565 P/K. Ennek az aránynak, valamint a foszfor és a kálium mért tömegkoncentrációknak az ismeretében becsülhető az összes finom tartományú foszfortartalmú részecske biomassza eredetű hányada.

A „többlet” foszfortartalmú részecskék koncentrációja pedig kiszámolható az összes finom módusú foszfor és a biomassza égésből származó foszfor koncentrációjának különbségéből. Ezt a foszfor felesleget a tengeri só részecskéken keletkező másodlagos, ún. „többlet szulfát” analógiájára, „többlet foszfát”-nak neveztem el.

a) grafikon



b) grafikon



11. ábra. A biomassza égetésből származó foszfortartalmú részecskék (ng m⁻³) és a többlet foszfor (ng m⁻³) koncentrációja a finom módusban K-pusztán és Budapesten.

A biomassza égetéséből származó foszfor aránya az összes finom tartományú foszforhoz képest 4,17% (0,73–43,59%) K-pusztán és 23,2% (5,71–45,98) Budapest esetében. A Budapesten mért nagyobb hozzájárulás oka a nagyvárosban jellemző kibocsátások, mint pl. a sütés, bioüzemanyagok használata, hulladékégetés lehet. Ezen kívül egyéb forrásai is lehetnek a kálium kibocsátásnak, mint pl. fosszilis tüzelőanyagok égetése, ipari tevékenység, amihez foszfor emisszió nem társul (Andreae, 1983). K-pusztán a biomassza égetéséből származó foszfor aránya alacsony volt, ami összhangban van egy korábbi tanulmánnyal, ahol ugyanezen a vizsgálati helyszínen nyáron szintén csekély mértékű biomassza égetés hozzájárulást mutattak ki légköri aeroszol részecskékben egy nyomjelző vegyület, a levoglukozán koncentrációjának és a $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány mérése alapján (Gelencsér et al., 2007).

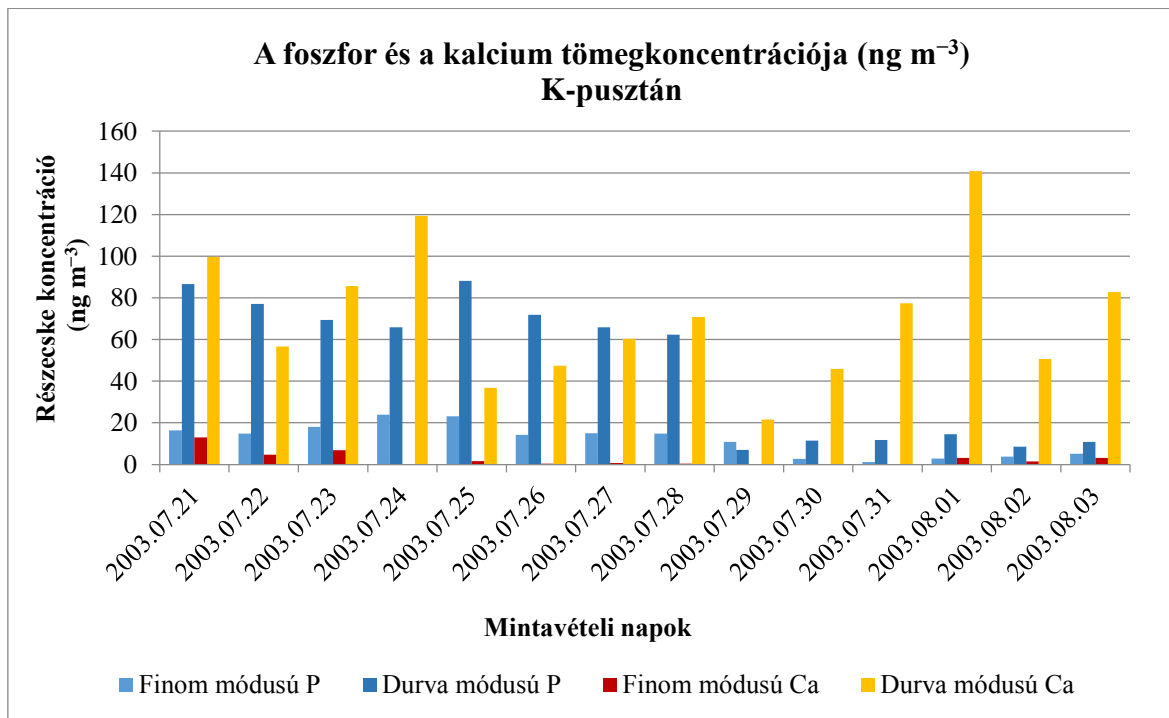
A 11. táblázatban látható a finom módusú „többszörös foszfor” és az összes finom módusú foszfor koncentrációjának aránya K-pusztán és Budapest esetében. K-pusztán a többszörös foszfor mennyisége a teljes mért foszfor koncentrációjának nagyrészt > 90 %, Budapesten pedig a mért napok, több mint felénél > 60%. A két helyszínen mért koncentráció különbségek a kibocsátó források különbözőségéből és a helyszínek eltérő adottságaiból adódnak.

11. táblázat. "Töbplet foszfor" becsült koncentrációja (ng m^{-3}) és az összes foszforhoz viszonyított aránya a finom frakcióban.

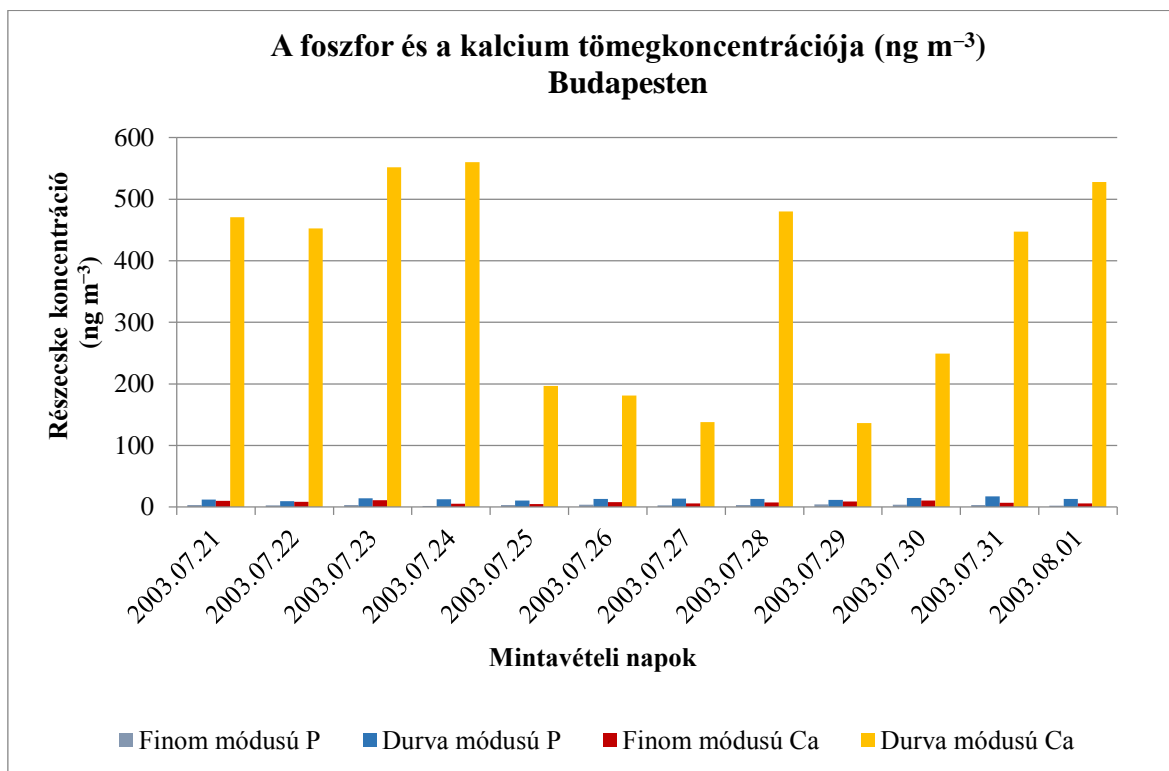
Mintavételi napok	K-pusztá		Budapest	
	Finom módusú töbplet-foszfor (ng m^{-3})	Töbplet-foszfor aránya a finom módusú összes foszforhoz (%)	Finom módusú töbplet-foszfor (ng m^{-3})	Töbplet-foszfor aránya a finom módusú összes foszforhoz (%)
2003.07.21.	14,9 – 16,0	91,3 – 98,1	1,41 – 2,81	43,9 – 87,4
2003.07.22.	14,1 – 14,7	94,6 – 98,8	0,86 – 2,20	33,1 – 85,0
2003.07.23.	16,6 – 17,8	91,8 – 98,2	1,15 – 2,68	36,8 – 85,8
2003.07.24.	23,6 – 23,8	98,8 – 99,7	0,42 – 1,40	24,9 – 83,1
2003.07.25.	22,0 – 22,9	95,3 – 98,9	2,65 – 2,95	87,2 – 97,1
2003.07.26.	13,8 – 14,1	96,9 – 99,3	2,64 – 3,32	74,9 – 94,3
2003.07.27.	14,7 – 15,0	97,0 – 99,3	1,71 – 2,58	60,6 – 91,1
2003.07.28.	14,5 – 14,8	97,6 – 99,5	2,39 – 2,91	78,1 – 95,1
2003.07.29.	10,7 – 10,8	98,8 – 99,7	3,92 – 4,23	90,7 – 97,9
2003.07.30.	2,3 – 02,6	85,5 – 96,7	2,88 – 3,40	81,3 – 85,8
2003.07.31.	0,7 – 01,3	48,1 – 88,3	2,11 – 3,04	63,7 – 91,8
2003.08.01.	0,8 – 02,4	28,8 – 84,0	0,95 – 1,90	43,9 – 87,4
2003.08.02.	2,8 – 03,5	76,8 – 94,8	–	–
2003.08.03.	4,2 – 05,0	80,2 – 95,5	–	–

A minták elemi koncentrációinak PIXE mérése során a kalcium mennyiségét is megmértem és megvizsgáltam, hogy származhat-e a töbplet foszfor a talaj eredetű részecskékből, mivel a kalcium, ahogy korábban részletesen is bemutatásra került, a legelterjedtebb foszfortartalmú ásvány, az apatit alkotója $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ és a szuperfoszfát műtrágyák egyik fő összetevője is.

a) grafikon



b) grafikon



12. ábra. A foszfor és a kalcium tömegkoncentrációi (ng m⁻³) az egyes mintavételi napokon a két mintavételi helyszínen.

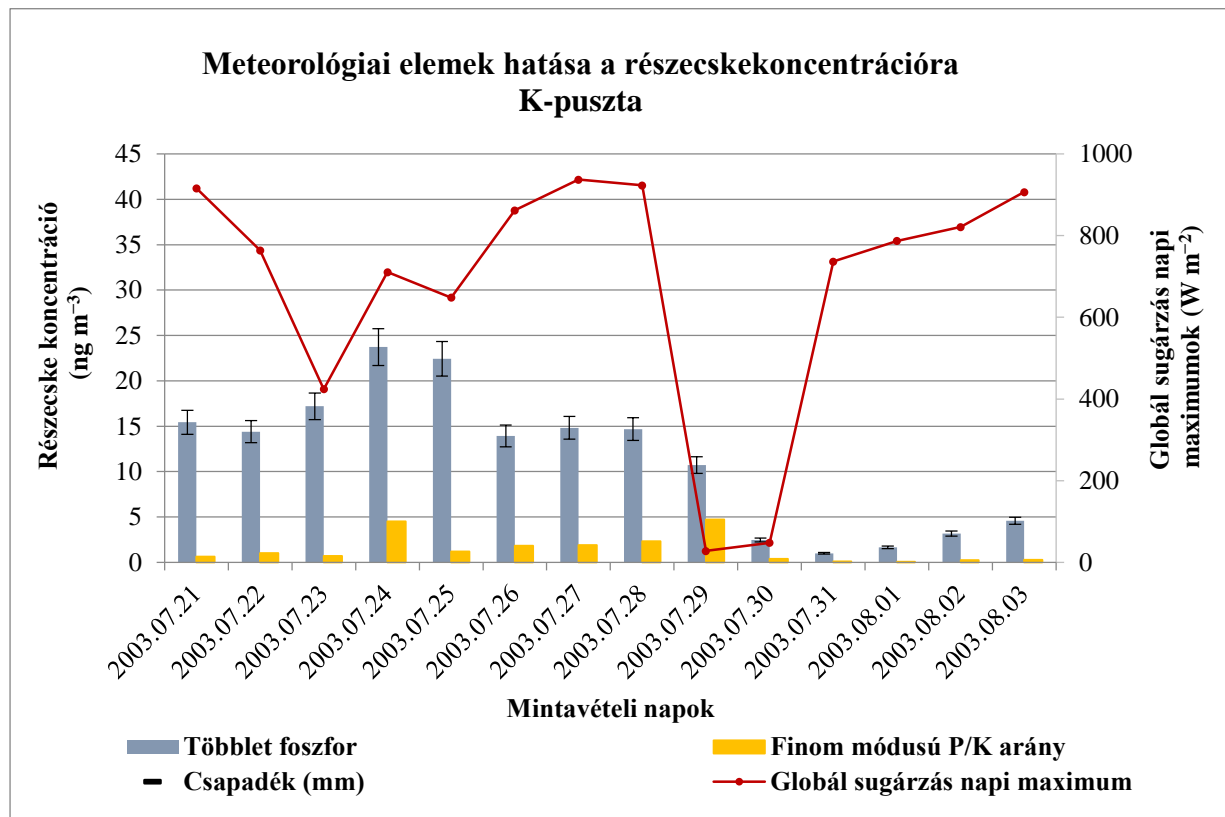
Az eredmények megerősítik azt, ami a méret szerinti eloszlásból is következik, hogy a talajeredetű, illetőleg a műtrágya felhasználásából származó hozzájárulás a foszfor koncentrációjához a finom módus esetében gyakorlatilag elhanyagolható. Ezek alapján arra lehet következtetni, hogy a „többlet foszfor” a finom tartományban döntően másodlagos eredetű, és egyetlen lehetséges mechanizmusként gáznemű foszfin fotooxidációval és a hipotézis szerinti gáz-részecske átalakulással válik a finom aeroszol részecskék alkotójává.

5.1.2. A meteorológiai események hatása a részecskeképződésre

A vizsgálat további részében összevettem a mért foszfor koncentrációkat a mérés idején megfigyelt meteorológiai eseményekkel, melyek jól tükrözik a légköri részecskék keletkezési és nyelő folyamatait. 2003. július 21–28. közötti periódusban K-pusztán a másodlagos foszfortartalmú részecskék koncentrációja a szubmikron tartományban viszonylag magas volt ($14,2\text{--}23,9 \text{ ng m}^{-3}$) köszönhetően a magas légnyomású rendszernek, ami akkor uralkodott a Kárpát-medence felett, magas hőmérsékletet (napi maximum értékek $24,3\text{--}35,9 \text{ }^\circ\text{C}$) és intenzív globálsugárzást (napi maximum értékek $28\text{--}937 \text{ W m}^{-2}$) eredményezve. Ez a folyamat kedvezően hatott a fotokémiai szmog képződésének, így a légköri szennyezőanyagok koncentrációja magas volt, kismértékű fluktuációval. Ebben az időszakban a keletkező foszfortartalmú másodlagos aeroszol részecskék aránya folyamatosan emelkedett a kálium mennyiségéhez képest, ami további bizonyítékot ad keletkezésének másodlagos jellegére.

Július 29-én kora reggel, rövid időn belül nagy mennyiségű (18 mm) csapadék hullott le, majd a délelőtt folyamán további 20 mm, ami azt jelentette, hogy a foszfortartalmú részecskék koncentrációja a korábbi értékekhez viszonyítva hirtelen egyötödére csökkent (30-án $2,7 \text{ ng m}^{-3}$, 31-én $1,5 \text{ ng m}^{-3}$), azaz kimosódtak a légkörből és a globálsugárzás is drasztikusan lecsökkent (29-én max. 28 W m^{-2} , 30-án max. 48 W m^{-2}) a többi naphoz képest (maximum értékek átlaga 786 W m^{-2}). A következő napokban a globálsugárzás újra emelkedni kezdett az intenzív napsugárzásnak és az ezzel együtt járó fotokémiai folyamatoknak köszönhetően (7.31-én max. 737 W m^{-2} , 8.01-én max. 787 W m^{-2}), így a finom módusú részecskék koncentrációja is elkezdett nőni (08.01-én $2,9 \text{ ng m}^{-3}$, 08.02-án $3,7 \text{ ng m}^{-3}$, 08.03-án pedig már $5,2 \text{ ng m}^{-3}$). Annak ellenére, hogy a foszfor mennyisége július 29-én drámaian lecsökkent, a biomassa égetésből származó hányad megnőtt 11 %-ra, ami a következő napokon csökkenni kezdett a fotokémiai szmog képződésével párhuzamosan (13. ábra). Ez a jelenség a P/K arányának először megfigyelt folyamatos növekedésében, majd

hirtelen csökkenésében is nyomon követhető, ami szintén a „többször-foszfor” másodlagos eredetére utal.



13. ábra. A meteorológiai elemek [csapadék (mm), globálsugárzás napi maximum értékei (W m^{-2})] hatása a mért finom módusú foszfor koncentrációkra (ng m^{-3}), valamint a finom módusú P/K arány alakulása a vizsgált időszakban.

5.2. A RESZUSZPENDÁLT VÁROSI PM_{1-10} AEROSZOL ÜRÜLEKTARTALMA

5.2.1. Az ürülék foszfor/epesav arányának meghatározása irodalmi adatok alapján

A városok utcáira kerülő ürülékek forrásai elsősorban a kutya, macska, patkány és egyéb kisemlős, a madarak illetve az ember ürüléke lehet. Számos tanulmány foglalkozik az állatok és az ember ürülékének vizsgálatával egyrészt a különböző élettani folyamatok megértése, másrészt a környezetbe kerülő ürülékek szennyező hatásainak, és egészségügyi kockázatainak tanulmányozása érdekében. Az emberi ürülék biztonságos ártalmatlanítása különösen fontos kihívás az emberiség számára, mivel elsősorban az alacsony jövedelmű országokban komoly környezeti problémákat okoznak a nem megfelelően elhelyezett és

ártalmatlanított szennyvizek. Tehát az emberi ürülékkel kapcsolatos széleskörű ismeretek esszenciálisak a környezetszennyezési terhek megoldása szempontjából.

Az emberi ürülék összetételével foglalkozó tanulmányok között több esetben is megmérték annak foszfortartalmát, ami átlagosan $4,82 \text{ mg g}^{-1}$ ($1,77\text{--}9,86 \text{ mg g}^{-1}$) (Rose, 2015; Kirchmann and Pettersson, 1995) értéknek adódott, az epesav tartalma pedig átlagosan $4,17 \text{ mg g}^{-1}$ ($1,017\text{--}9,6 \text{ mg g}^{-1}$) (Franco et al., 2018; Subbiach, 1973; Charach et al., 2010; Batta et al., 2002; Bandaru, 1981).

Számos állat esetében is elvégezték az ürülék komponenseinek minőségi és mennyiségi meghatározását is. Macskák ürülékének foszfortartalma több tanulmányban meghatározott értékek alapján átlagosan $2,31 \text{ mg g}^{-1}$ Kienzle (1998), Dabritz (2006), epesav tartalma Anantharaman-Barr (1994) vizsgálatai alapján a konzerv tápon tartott egyedek esetében $172 \pm 14,1$; $183 \pm 22,5 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ testsúly nap}^{-1}$, illetve száraz tápon tartott egyedek esetében $61 \pm 12,3 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ testsúly nap}^{-1}$. Kutyák ürülékének foszfortartalma Gross (1927) és Kienzle (2006) tanulmányában szereplő eredmények alapján átlag $2,16 \text{ mg g}^{-1}$ értéknek adódott. Herstad (2018) vizsgálatai szerint a kutyák ürülékének epesav tartalma átlagosan $0,32 \text{ mg g}^{-1}$. Patkányok ürülékének foszfortartalma (Tani, 2007; Yeh, 1989; Armbrrecht, 1981) átlagosan $5,65 \text{ mg g}^{-1}$, epesav tartalma $1,43 \text{ mg g}^{-1}$ (Uchida, 1978; Cavigelli, 2005). Barnett (1994) farmon nevelt állatokat tanulmányozott és meghatározta madarak és marhák ürülékének foszfortartalmát, ami 18 mg g^{-1} , és $6,7 \text{ mg g}^{-1}$ -nak adódott. Tyagi és munkatársai meghatározták madarak (csirke), valamint növényevő (ló, marha) emlősök ürülékének epesav tartalmát, melyek értéke rendre $6,9 \pm 0,94 \text{ mg g}^{-1}$, és $2,8 \pm 36 \text{ mg g}^{-1}$ lett. Bár az utóbbi két szerző által vizsgált fajok közül a növényevők nem jellemzőek a városok utcáin, mégis az esetükben mért foszfor és epesav koncentrációs értékek is hozzájárulnak a teljesebb foszfor/epesav arány becsléséhez az állati ürülékekben.

Az egyes tanulmányokban meghatározott emberi és különböző állati eredetű ürülékek foszfor és epesav koncentrációinak, valamint azok egymáshoz viszonyított arányainak összefoglalása a 12. táblázatban látható.

12. táblázat. Az emberi és állati eredetű ürülék foszfor és epesav koncentrációi (mg g^{-1}), és azok egymáshoz viszonyított aránya.

Fajok	Foszfor (mg g^{-1})	Epesav (mg g^{-1})	Foszfor/Epesav
Ember	4,82	4,17	1,15
Macska	2,31	4,46	0,51

Kutya	2,16	0,32	6,62
Patkány	5,65	1,43	3,95
Madár	18	6,9	2,6
Növényevők (szarvasmarha, ló)	6,7	2,8	2,39
Átlag			2,87

Ahogy korábban említésre került átlagosan $1\text{--}2\text{ mg g}^{-1}$ a reszuszpendált és belélegezhető aeroszol részecske összes foszfor koncentrációja, aminek legnagyobb része a foszfáttartalmú talajalkotók, a műtrágya maradékok, tisztítószeres, növényi és állati maradványok légkörbe kerüléséből ered. A reszuszpendált porban az ürülék eredetű foszfor hozzájárulásának mértékét az ürülék speciális nyomjelző vegyületeinek tekinthető epesavak összes koncentrációjának mérésével becsülhetjük. A táblázat alapján a különböző eredetű ürülékek foszfor/epesav tömegkoncentráció aránya 2,87 (0,51–6,62). Munkám során a reszuszpendált aeroszol részecskékben mért epesav koncentrációkat használtam fel az ürülékek, az összes foszfor, illetve PM_{1-10} tömegkoncentrációjához való hozzájárulásának becsülésére.

5.2.2. Az epesavak és a foszfor koncentrációja a reszuszpendált PM_{1-10} mintákban

A két városban gyűjtött reszuszpendált porminták foszfortartalmának mg g^{-1} -ban, valamint az egyes epesav vegyületek és az összes epesav tartalmának koncentrációját $\mu\text{g g}^{-1}$ -ban a 13. táblázat tartalmazza. A mért foszfortartalmak jól korrelálnak más tanulmányokban szereplő értékekkel (Vega et al., 2001; Ho et al., 2003; Chen et al., 2012; Han et al., 2014; Upadhyay et al., 2015) azaz mennyiségük $\sim 1,5\text{--}2,5\text{ mg g}^{-1}$ reszuszpendált por. A porminták epesav tartalmának minőségi meghatározására 5 jellemző epesav sztenderdet használtam (LCA, DCA, CDCA, HDCA, UDCA), melyek mindegyike megtalálható kisebb-nagyobb mennyiségben a gerinces élőlények ürülékében. Az öt epesavból négyet sikerült kimutatni és mennyiségileg meghatározni valamennyi mintában egyetlen minta kivételével, ahol vélhetően a mintamennyiség nem tette lehetővé az epesavak kimutatását.

13. táblázat. Az epesavak valamint az összes foszfor relatív tömegkoncentrációja az egyes helyszíneken vett reszuszpendált PM₁₋₁₀ mintákban (az epesav tömegkoncentrációja $\mu\text{g g}^{-1}$ a foszforé mg g^{-1} egységben szerepel).

	Helyszín	GPS koordináták	Epesavak				Összes epesav $\mu\text{g g}^{-1}$	Összes foszfor mg g^{-1}
			LCA	DCA	CDCA	HDCA		
Budapest	Menyecske utca	47° 27' 42.9"	1,34	2,67	0,97	2,34	7,32	1,6
		N / 19° 0' 54.6" E						
	Feneketlen tó	47° 28' 35.2"	1,07	3,56	<LOQ	2,37	7,01	1,7
		N / 19° 2' 29.4" E						
	Fiumei út	47° 29' 41"	1,44	4,33	0,9	1,88	8,54	2,1
		N / 19° 5' 7.1" E						
Csepel	47° 24' 25.7"	4,45	6,23	1,01	3,09	14,78	1,7	
	N / 19° 5' 26.6" E							
Kőrakás park	47° 32' 36"	1,57	5,54	1,13	3,21	11,45	2,5	
Veszprém	Kassák Lajos utca	47° 31' 25.8"	2,25	7,68	1,58	3,53	15,04	2,1
		N / 19° 4' 1.7" E						
	Pannon Egyetem utca	47° 5' 9.8" N / 17° 54' 31.4" E	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,9
Stadion utca	47° 4' 56.4"	0,73	2,8	1,33	2,7	7,57	2,1	
		29.8" E						
	Átlag		1,84	4,69	1,15	2,73	10,2	2
	RSD		1,24	1,87	0,26	0,58	3,5	0,3

A reszuszpendált pormintákban a legnagyobb koncentrációban a DCA volt (átlag $4,69 \mu\text{g g}^{-1}$), ami nem meglepő eredmény, hiszen az emberi ürülék jellemző szennyeződése a városok utcáinak, valamint nagy számban fordulnak elő kutyák, macskák, egerek és madarak is, melyek ürülékében megtalálható a DCA (Abell et al., 1956; Doyle et al., 2016; Tyagi et al., 2007b; Elhmmali, 1998). A másik jellemző epesav a HDCA volt (átlag $2,73 \mu\text{g g}^{-1}$), ami pedig a patkányok ürülékéhez köthető (Elhmmali, 1998). Az LCA (átlag $1,84 \mu\text{g g}^{-1}$) szintén megtalálható a kutyák és az ember ürülékében is (Blake et al., 2019), így a mintákból történő kimutatása szintén várható volt. Jelentősebb mennyiségű CDCA kizárólag a madarak ürülékében mutatható ki, tehát a reszuszpendált PM₁₋₁₀ pormintákban mérhető CDCA (átlag

1,15 $\mu\text{g g}^{-1}$) a madarak (azaz elsősorban a galambok, feketeigók, varjak és verebek) ürülékének erőteljes jelenlétére utal (Tyagi et al., 2007b). Az LCA, CDCA és a HDCA tömeg koncentrációja 0,7–4,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ között mozgott. A koncentrációértékek bizonytalansága 20–25 % közötti valamennyi epesav esetében. Az epesavak jelenléte és a relatíve magas összes foszfor koncentráció egyértelműen igazolják az ürülék jelenlétét a reszuszpendált PM_{10} -ben, így a városi porban.

5.2.3. Az állati eredetű ürülékek hozzájárulása a városi PM_{1-10} aeroszol részecskék tömegéhez

A reszuszpendált részecskékben kimutatott epesavak jelenléte egyértelműen bizonyítja, hogy az ürülékek megtalálhatóak a felvert aeroszol részecske belélegezhető frakciójában is. Az emberi és az állati ürülékek tömeghozzájárulásának mértékét a városokban a reszuszpendált részecskék belélegezhető frakciójához a fentiekben részletezett foszfor/epesav koncentrációarány figyelembevételével becsültem. Az eredményeket a 14. táblázat tartalmazza.

14. táblázat. A reszuszpendált PM_{1-10} ürülék eredetű foszfortartalma (mg g^{-1}) és aránya a teljes foszfortartalomhoz viszonyítva.

Minták	Reszuszpendált PM_{1-10}		
	Ürülék eredetű foszfor (mg g^{-1})	Összes foszfor (mg g^{-1})	Az ürülék eredetű foszfor aránya az összes foszforhoz (%)
1	0,02	1,6	1,33
2	0,02	1,7	1,20
3	0,02	2,1	1,18
4	0,04	1,7	2,53
5	0,03	2,5	1,33
6	0,04	2,1	2,08
7	<LOD	1,9	<LOD
8	0,02	2,1	1,05
Átlag	0,03	1,96	1,53
SD	0,01	0,29	0,55

A fenti számításokat kiegészítve meghatároztam, hogy a különböző eredetű ürülékek tömege milyen mértékben járul hozzá a reszuszpendált PM_{1-10} -hez. Az egyes tanulmányok alapján azt találtam, hogy az ürülékben lévő epesavak az ürülék tömegének átlag 0,5%-át képviselik (Bandaru et al., 1981; Batta et al., 2002; Charach et al., 2010; Franco, et al., 2018; Subbiah, 1973; Blake et al., 2019). Ezek alapján a reszuszpendált porban mért epesav koncentrációkból kiindulva a száraz ürülék becsült hozzájárulása a reszuszpendált aeroszolhoz átlag: 0,2 tömeg%. Ezen eredmények tükrében tehát az valószínűsíthető, hogy az állati ürülékek, kikerülésük után a burkolt és burkolatlan utak felszínén felhalmozódnak, kiszáradnak, majd aprózódnak és az erőteljes szél, valamint a mozgó járművek által keltett turbulencia hatására a levegőbe kerülnek. Így a száraz ürülék relatíve jelentős mennyisége tovább növeli a reszuszpendált aeroszol részecskék belélegezhető frakciójának (PM_{1-10}) korábban már ismert egészségügyi kockázatait.

Az eredmények egyértelműen bizonyítják az ürülék jelenlétét a reszuszpendált városi por belélegezhető frakciójában és a jelentékeny mennyiségük okán potenciális egészségügyi és epidemiológiai következményeket valószínűsítene, amelyek további vizsgálatokat igényelnek.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatomban a légköri aeroszol részecskék foszfortartalmú komponenseinek két különböző forrását tanulmányoztam. Az első esetben egy spekulatív úton felállított hipotézis alapján igazoltam nemzetközileg elsőként a másodlagos eredtű foszfor légköri jelenlétét a finom tartományban. A finom módusú részecskék összes foszfor koncentrációja mindkét vizsgálati helyszínen jóval nagyobb volt, mint ami az ismert forrásból, a biomassza égetéséből származhat. A származtatott többlet foszfor talajeredetét a kalcium mérések eredményei alapján kizártam, a fotokémiai eredetet a mintavételi időszak mért fotokémiai jellemzők segítségével bizonyítottam. Feltételeztem, hogy a másodlagos alkotóként jelenlevő foszfor a gáznemű foszfin fotooxidációt követő gáz-részecske átalakulásával jön létre, mely folyamatot a foszfin légköri előfordulását bizonyító tanulmányok sem vettek figyelembe a foszfor biogeokémiai körforgásának leírása során. Az általam bizonyított jelenség a foszfor biogeokémiai ciklusának kicsi, ugyanakkor nem elhanyagolható részét képezi (néhány %-os nagyságrendig), aminek a finom módusba eső aeroszol részecskék hatékony légköri transzportja révén a foszfor-limitált, a foszfin forrásaitól távoli ökoszisztémákban lényegesen fontosabb szerepe lehet. Természetesen a kutatás rövid vizsgálati periódusa nem engedi a globális szintű következtetések levonását, de mindenképpen felhívja a figyelmet egy potenciális foszfortartalmú légköri aeroszol forrásra, amivel számolni kell a foszfor biogeokémiai ciklusának leírásánál és az ökológiai rendszerek modellezésénél.

További kutatásaim során a foszfortartalmú aeroszol részecskék egy másik igen jelentős forrását tanulmányoztam, a városokban a PM_{10} koncentrációjához bizonyítottan jelentős mértékben hozzájáruló reszuszpenziót, azaz a szél vagy a mozgó járművek által keltett turbulencia hatására ismeretlen, a légkörbe kerülő korábban kiülepedett különböző forrásokból származó részecskék felszabadulását. Speciálisan erre a célra korábban kifejlesztett mobil mintavevő egység segítségével reszuszpendált és méret szerint leválasztott aeroszol részecske mintákat gyűjtöttem két városban különböző mintavételi helyszíneken, amelyekből meghatároztam az összes foszfor és a gerinces állatok ürülékének speciális nyomjelzőjének tekintett epesavak koncentrációját. A vizsgált epesav vegyületek reszuszpendált aeroszol részecskékben történő kimutatása révén nemzetközileg elsőként bizonyítottam, hogy a kiszáradt ürülékek felporzása során belélegezhető méretű részecskék is keletkezhetnek. A reszuszpendált részecskék PM_{1-10} méretfrakciójában a vizsgált epesavak összes koncentrációja 7–15 $\mu\text{g g}^{-1}$ (átlag: 10,2 $\mu\text{g g}^{-1}$) adódott, mely értékek alapján közvetett módon – az ürülékekre vonatkozóan a szakirodalomban más célból elvégzett

kémiai mérések eredményeinek a felhasználásával – megbecsültem az állati ürülék hozzájárulásának mértékét a reszuszpendálható és belélegezhető városi aeroszol részecskék (PM_{10}) tömegkoncentrációjához, illetőleg összes foszfor koncentrációjához.

Vizsgálataimat összefoglalva elmondható, hogy a foszfor, mint elem előfordulása aeroszol részecskékben korábban kevés figyelmet kapott úgy a levegőkémiai kutatásokban, mint a foszfor biogeokémiai körforgásának tanulmányozása során. Ez bizonyos mértékig érthető, hiszen a foszfornak más makroelemekhez képest jelentős légköri előfordulása nincs, vegyületei a légkör összetételét és hatásait meghatározó folyamatokban (pl. üvegházhatás, fotooxidációs reakciók) semmilyen szabályozó szerepet nem töltenek be. Ennek ellenére rendkívül fontosnak tartom, hogy az emberiség jövője szempontjából a talán legkritikusabb elem légköri előfordulása, forrásai és légköri sorsa minden részletében tisztázott legyen. Ahhoz, hogy pontosan megértsük a vele kapcsolatos természeti jelenségeket és várható eseményeket, szükség van a globális léptékű folyamatok légköri ágának jobb megértésére is. A foszfortartalmú másodlagos eredetű aeroszol részecskék – amelyekben ráadásul a foszfor a növények által felvehető vegyületek formájában van jelen – keletkezésének bizonyítása lehetőséget ad arra, hogy megértsük például a foszforban szegény távoli ökoszisztémák biológiai produktiójának összefüggéseit, potenciális anomáliáit. Ezen kívül segítségünkre lehet bizonyos eddig ismeretlen produktivitási események magyarázatára.

Az állati eredetű ürülékek jelenlétének a városi reszuszpendálható aeroszol részecske belélegezhető frakciójából (PM_{10}) szennyezettséghez kapcsolódó közegészségügyi és járványügyi kutatások területén, és akár a döntéshozók figyelmét is felkeltheti.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A gázfázisú foszfin igazolt légköri jelenlétére és fotokémiai reakciómechanizmusára alapozva hipotézist állítottam fel a képződő foszforvegyületek további sorsára, a másodlagos légköri aeroszol lehetséges képződésére vonatkozóan. Hipotézisemet a reakciótermékek fiziko-kémiai tulajdonságaira és a gázfázisú SO_2 és NO_x jól ismert gáz-részecske átalakulásának analógiájára alapoztam. Ezek alapján megállapítottam, hogy a foszfinból keletkező gáz-halmazállapotú foszforsav a kénsavhoz hasonlóan részecskék felületén, vagy részecskékbe oldódva másodlagos úton $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_{4(\text{sz})}$ részecskévé alakul, majd ilyen formában kerül ki a légkörből. Ezen másodlagos részecskék jelenlétét sikerült igazolnom légköri foszfortartalmú aeroszol részecskék finom tartományú forrásainak vizsgálatával és mennyiségi meghatározásával.
2. Különböző helyszíneken méret szerint gyűjtött légköri aeroszol minták kémiai elemzésével meghatároztam a finom tartományban mért összes foszfor és a foszfortartalmú részecskék kibocsátása szempontjából releváns forrásokra jellemző nyomjelző (marker) elemek koncentrációját. A tengeri só aeroszol részecskék tanulmányozásánál széles körben használt „többlet szulfát koncentráció” analógiájára bevezettem a „többlet foszfát koncentráció” fogalmát és döntően másodlagos eredetét közvetett módon, de nemzetközileg elsőként kísérletileg is bizonyítottam. A másodlagos eredetű „többlet foszfát” mennyisége K-pusztán esetében $0,7\text{--}24 \text{ ng m}^{-3}$, Budapesten $0,4\text{--}4,2 \text{ ng m}^{-3}$ lett.
3. Nemzetközileg elsőként bizonyítottam kísérletileg állati eredetű ürülék jelenlétét városi környezetben reszuszpendálódó por belélegezhető (PM_{10}) frakciójában. Kísérleteimet az ürülékek speciális nyomjelző vegyületeinek, az epesavak kimutatására és koncentrációjuk meghatározására alapoztam. Ezek alapján megállapítottam, hogy az ürülék eredetű foszfortartalom aránya az összes foszforhoz viszonyítva átlagosan 1,5%.
4. A szakirodalomban más célú vizsgálatok során leírt foszfor/epesav illetőleg foszfor/száraz ürülék tömeg arányok felhasználásával megállapítottam, hogy a száraz ürülékből származó részecskék hozzájárulása városi környezetben a reszuszpendálódó por belélegezhető

(PM₁₀) frakciójához jellemzően $0,2 \pm 0,1$ m/m%, ami komoly és eddig figyelembe nem vett közegészségügyi és járványügyi kockázatokat vet fel.

THESIS POINTS

1. Based on the atmospheric occurrence and photochemical reactivity of gaseous phosphine I hypothesized a fate of the derived phosphorous compounds; the possible formation of secondary atmospheric aerosol. I based my hypothesis on the physico-chemical properties of derivative compounds, and on the analogy of the reformation of the well-known SO₂ and NO_x gaseous particles. On this basis, I found that the phosphine derived gaseous orthophosphoric acid similarly to sulphuric acid forms (NH₄)₃PO_{4(sZ)} particles adsorbed on particle surfaces or absorbed in particles, and subsequently leaves the atmosphere in this form. I verified the occurrence of such particles through the analysis and quantification of the sources of fine fraction of atmospheric phosphorous aerosol.
2. I determined the concentration of characteristic markers of relevant sources of total phosphorous and phosphorous particles of the fine fraction of atmospheric aerosol by chemical analysis of samples originating from different sample sites and size fractions. Based on the analogy of “surplus sulphate concentration” used widely in sea-salt aerosol analysis I introduced the “surplus phosphorous concentration” concept, and indirectly proved its secondary origin, and first time in the literature I also proved it experimentally. The amount of secondary “surplus phosphate” proved to be 0.7-24 ng m⁻³, and 0.4-4.2 ng m⁻³ in K-pusztá and Budapest, respectively.
3. For the first time in the literature, I proved experimentally the presence of animal derived excrement in the breathable fine fraction (PM₁₀) of resuspended urban aerosol. I based my experiments on the detection and quantification of bile acids, the specific marker compounds of excrements. According to this, I found the mean proportion of excrement derived phosphorous to be 1.5 % of the total phosphorous.
4. Based on the phosphorous/bile acid and phosphorous/dried excrement proportions described in the literature I found contribution of particles derived from dried excrement to the breathable fraction of urban aerosol (PM₁₀) to be 0.2 ± 0.1 m/m%, which raises significant and so far overlooked public health and epidemiologic issues.

IRODALOMJEGYZÉK

- Abell, L. L., Mosbach, E. H., Kendall, F. E. (1956) Cholesterol metabolism in the dog. *Journal of Biological Chemistry* **220**, 527–536.
- Alves, C., Gonçalves, C., Fernandes, A. P., Tarelho, L., Pio, C. (2011) Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types. *Atmospheric Research* **101**, 692–700.
- Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I. K., Kupiainen-Määttä, O., Praplan, A. P., ... Breitenlechner, M. (2013) Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere. *Nature* **502(7471)**, 359–363.
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T. (2009) Spatial and chemical patterns of PM₁₀ in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, **43(9)**, 1650–1659.
- Anantharaman-Barr, G., Ballèvre, O., Gicquello, P., Bracco-Hammer, I., Vuichoud, J., Montigon, F., Fern, E. (1994) Fecal bile acid excretion and taurine status in cats fed canned and dry diets. *The Journal of Nutrition* **124**, 2546S–2551S.
- Anderson, J. J. B., Klemmer, P. J., Watt-Sell, M. L., Garner, S. C., Calvo, M. S. (2006) Chapter 30. Phosphorus. In *Present knowledge of nutrition*, 9th edition, Edited by Bowman, B., Russell, R. M., ILSI Press, Washington DC, 383–399.
- Andraea, M. O. (1983) Soot carbon and excess fine potassium: long-range transport of combustion-derived aerosols. *Science* **220**, 1148–1151.
- Apeageyi, E., Bank, M. S., Spengler, J. D. (2011) Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. *Atmospheric Environment* **45**, 2310–2323.
- Armbrecht, H. J., Gross, C. J., Zenser, T. V. (1981) Effect of dietary calcium and phosphorus restriction on calcium and phosphorus balance in young and old rats. *Archives of Biochemistry and Biophysics* **210(1)**, 179–185.
- Avila, A., Alarcón, M., Queralt, I. (1998) The chemical composition of dust transported in red rains: Its contribution to the biogeochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* **32(2)**, 179–191.
- Bains, W., Petkowski, J.J., Seager, S. (2017) Toward a list of molecules as potential biosignature gases for the search for life on exoplanets: thermodynamic profiling potential false positives. In: *Astrobiology Science Conference (AbSciCon)*, Mesa,

Arizona.

- Bains, W., Petkowski, J.J., Sousa-Silva, C., Seager, S. (2019a) New environmental model for thermodynamic ecology of biological phosphine production. *Science of The Total Environment* **658**, 521–536.
- Bains, W., Petkowski, J.J., Sousa-Silva, C., Seager, S. (2019b) Trivalent phosphorus and phosphines as components of biochemistry in anoxic environments. *Astrobiology* **19**, 885–902.
- Baker, A. R., Jickells, T. D., Witt, M., Linge, K. L. (2006) Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* **98(1)**, 43–58.
- Bandaru, S. R. (1981) Diet and excretion of bile acids. *Cancer Research* **41(9)**, 3766–3768.
- Barnett, G. M. (1994) Phosphorus forms in animal manure. *Bioresource Technology* **49**, 139–147.
- Barrenscheen, H. K., Beckh-Widmanstetter, H. A. (1923) Über bakterielle reduction organisch gebundener phosphorsäure. *Biochemische Zeitschrift* **140**, 279–283.
- Batta, A. K., Salen, G., Batta, P., Stephen Tint, G., Alberts, D. S., Earnest, D. L. (2002) Simultaneous quantitation of fatty acids, sterols and bile acids in human stool by capillary gas–liquid chromatography. *Journal of Chromatography B* **775(2)**, 153–161.
- Beck, J., Müller, R., Brandenstein, J., Matscheko, B., Matschke, J., Unterberger, S., Hein, K. R. G. (2005) The behaviour of phosphorus in flue gases from coal and secondary fuel co-combustion. *Fuel* **84**, 1911–1919.
- Beusen, A. H. W., Dekkers, A. L. M., Bouwman, A. F., Ludwig, W., Harrison, J. (2005) Estimation of global river transport of sediments and associated particulate C, N, and P. *Global Biogeochemical Cycles* **19(4)**, GB4S05.
- Birk, J. J., Dippold, M., Wiesenberg, L. B., Glaser, B. (2012) Combined quantification of faecal sterols, stanols, stanones and bile acids in soils and terrestrial sediments by gas-chromatography – mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1242** 1–10.
- Blake, A. B., Guard, B. C., Honneffer, J. B., Lidbury, J. A., Steiner, J. M., Suchodolski, J. S. (2019) Altered microbiota, fecal lactate, and fecal bile acids in dogs with gastrointestinal disease. *PLoS ONE* **14(10)**, e0224454.
- Borbély-Kiss, I., Koltay, E., László, S., Szabó, Gy., Zolnai, L. (1985) Experimental and theoretical calibration of a PIXE setup for K and L X-rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **12**, 496–504.
- Bozó, L., Mészáros, E., Molnár, Á. (2006) Levegőkörnyezet. *Akadémiai Kiadó*, Budapest.

- Bull, I. D., Lockheart, M. J., Elhmmali, M. M., Roberts, D. J., Evershed, R. P. (2002) The origin of faeces by means of biomarker detection. *Environment International* **27(8)**, 647–654.
- Cabelli, V. J. (1983) Microbial indicator systems for assessing water quality. *Antonie van Leeuwenhoek* **48(6)** 613–618.
- Campbell, C. J. (1997): Better understanding urged for rapidly depleting reserves. *Oil & Gas Journal*, **95**. 14. sz. 51–54.
- Campbell, J. L., Boyd, N. I., Grassi, N., Bonnick, P., Maxwell, J. A. (2010) The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **268(20)**, 3356–3363.
- Cavigelli, S. A., Monfort, S. L., Whitney, T. K., Mechref, Y. S., Novotny, M., McClintock, M. K. (2005) Frequent serial fecal corticoid measures from rats reflect circadian and ovarian corticosterone rhythms. *Journal of Endocrinology* **184(1)**, 153–163.
- Chaler, R., Simoneit, B. R. ., Grimalt, J. (2001) Bile acids and sterols in urban sewage treatment plants. *Journal of Chromatography A* **927(1-2)**, 155–160.
- Charach, G., Grosskopf, I., Rabinovich, A., Shochat, M., Weintraub, M., Rabinovich, P. (2010) The association of bile acid excretion and atherosclerotic coronary artery disease. *Therapeutic Advances in Gastroenterology* **4(2)**, 95–101.
- Charlson, R. J., Anderson, T. L., McDuff, R. E. (1992) The Sulfur cycle. In: Global biogeochemical cycles, *Academic Press Limited*, London, 285–300.
- Chen, J., Wang, W., Liu, H. Ren, L. (2012) Determination of road dust loadings and chemical characteristics using resuspension. *Environmental Monitoring and Assessment* **184(3)**, 1693–1709.
- Cordell, D., Drangert, J.-O., White, S. (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* **19(2)**, 292–305.
- Dabritz, H. A., Atwill, E. R., Gardner, I. A., Miller, M. A., Conrad, P. A. (2006) Outdoor fecal deposition by free-roaming cats and attitudes of cat owners and nonowners toward stray pets, wildlife, and water pollution. *Journal of the American Veterinary Medical Association* **229(1)**, 74–81.
- De Boer, M. A., Wolzak, L., Sloopweg, J. C. (2018) Phosphorus: Reserves, Production, and Applications. *Phosphorus Recovery and Recycling*, 75–100.
- Deevey E. S. Jr. (1973) Sulfur, nitrogen, and carbon in the biosphere. In *Carbon and the Biosphere* (Edited by Woodwell, G. M. and Peacan, E. V.). *USAEC*, Washington, D.C., 182–190.

- Dévai, I., Delföldy, L., Wittner, I., Plósz, S. (1988) Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere. *Nature* **333(6171)**, 343–345.
- Dévai, I., DeLaune, R. D. (1995) Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils. *Organic Geochemistry* **23(3)**, 277–279.
- Dévai, I., DeLaune, R. D., Dévai, G., Patrick, Jr., W. H., Czegeny, I. (1999) Phosphine Production Potential of Various Wastewater and Sewage Sludge Sources. *Analytical Letters* **32(7)**, 1447–1457.
- Dignon, J., Hameed, S. (1989) Global emissions of Nitrogen and Sulfur Oxides from 1860 to 1980. *JAPCA* **39(2)**, 180–186.
- Dlugokencky, E., Tans, P. (2019) Trends in atmospheric carbon dioxide. *National Oceanic & Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory (NOAA/ESRL)*, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>.
- Doyle, W. I., Dinser, J. A., Cansler, H. L., Zhang, X., Dinh, D. D., Browder, N. S., Riddington, I. M., Meeks, J. P. (2016) Faecal bile acids are natural ligands of the mouse accessory olfactory system. *Nature Communications* **7**, 11936.
- Dutka, B. J., Chau, A. S. Y., Coburn, J. (1974) Relationship between bacterial indicators of water pollution and fecal sterols. *Water Research* **8(12)**, 1047–1055.
- Echalar, F., Gaudichet, A. (1995) Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes. *Geophysical Research Letters* **22(22)**, 3039–3042.
- Eismann, F., Glindemann, D., Bergmann, A., Kusch, P. (1997a) Soils as source and sink of phosphine. *Chemosphere* **35(3)**, 523–533.
- Eismann, F., Glindemann, D., Bergmann, A., Kusch, P. (1997b) Balancing phosphine in manure fermentation. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* **32(6)**, 955–968.
- Eismann, F., Glindemann, D., Bergmann, A., Kusch, P. (1997c) Effect of free phosphine on anaerobic digestion. *Water Research* **31(11)**, 2771–2774.
- Elhmmali, M. M. (1998) Complementary use of bile acids and sterols as sewage pollution indicators. *PhD dissertation*. University of Bristol, UK.
- Elhmmali, M. M., Roberts, D. J., Evershed, R. P. (2000) Combined analysis of bile acids and sterols/stanols from riverine particulates to assess sewage discharges and other fecal sources. *Environmental Science and Technology* **34(1)**, 39–46.
- Emsley, J. (2000) The Shocking History of Phosphorus: A Biography of the Devil's Element. *Pan Macmillan Limited*, London.

- ECHA (European Chemicals Agency) <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15531/4/7>
- Európai Bizottság (2014) Az EU számára kritikus fontosságú nyersanyagok jegyzékének felülvizsgálatáról és a nyersanyag-politikai kezdeményezés végrehajtásáról, 2014.5.26
- Európai Bizottság (2017) A Bizottság közleménye az Európai Parlamentnek, a Tanácsnak, az Európai Gazdasági és Szociális Bizottságnak és a Régiók Bizottságának az EU számára kritikus fontosságú nyersanyagok 2017. évi listájáról. *Brüsszel*, 2017.9.13. COM(2017) 490 final.
- Európai Bizottság (2020) A Bizottság közleménye az Európai Parlamentnek, a Tanácsnak, az Európai Gazdasági és Szociális Bizottságnak és a Régiók Bizottságának, Reziliencia a kritikus fontosságú nyersanyagok terén: a nagyobb biztonsághoz és fenntarthatósághoz vezető út feltérképezése. *Brüsszel*, 2020.9.03. COM(2020) 474 final.
- Falkowski, P. G., (1998) Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. *Science* **281**, 200–206.
- Feng, Z., Song, X., Yu, Z. (2008a) Distribution characteristics of matrix-bound phosphine along the coast of China and possible environmental controls. *Chemosphere* **73(4)**, 519–525.
- Feng, Z., Song, X., Yu, Z. (2008b) Seasonal and spatial distribution of matrix-bound phosphine and its relationship with the environment in the Changjiang River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin* **56(9)**, 1630–1636.
- Ferek, R. J., Reid, J. S., Hobbs, P. V., Blake, D. R., Liousse, C. (1998) Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **103(D24)**, 32107–32118.
- Filippelli, G. M. (2002). The Global Phosphorus Cycle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48(1)**, 391–425.
- Filippelli, G. M. (2008) The global phosphorus cycle: past, present, and future. *Elements* **4**, 89–95.
- Food and Agriculture Organization (FAO). 2013. Feeding nine billion in 2050. Retrieved 10 May, 2019, from <http://www.fao.org/news/story/en/item/174172/icode/>
- Food and Agriculture Organization (FAO). 2017. *World fertilizer trends and outlook to 2020*. Rome: Food and Agriculture Organization.
- Franco, P., Porru, E., Fiori, J., Gioiello, A., Cerra, B., Roda, G., Caliceti, C., Simoni, P., Roda, A. (2018) Identification and quantification of oxo-bile acids in human faeces

- with liquid chromatography–mass spectrometry: a potent tool for human gut acidic sterolbiome studies. *Journal of Chromatography A*.
- Frank, R., Rippen, G., (1987) Verhalten von Phosphin in der Atmosphäre. *Lebensmitteltechnik*, **7-8**, 409–411.
- Fox, T., Fimeche, C., (2013) Global food: Waste Not, Want Not. *Institution of Mechanical Engineers*, London.
- Föllmi, K. B. (1996) The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews* **40(1-2)**, 55–124.
- Galloway, J. N. (2003) The global Nitrogen cycle. *Treatise on Geochemistry* **8**, 557–583.
- Gassmann, G., Schorn, F. (1993) Phosphine from harbor surface sediments. *Naturwissenschaften* **80**, 78–80.
- Gassmann, G., Glindemann, D. (1993) Phosphane (PH₃) in the Biosphere. *Angewandte Chemie International Edition in English* **32(5)**, 761–763.
- Gassmann, G. (1994) Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere. *Marine Chemistry* **45(3)**, 197–205.
- Geissler, B., Hermann, L., Mew, M., Steiner, G. (2018) Striving Toward a Circular Economy for Phosphorus: The Role of Phosphate Rock Mining. *Minerals* **8(9)**, 395.
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C., Legrand, M. (2007) Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research* **112(D23)**.
- Geng, J., Jin, X., Wang, Q., Niu, X., Wang, X., Edwards, M., Glindemann, D. (2005a) Matrix bound phosphine formation and depletion in eutrophic lake sediment fermentation—simulation of different environmental factors. *Anaerobe* **11(5)**, 273–279.
- Glindemann, D., and Bergmann, A., (1995). Spontaneous emission of phosphane from animal slurry treatment processing. *Zentralblatt Für Hygiene und Umweltmedizin* **198**, 49–56.
- Glindemann, D., Stottmeister, U., and Bergmann, A. (1996a) Free phosphine from the anaerobic biosphere. *Environmental Science and Pollution Research* **3(1)**, 17–19.
- Glindemann, D., Bergmann, A., Stottmeister, U., Gassmann, G. (1996b) Phosphine in the lower terrestrial troposphere. *Naturwissenschaften* **83**, 131–133.
- Glindemann, D., Edwards, M., Kusch, P. (2003) Phosphine gas in the upper troposphere. *Atmospheric Environment* **37(18)**, 2429–2433.
- Godó, Z. (2011) Argo-ökológia. *Mezőgazda Kiadó*, Budapest.

- Gómez, M. B., Gómez, M. M., Palacios, M. A. (2003) ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18(1)**, 80–83.
- Graham, W. F., Duce, R. A. (1979) Atmospheric pathways of the phosphorus cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43(8)**, 1195–1208.
- Graham, B., Guyon, P., Taylor, P. E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M. M., Flagan, R. C., Andreae, M. O. (2003) Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **108(D24)**.
- Grime, G. W., Dawson, M. (1995) Recent developments in data acquisition and processing on the Oxford scanning proton microprobe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **104(1-4)**, 107–113.
- Gross, E. G. (1927) The effect of lactose on calcium-phosphorus balance in dogs. *The American Journal of Physiology* **80(3)**, 661–667.
- Gustafsson, B. E. (1966) Isolated fecal microorganisms capable of 7 alpha-dehydroxylating bile acids. *Journal of Experimental Medicine* **123(2)**, 413–432.
- Gyalog, L., Síkhegyi, F. (2005) Magyarország földtani térképe, M=1:100.000 (FDT100). *Magyar Állami Földtani Intézet kiadványa*, Budapest
- Harrison, R. M., Pio, C. A. (1983) An investigation of the atmospheric $\text{HNO}_3\text{-NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ equilibrium relationship in a cool, humid climate. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* **35(2)**, 155–159.
- Hayakawa, S. (1973) Microbiological transformation of bile acids. *Advances in Lipid Research* **11**, 143–192.
- Han, S. H., Zhuang, Y. H., Liu, J. A., Glindemann, D. (2000) Phosphorus cycling through phosphine in paddy fields. *The Science of the Total Environment* **258(3)**, 195–203.
- Han, L., Zhuang, G., Cheng, S., Wang, Y., Li, J. (2007) Characteristics of re-suspended road dust and its impact on the atmospheric environment in Beijing. *Atmospheric Environment*, **41(35)**, 7485–7499.
- Han, C., Gu, X., Geng, J., Hong, Y., Zhang, R., Wang, X., Gao, S. (2010) Production and emission of phosphine gas from wetland ecosystems. *Journal of Environmental Sciences* **22(9)**, 1309–1311.

- Han, S., Youn, J.-S., Jung, Y.-W. (2011) Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} source profiles for resuspended road dust collected using mobile sampling methodology. *Atmospheric Environment* **45(20)**, 3343–3351.
- Han, J., Han, B., Li, P., Kong, S., Bai, Z., Han, D., Dou, X., Zhao, X. (2014) Chemical characterizations of PM₁₀ profiles for major emission sources in Xining, Northwestern China. *Aerosol and Air Quality Research* **14(3)**, 1017–1027.
- Helmenstine, A. M. (2020) Chemical composition of the human body. *ThoughtCo*, Oct. 29, 2020, [thoughtco.com/chemical-composition-of-the-human-body-603995](https://www.thoughtco.com/chemical-composition-of-the-human-body-603995).
- Herstad, K. M. V., Rønning, H. T., Bakke, A. M., Moe, L., Skancke, E. (2018) Changes in the faecal bile acid profile in dogs fed dry food vs high content of beef: a pilot study. *Acta Veterinaria Scandinavica* **60(1)**.
- Hirano, S., Masuda, N., Oda, H., Imamura, T. (1981) Transformation of Bile Acids by Mixed Microbial Cultures from Human Feces and Bile Acid Transforming Activities of Isolated Bacterial Strains. *Microbiology and Immunology* **25(3)**, 271–282.
- Hmelo, L. R., Van Mooy, B. A. S., Mincer, T. J. (2012) Characterization of bacterial epibionts on the cyanobacterium *Trichodesmium*. *Aquatic Microbial Ecology* **67**, 1–14.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chow, J. C., Watson, J. G. (2003) Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} source profiles for fugitive dust in Hong Kong. *Atmospheric Environment* **37(8)**, 1023–1032.
- https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfuric_acid
- <https://theconversation.com/how-the-great-phosphorus-shortage-could-leave-us-all-hungry-54432>
- <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0577.html>
- <https://www.worldometers.info/world-population/>
- Hou, L. J., Chen, H., Yang, Y., Jiang, J. M., Lin, X., Liu, M. (2009) Occurrence of matrix-bound phosphine in intertidal sediments of the Yangtze Estuary. *Chemosphere* **76(8)**, 1114–1119.
- Hou, L., Liu, M., Ding, P., Zhou, J., Yang, Y., Zhao, D., Zheng, Y. (2011) Influences of sediment dessication on phosphorus transformations in an intertidal marsh: Formation and release of phosphine. *Chemosphere* **83(7)**, 917–924.
- Isobe, K. O., Tarao, M., Zakaria, M. P., Chiem, N. H., Minh, L. Y., Takada, H. (2002) Quantitative application of fecal sterols using Gas Chromatography–Mass

- Spectrometry to investigate fecal pollution in tropical waters: Western Malaysia and Mekong Delta, Vietnam. *Environmental Science & Technology* **36(21)**, 4497–4507.
- Jancsek-Turóczi, B., Hoffer, A., Nyíró-Kósa, I., Gelencsér, A. (2013) Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust. *Journal of Aerosol Science* **65**, 69–76.
- Jassby, A. D., Reuter, J. E., Axler, R. P., Goldman, C. R., Hackley, S. H. (1994) Atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in the annual nutrient load of Lake Tahoe (California-Nevada). *Water Resources Research*, **30(7)**, 2207–2216.
- Jiménez, S., Ballester, J. (2005) Influence of operating conditions and the role of sulfur in the formation of aerosols from biomass combustion. *Combustion and Flame* **140(4)**, 346–358.
- Kaye, J. A., Strobel, D. F. (1983) Enhancement of heavy ozone in the Earth's atmosphere? *Journal of Geophysical Research*, **88(C13)**, 8447.
- Kienzle, E., Thielen, C., Pessinger, C. (1998) Investigations on phosphorus requirements of adult cats. *The Journal of Nutrition* **128(12)**, 2598S–2600S.
- Kienzle, E., Dobenecker, B., Wichert, B., Schuster, S. (2006) Effect of fecal water and dry matter excretion on fecal mineral excretion in dogs studied in a fiber model. *The Journal of Nutrition* **136(7)**, 2001S–2003S.
- Kirchmann, H., Pettersson, S. (1995) Human urine - Chemical composition and fertilizer use efficiency. *Fertilizer Research* **40(2)**, 149–154.
- Krishnamurthy, A., Moore, J. K., Zender, C. S., Luo C. (2007) Effects of atmospheric inorganic nitrogen deposition on ocean biogeochemistry. *Journal of Geophysical Research* **112(G2)**.
- Kulmala, M., Korhonen, P., Napari, I., Karlsson, A., Berresheim, H., O'Dowd, C. D. (2002) Aerosol formation during PARFORCE: Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O. *Journal of Geophysical Research*, **107(D19)**.
- Künzli, N., Kaiser, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak Jr., F., Puybonnieux-Textier, V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J.-C., Sommer, H., (2006) Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet* **356(9232)**, 795–801.
- Leeming R, Ball A, Ashbolt N, Jones G, Nichols P. (1984) Distinguishing between human and animal sources of faecal pollution. *Chemistry in Australia. Water* **61(8)**, 434–435.

- Leeming, R., Ball, A., Ashbolt, N., Nichols, P. (1996) Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research* 30(12), 2893–2900.
- Lewis, W. M., Grant, M. C., Hamilton, S. K. (1985) Evidence that filterable phosphorus is a significant atmospheric link in the phosphorus cycle. *Oikos* 45(3), 428–432.
- Lewis, L. (2008) *Scientists warn of lack of vital phosphorus as biofuels raise demand. The Times Online*, 23rd June, 2008.
- Liley, P. E., Thomson, G. H., Friend, D. G., Daubert, T. E., Buck, E. (1999) Physical and chemical data. *The McGraw–Hill Companies*. pp 374.
- Lin, S., Munsie, J. P., Hwang, S. A., Fitzgerald, E., Cayo, M. R. (2002) Childhood asthma hospitalization and residential exposure to state route traffic. *Environmental Research* 88(2), 73–81.
- Liu, J. A., Zhuang, Y. H., Kusch, P., Eismann, F., and Glindemann, D., (1999). Phosphine in the urban air of Beijing and its possible sources. *Water, Air and Soil Pollution* 116(3/4), 597–604.
- Liu, Y., Villalba, G., Ayres, R. U., Schroder, H. (2008) Global Phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective. *Journal of Industrial Ecology* 12(2), 229–247.
- Loch, J., Nosticzius, Á. (2004) *Agrokémia és növényvédelmi kémia. Mezőgazda Kiadó, Budapest.*
- Maenhaut, W., Malmquist, K. G. (2001) Particle-induced X-ray emission analysis. In *Handbook of X-ray spectrometry*, 2nd edition, Edited by Van Grieken, R. E. Marcel Dekker, Inc., New York, 1016pp.
- Mahowald, N. M., Artaxo, P., Baker, A., Jickells, T., Okin, G., Randerson, J., Townsend, A. (2005a) Impacts of biomass burning emissions and land use change on Amazonian atmospheric phosphorus cycling and deposition. *Global Biogeochemical Cycles* 19(4), GB4030.
- Mahowald, N., Jickells, T. D., Baker, A. R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C. R., Bergametti, G., Bond, T. C., Chen, Y., Cohen, D. D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K. A. Okin, G. S., Siefert, R. L., Tsukuda, S. (2008) Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles* 22(4), GB4026.

- Manno, E., Varrica, D., Dongarrà, G. (2006) Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily. *Atmospheric Environment*, **40(30)**, 5929–5941.
- Marple, V. A., Willeke, K. (1976) Impactor design. *Atmospheric Environment* **10(10)**, 891–896.
- McDuffie, E. E. (2020) A global anthropogenic emission inventory of atmospheric pollutants from sector- and fuel-specific sources (1970–2017): an application of the Community Emissions Data System (CEDS). *Supplement of Earth System Science Data* **12**, 3413–3442.
- McFeters, G. A., Kippin, J. S., LeChevallier, M. W. (1986) Injured coliforms in drinking water. *Applied and Environmental Microbiology* **51(1)**, 1–5.
- Meybeck, M. (1982) Carbon, Nitrogen, and Phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science* **282(4)**, 401–450.
- Mészáros, E. (1999) Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. *Akadémiai Kiadó*, Budapest.
- Mills, M. M., Ridame, C., Davey, M., La Roche, J., Geider, R. J. (2004) Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. *Nature* **429(6989)**, 292–294.
- Morton, S. C., Edwards, M. (2005) Reduced phosphorus compounds in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **35(4)**, 333–364.
- Nava, D. F., Stief, L. J. (1989) Temperature study of oxygen atom and phosphine reaction rate: kinetic measurements and planetary atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry* **93(10)**, 4044–4047.
- Nedelciu, C.-E., Ragnarsdóttir, K. V., Stjernquist, I., Schellens, M. K. (2019) Opening access to the black-box: The need for reporting on the global phosphorus supply chain. *Ambio* **49**, 881–891.
- Newman, D. K. (2001) How bacteria respire minerals. *Science* **292**, 1312–1313.
- Niu, X., Geng, J., Wang, X., Wang, C., Gu, X., Edwards, M., Glindemann, D. (2004) Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake, China. *Science of The Total Environment*, **323(1-3)**, 169–178.
- Oelkers, E. H., Valsami-Jones, E. (2008) Phosphate mineral reactivity and global sustainability. *Elements* **4**, 83–87.

- Okin, G. S., Mahowald, N., Chadwick, O. A., Artaxo, P. (2004) Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles* **18(2)**, GB2005.
- Ortiz de Zárate, I., Ezcurra, A., Lacaux, J. P., Van Dinh, P. (2000) Emission factor estimates of cereal waste burning in Spain. *Atmospheric Environment* **34(19)**, 3183–3193.
- Pant, P., Harrison, R. M. (2013) Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmospheric Environment* **77**, 78–97.
- Peñuelas, J., Poulter, B., Sardans, J., Ciais, P., van der Velde, M., Bopp, L., Boucher, O., Godderis, Y., Hinsinger, P., Llusia, J., Nardin, E., Vicca, S., Obersteiner, M., Janssens, I. A. (2013) Human-induced nitrogen–phosphorus imbalances alter natural and managed ecosystems across the globe. *Nature Communications*, **4(1)**.
- Pierrou, U. (1976) The global phosphorus cycle. In *Nitrogen, Phosphorus and Sulfur - Global Cycles: Scope Report 7*. (Edited by Svensson, B. H. and Soderlund, R.) *Ecological Bulletins* **22**, 75–88.
- Ram, S. S., Majumdar, S., Chaudhuri, P., Chanda, S., Santra, S. C., Maiti, P. K., Sudarshan, M., Chakraborty, A. (2012) SEMEDS: an important tool for air pollution biomonitoring. *Micron* **43(2-3)**, 490–493.
- Redfield A. C., Ketchum B. H. and Richard F. A. (1963) The influence of organisms on the composition of seawater. In *The Sea*. Edited by Hill, M. N. John Wiley and Sons, New York **2**, 26–77.
- Reeves, A. D., Patton, D. (2005) Faecal sterols as indicators of sewage contamination in estuarine sediments of the Tay Estuary, Scotland: an extended baseline survey. *Hydrology and Earth System Sciences* **9**, 81–94.
- Retallack, G. J. (2003) Soils and global change in the Carbon cycle over geological time. *Treatise on Geochemistry*, 1–28.
- Rhodes, M. W., Kator, H. (1988) Survival of *Escherichia coli* and *Salmonella* spp. in estuarine environments. *Applied and Environmental Microbiology* **54(12)**, 2902–2907.
- Rhodes, C. J. (2013) Peak phosphorus – peak food? The need to close the phosphorus cycle. *Science Progress* **96(2)**, 109–152.
- Roels, J., Huyghe, G., Verstraete, W. (2005) Microbially mediated phosphine emission. *Science of The Total Environment* **338(3)**, 253–265.

- Rose, C., Parker, A., Jefferson, B., Cartmell, E. (2015) The characterization of feces and urine: A review of the literature to inform advanced treatment technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **45(17)**, 1827–1879.
- Rudakov, K. J. (1929) Die reduction der mineralischen phosphate auf biologischem wege. *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene. Zweite naturwissenschaftliche Abteilung: Mikrobiologie der Landwirtschaft der Technologie und des Umweltschutzes* **79**, 229–245.
- Sander, R. (2015) Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics* **15(8)**, 4399–4981.
- Schlesinger, W. H. (1997) Biogeochemistry: An Analysis of Global Change. *Academic Press*, San Diego, CA.
- Sheesley, R. J., Schauer, J. J., Chowdhury, Z., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (2003) Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **108(D9)**, 4285.
- Sihto, S. L., Kulmala, M., Kerminen, V. M., Dal Maso, M., Petäjä, T., Riipinen, I., Korhonen, H., Arnold, F., Janson, R., Boy, M., Laaksonen, A., Lehtinen, K. E. J. (2006) Atmospheric sulphuric acid and aerosol formation: implications from atmospheric measurements for nucleation and early growth mechanisms. *Atmospheric Chemistry and Physics* **6(12)**, 4079–4091.
- Simoneit, B. R. T. (2002) Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* **17(3)**, 129–162.
- Smil, V. (2000) Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual Review of Energy and the Environment* **25**, 53–88.
- Smil, V. (2002) Phosphorus: global transfers. In: Douglas, P.I. (Ed.), *Encyclopedia of Global Environmental Change*. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 536–542.
- Smith, S. J., Van Aardenne, J., Klimont, Z., Andres, R. J., Volke, A., Arias, S. D. (2011) Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850-2005. *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**, 1101–1116.
- Soil Association (2010) A rock and a hard place, Peak phosphorus and the threat to our food security. <http://www.soilassociation.org/LinkClick.aspx?fileticket=eeGPQJORrkW%3d&tabid=1326>

- Song, X., Morrison, R. J., Feng, Z., Liu, D., Harrison, J. J., Yu, Z. (2011) Matrix-bound phosphine in sediments from Lake Illawarra, New South Wales, Australia. *Marine Pollution Bulletin* **62(8)**, 1744–1750.
- Sousa-Silva, C., Seager, S., Ranjan, S., Petkowski, J. J., Zhan, Z., Hu, R., Bains, W. (2019) Phosphine as a Biosignature Gas in Exoplanet Atmospheres. *Astrobiology* **20(2)**.
- Stefanovits, P., Filep, Gy., Füleky, Gy. (2010) Talajtan. *Mezőgazda Kiadó*, Budapest.
- Stellwag, E. J., Hylemon, P. B. (1979) 7 α -Dehydroxylation of cholic acid and chenodeoxycholic acid by *Clostridium leptum*. *Journal of Lipid Research* **20**, 325–333.
- Subbiah, M. T. R. (1973) Methods of measuring bile acids in bile and faeces. *Annals of Clinical Laboratory Science* **3(5)**, 362–368.
- Szabó, Gy., Borbély-Kiss, I., (1993) PIXYKLM computer package for PIXE analyses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms* **75**, 123–127.
- Tani, Y., Sato, T., Yamanaka-Okumura, H., Yamamoto, H., Arai, H., Sawada, N., Genjida, K., Taketani, Y., Takeda, E. (2007) Effect of prolonged high phosphorus diet on phosphorus and calcium balance in rats. *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition* **40**, 221–228.
- Tang, I. N., Munkelwitz, H. R., Lee, J. H. (1988) Vapor-liquid equilibrium measurements for dilute nitric acid solutions. *Atmospheric Environment*, 22(11), 2579–2585.
- Tsai, F. C., Apte, M. G., Daisey, J. M. (2000) An exploratory analysis of the relationship between mortality and the chemical composition of airborne particulate matter. *Inhalation Toxicology* **12** (Sup2), 121–135.
- Tsubota, G. (1959) Phosphate reduction in the paddy field. *Soil and Plant Food* **5**, 10–15.
- Tyagi, P., Edwards, D. R., Coyne, M. S. (2007a) Use of selected chemical markers in combination with a multiple regression model to assess the contribution of domesticated animal sources of fecal pollution in the environment. *Chemosphere* **69(10)**, 1617–1624.
- Tyagi, P., Edwards, D. R., Coyne, M. S. (2007b) Use of sterol and bile acid biomarkers to identify domesticated animal sources of fecal pollution. *Water, Air and Soil Pollution* **187(1-4)**, 263–274.
- Uchida, K., Okuno, I., Takase, H., Nomura, Y., Kadowaki, M., Takeuchi, N. (1978) Distribution of bile acids in rats. *Lipids* **13(1)**, 42–48.

- United Nations (UN). 2019. UN Report: Nature's dangerous decline 'unprecedented'; species extinction rates 'accelerating'. Retrieved 20 May, 2019, from <https://www.un.org/sustainabledevelopment/blog/2019/05/nature-decline-unprecedented-report/>.
- United States Geological Survey (USGS). 2019. Phosphate Rock. Retrieved 20 May, 2019, from https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2019-phosp.pdf.
- Upadhyay, N., Clements, A. L., Fraser, M. P., Sundblom, M., Solomon, P., Herckes, P. (2015) Size-differentiated chemical composition of re-suspended soil dust from the desert Southwest United States. *Aerosol and Air Quality Research* **15**, 387–398.
- Van Mooy, B. A. S., Hmelo, L. R., Sofen, L. E., Campagna, S. R., May, A. L., Dyrman, S. T., Heithoff, A., Webb, E. A., Momper, L., Mincer, T. J. (2012) Quorum sensing control of phosphorus acquisition in *Trichodesmium* consortia. *International Society for Microbial Ecology Journal*, 6(2), 422–429.
- Vega, E., Mugica, V., Reyes, E., Sanchez, G., Chow, J. C., Watson, J. G. (2001) Chemical composition of fugitive dust emitters in Mexico City. *Atmospheric Environment* **35(23)**, 4033–4039.
- Vicars, W. C., Sickman, J. O., Ziemann, P. J. (2010) Atmospheric phosphorus deposition at a montane site: Size distribution, effects of wildfire, and ecological implications. *Atmospheric Environment* **44**, 2813–2821.
- Voet, D., Voet, J. G. (1995) *Biochemistry, Proteins: Structure, Function, and Genetics*, 2nd edit., edited by Voet, D., Voet, J. G. New York: Wiley, 1392 pages.
- Wei, B., Jiang, F., Li, X., Mu, S. (2009) Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China. *Microchemical Journal*, **93(2)**, 147–152.
- Whitby, K. T. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment (1967)*, **12(1-3)**, 135–159.
- Wolfenden, R., Williams, R. (1983) Affinities of phosphoric acids, esters, and amides for solvent water. *Journal of American Chemical Society* **105(4)**, 1028–1031
- Wu, J., Sunda, W., Boyle, E. A., Karl, D. M. (2000) Phosphate depletion in the western North Atlantic Ocean. *Science* **289(5480)**, 759–762.
- Wu, L., Lerman, A. (2008) Kinetics of global geochemical cycles. Kinetics of global geochemical systems, Chapter **13**, 655–736.

- Yang, X., Post, W. M., Thornton, P. E., Jain, A. (2013) The distribution of soil phosphorus for global biogeochemical modeling. *Biogeosciences*, **10(4)**, 2525–2537.
- Yeh, J. K., Aloia, J. F., Yasumura, S. (1989) Effect of physical activity on calcium and phosphorus metabolism in the rat. *American Journal of Physiology-Endocrinology and Metabolism*, **256(1)**, E1–E6.
- Yu, Z., Song, X. (2003) Matrix-bound phosphine: A new form of phosphorus found in sediment of Jiaozhou Bay. *Chinese Science Bulletin*, **48(1)**, 31–35.
- Yuan, Z., Jiang, S., Sheng, H., Liu, X., Hua, H., Liu, X., Zhang, Y. (2018) Human perturbation of the global phosphorus cycle: changes and consequences. *Environmental Science and Technology* **52(5)**, 2438–2450.
- Zhang, Q., Carroll, J. J., Dixon, A. J., Anastasio, C. (2002) Aircraft Measurements of Nitrogen and Phosphorus in and around the Lake Tahoe Basin: Implications for Possible Sources of Atmospheric Pollutants to Lake Tahoe. *Environmental Science and Technology* **36(23)**, 4981–4989.
- Zhu, R. B., Kong, D. M., Sun, L. G., Geng, J. J., Wang, X. R. (2007) The first determination of atmospheric phosphine in Antarctica. *Chinese Science Bulletin* **52(1)**, 131–135.

PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

Cikkek:

Jancsek-Turóczi, B., Krassován, K., Hoffer, A., Tóth, Á., Gelencsér, A. (2020) Potential contribution of faeces to resuspended PM₁₋₁₀ in urban environment. *Atmospheric Environment* **x 7** 100081. (IF: 4,039)

Krassován, K., Kertész, Zs., Imre, K., Gelencsér, A. (2015) Indirect Evidence for the Presence of Secondary Phosphorus in Continental Fine Aerosol. *Aerosol and Air Quality Research* **15**, 38–45. (IF: 2,393)

Krassován, K., Imre, K., Gelencsér, A. (2013) Apadó foszfátkészletek – az intenzív élelmiszertermelés alkonya? *Iskolakultúra* **12**, 101–108.

Idegen nyelven tartott előadások:

Krassován, K., Kertész, Zs., Imre, K., Gelencsér, A. (2013) Global Significance of Phosphorus and its Role in the Formation of Atmospheric Aerosol. *Spring Wind 2013*. május 31. – június 2. Sopron

Krassován, K., Kertész, Zs., Imre, K., Gelencsér, A. (2013) Indirect evidence for the presence of secondary phosphorus in continental fine aerosol. *Goldschmidt 2013*. 25-30. August, Florence, Italy

Idegen nyelvű poszterek:

Krassován, K., Kertész, Zs., Imre, K., Gelencsér, A. (2013) Evidence for the presence of secondary phosphorus in continental fine aerosol. *European Aerosol Conference (EAC 2013)* 1-6. September, Prague, Czech Republic

Magyar nyelven tartott előadások:

Krassován, K., Kertész, Zs., Imre, K., Gelencsér, A. (2013) Másodlagos eredetű foszfor szárazföldi finom aeroszolban. *XI. Magyar Aeroszol Konferencia*, október 28-31. Debrecen

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsőként köszönetet szeretnék mondani **Férjemnek**, aki hit bennem és abban, hogy képes vagyok erre a feladatra, valamint a gyermekeimnek, **Lucának és Lilinek** a dolgozat megírása, a tanulás és az előadásra való felkészülés ideje alatt megmutatkozó kitartó türelmükért, elfogadásukért és szeretetükért.

Nagy köszönettel tartozom témavezetőmnek, **Gelencsér Andrásnak** a kutatási munka szakmai háttérének, feltételeinek megteremtése és biztosítása miatt. Köszönöm a lelkesítő szavait, biztatását és a belém vetett bizalmát, nélküle nem tudtam volna elkészíteni a disszertációm.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani a levegőkémiai kutatócsoport tagjainak, **Imre Kornéliának, Hoffer Andrásnak** a mintavételezések és laboratóriumi mérések, valamint az eredmények kiértékelése során nyújtott segítségéért, **Molnár Ágnesnek, Kiss Gyulának, Jancsek-Turóczi Beatrixnak** és **Tóth Ádámnak** a szakmai tanácsokért, valamint a laboratóriumi munka során szükséges elméleti és gyakorlati háttérismeretek nyújtásában.

Végül pedig köszönöm a **Pannon Egyetem Környezettudományi Intézete dolgozóinak** a segítőkész hozzáállását a munkám eredményes elvégzéséhez.

Krassován Krisztina