Pannon Egyetem Mérnöki Kar Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

A RESZUSZPENDÁLT ÉS BELÉLEGEZHETŐ VÁROSI AEROSZOL JELLEMZÉSE

Készítette:

Jancsek-Turóczi Beatrix Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék

DOI: 10.18136/PE.2014.559

Témavezető:

Dr. Gelencsér András, *egyetemi tanár* Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék

Veszprém 2014.

A reszuszpendált és belélegezhető városi aeroszol jellemzése

A RESZUSZPENDÁLT ÉS BELÉLEGEZHETŐ VÁROSI AEROSZOL JELLEMZÉSE

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében.

Írta: Jancsek-Turóczi Beatrix

Készült a Pannon Egyetem Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében.

Témavezető: dr. Gelencsér András

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

Bíráló neve: igen /nem

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

Veszprém/Keszthely,

a Bíráló Bizottság elnöke

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

Az EDHT elnöke

TARTALOMJEGYZÉK

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	5
KIVONAT	6
ABSTRACT	7
RESUMEN	8
1. BEVEZETÉS	9
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS1	1
2.1. A LÉGKÖRI AEROSZOL	11
2.1.1. A légköri aeroszol részecskék méret szerinti eloszlása, tartózkodási ideje	és
ülepedése1	11
2.1.2. A légköri aeroszol forrásai 1	16
2.1.3. A légköri aeroszol mintavétele	17
2.1.4. A légköri aeroszol kémiai vizsgálata	19
2.1.5. A légköri aeroszol kémiai összetétele	19
2.2. A VÁROSI LEVEGŐSZENNYEZETTSÉG	22
2.2.1. A városi légköri aeroszol jellemzése Európában	23
2.2.2. A városi légköri aeroszol forráseloszlása	24
2.2.3. A reszuszpendált városi aeroszol	27
2.2.4. A városi aeroszol egészségkárosító hatásai	31
2.3. ÖKOTOXIKOLÓGIA	33
2.3.1. Ökotoxicitás tesztek	33
2.3.2. Szilárd fázisú minták ökotoxicitásának meghatározása közvetlen módszerrel	35
3. CÉLKITŰZÉS	39
4. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS EREDMÉNYEK 4	1
4.1. A RESZUSZPENDÁLT VÁROSI AEROSZOL JELLEMZÉSE	41
4.1.1. A mobil mintavevő berendezés felépítése és működése	11
4.1.2. Reszuszpendált városi aeroszol mintavétele	14
4.1.3. Reszuszpendált városi aeroszol tömegkoncentrációja és felületi terhelése	15
4.1.4. Reszuszpendált városi aeroszol mintákból végezhető analitikai vizsgálato	эk
tesztelése a veszprémi mintákból ²	16
4.1.5. Reszuszpendált városi aeroszol ásványi és elemi összetételének meghatározá	sa
forrásazonosítás céljából	55

4.2. RESZUSZPENDÁLHATÓ POR MINTAVÉTELE ÉS VIZSGÁLATA A
VÖRÖSISZAP KATASZTRÓFA ÁLTAL ÉRINTETT TERÜLETEKEN 62
4.2.1. A vörösiszap
4.2.2. A reszuszpendált vörösiszap por mintavétele
4.2.3. A vörösiszap fizikai és kémiai tulajdonságainak meghatározása
4.2.4. A kiömlött vörösiszap reszuszpendálható porának fizikai és kémiai jellemzése 67
4.3. KÜLÖNBÖZŐ LEVEGŐSZENNYEZŐ AEROSZOL FORRÁSOK
ÖKOTOXICITÁSÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA 75
4.3.1. Aeroszol mintavétel ökotoxikológiai vizsgálatokhoz
4.3.2. Aeroszol minták ökotoxicitásának vizsgálata
4.3.3. A különböző aeroszoltípusok kontakt ökotoxicitása
4.3.4. Különböző környezetvédelmi besorolású dízelmotorok kibocsátásából származó
aeroszol minták ökotoxicitása és illékonysága közötti összefüggés
5. ÖSSZEFOGLALÁS
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK 86
THESES
IRODALOMJEGYZÉK
AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE 101
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS
MELLÉKLETEK106

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

PM: particulate matter, aeroszol részecskék PM₁₀: 10 µm-nél kisebb aerodinamikai átmérővel rendelkező aeroszol részecskék IC: ion chromatography, ionkromatográfia ICP: inductively coupled plasma, induktív csatolású plazma GC: gas chromatography, gázkromatográfia LC: liquid chromatography, folyadékkromatográfia PIXE: particle induced X-ray emission, részecske indukált röntgenemisszió XRF: X-ray fluorescence, röntgenfluoreszcencia SEM: scanning electron microscope, pásztázó elektronmikroszkóp TEM: transmission electron microscope, transzmissziós elektronmikroszkóp TC: total carbon, teljes szén ICP-MS: inductively coupled plasma – mass spectrometry, induktív csatolású plazma – tömegspektrometria INAA: instrumental neutron activation analysis, neutron aktivációs analízis AAS: atomic absorption spectroscopy, atomabszorpciós spektroszkópia GC-MS: gas chromatography – mass spectrometry, gázkromatográfia – tömegspektrometria SSPD: small scale powder disperser, kismértékű porülepítő APS: aerodynamic particle sizer, aerodinamikai részecske számláló EDS: energy-dispersive X-ray spectrometry, energia-diszperzív röntgenspektrometria ESEM: environmental scanning electron microscope, környezeti pásztázó elektronmikroszkóp XRD: X-ray diffraction, röntgendiffrakció ICP-OES: inductively coupled plasma – optical emission spectrometer, induktív csatolású plazma – optikai emissziós spektrométer SAED: selected area electron diffraction, szelektált területű elektrondiffrakció

KIVONAT

A világ nagyvárosaiban a levegőszennyezettség állandó probléma, súlyos egészségügyi kockázatok forrása. A levegőszennyezés bizonyítottan legveszélyesebb alkotói közé tartoznak a 10 µm-nél kisebb aerodinamikai átmérővel rendelkező aeroszol részecskék (PM₁₀), melyek mérete átfedésben van a belélegezhető frakcióba tartozó részecskék méretével, így komoly légúti betegségeket okozhatnak. A médiában helytelenül csak szálló porként emlegetett PM₁₀ koncentrációját a városokban a gépjárműközlekedés nagymértékben befolyásolja, azonban nemcsak a közvetlen kibocsátás, a fékbetétek és a gumiabroncsok kopása révén, hanem azáltal is, hogy a mozgó járművek és a szél a már korábban kiülepedett részecskéket is felverik (reszuszpendálják). Az úttestek felszínére kiülepedett porban jelen lehetnek mérgező és rákkeltő anyagok, illetve felszaporodhatnak mikroorganizmusok is. Emellett a kiülepedett por a korábbi levegőszennyezés "archívumának" is tekinthető.

Kutatásom során egy speciális aeroszol mintavevőt fejlesztettem ki a felverhető por belélegezhető frakciójának (PM₁₀) folyamatos helyszíni (on-site) gyűjtésére. A mintavevő berendezést Veszprémben, majd Budapesten alkalmaztam, illetve az ajkai vörösiszap katasztrófa területén szükségessé vált reszuszpendálható aeroszol minták gyűjtésére használtam.

A gyűjtött aeroszol minták mennyisége és formája lehetővé tette korábban az aeroszol kémiában csak korlátozottan alkalmazható analitikai vizsgálatok elvégzését is. A minták kémiai- és ásványi összetételének elemzése az ülepedett aeroszol részecskék elsődleges forrásainak azonosításában nyújthat segítséget.

További munkám során egy egyszerű és érzékeny mintaelőkészítési és mérési módszert alkalmaztam különböző forrásokból származó aeroszol minták ökotoxicitásának összehasonlításához. Az eredmények alapján az elsődleges (primer) aeroszol típusok (biomassza füst, cigarettafüst, dízel korom) bizonyultak a leginkább ökotoxikusnak, míg a reszuszpendált aeroszol részecskék fajlagos ökotoxicitása jelentős mértékben kisebb volt az inert ásványi fázisok nagyarányú jelenléte miatt.

ABSTRACT

Air pollution in cities is a permanent problem and it poses a potentially serious health risk for the population. Atmospheric particulate matter with aerodynamic diameter less than 10 μ m (PM₁₀) is now identified as one of the most dangerous pollutants to human health, because this size range overlaps with the range of respirable particles which may cause respiratory symptoms and varying degrees of airway obstruction. The concentrations of PM₁₀ in cities are significantly affected by traffic, which includes emission from exhaust, brake pad, tire wear and resuspended particulate matter. Urban particulate matter can be easily resuspended by passing vehicles and wind in urban street canyons. Urban particulate matter is a hazardous mixture of particles that contain toxic metals and carcinogenic or mutagenic organic compounds. A special aerosol sampler was developed for the on-site collection of respirable fraction (PM10) of resuspended road dust. The sampling unit was applied in Veszprém and Budapest, and was deployed successfully on the site of the catastrophic red mud spillage near Ajka. The amount and type of the samples collected facilitated the use of analytical techniques that were generally not feasible for filter samples. Chemical and mineral compositions were determined for the apportionment of penultimate sources of resuspended road dust. A simple and sensitive sample preparation method was developed for the comparative assessment of ecotoxicity of various aerosol types. The results show that primary emission aerosol types (biomass combustion smoke, smoking and diesel soot) proved to be the most ecotoxic, and resuspended road dust has the lowest ecotoxic effect due to the high mass fraction of inert mineral phases.

RESUMEN

La contaminación del aire es un problema permanente en las zonas urbanas y plantea un riesgo de salud potencial para la población. Los materiales particulados atmosféricos de diámetro aerodinámico inferior a 10 µm (PM₁₀) se identifican como uno de los contaminantes más peligrosos para la salud humana, porque su escala de tamaño coincide con la fracción de las partículas inhalables, de modo que pueden provocar enfermedades respiratorias graves y obstrucción de las vías respiratorias. El tráfico urbano ejerce mucha influencia en la concentración de PM₁₀, también conocido por los medios de comunicación como partículas contaminantes, no solamente por medios de la emisión directa y el desgaste de las pastillas de freno y neumáticos, sino asimismo porque la circulación de los vehículos y el viento revuelve (re-suspensión) las partículas que ya estaban asentadas. El material particulado depositado en las carreteras puede contener sustancias tóxicas y carcinógenas. En mi investigación desarrollé un tomador de muestras de aerosol especial para la colección continua en terreno (on-site) de la fracción inhalable (PM₁₀) del material particulado re-suspensible. El tomador de muestras fue probado en Veszprém y Budapest, y al mismo tiempo fue puesto en práctica exitosamente en el terreno del derrame catastrófico de barro rojo de Ajka para tomar las muestras necesarias del material particulado re-suspensible. La cantidad y forma de las muestras de aerosol tomadas hizo viable un análisis que antes solo era posible implementar de una forma limitada. El análisis de la composición química y fásica nos permitió identificar las fuentes primarias del material particulado depositado. En otros experimentos apliqué un método preparatorio y evaluativo simple y sensible para comparar la toxicidad ecológica de muestras de aerosol tomadas de diversas fuentes. Los resultados indican que las muestras de la emisión primaria (humo de biomasa, humo de cigarillo, hollín de diésel) son las más tóxicas ecológicamente, mientras que la toxicidad ecológica del material particular de re-suspensión resultó ser considerablemente menor por el alto contenido de las fases minerales inertes.

1. BEVEZETÉS

A világ nagyvárosaiban a levegő szennyezettsége nagyon összetett hatás eredménye, mivel sokféle természetes és antropogén eredetű forrás különböző mértékű kibocsátása alakítja, melyet jelentősen befolyásolnak a különböző meteorológiai körülmények is. Az antropogén források között megemlíthetjük a közlekedési eredetű aeroszol szennyezést, mely más levegőszennyező komponensekkel együtt megnövelheti a városi PM₁₀ tömegkoncentrációját. Ennek hatására súlyos levegőszennyezettségi helyzetek alakulhatnak ki a városokban, melyek megoldása komoly beavatkozást kíván a helyi hatóságoktól. Az EU új levegőminőségi irányelvei (2008/50/EC) a 10 μm-nél kisebb aerodinamikai átmérővel rendelkező városi aeroszol részecskéket (PM₁₀) az egyik legveszélyesebb levegőszennyező komponensnek tekinti, mert ezek bejuthatnak az alsóbb légutakba, így a tüdőbe is. Ha ezen városi PM₁₀ aeroszol részecskék hatásának hosszú ideig vagyunk kitéve, annak légzőszervi, valamint szív- és érrendszeri betegségek lehetnek a következményei.

A reszuszpendálható por hozzájárulása a városi PM_{10} aeroszol tömegkoncentrációjához akár 30% is lehet (Ho *et al.*, 2003), mivel az utakra kiülepedett aeroszol részecskék könnyen felverődnek a mozgó járművek és a szél hatására. A reszuszpendálható aeroszolban, akárcsak a városi aeroszolban, jelen lehetnek mérgező és rákkeltő anyagok, illetve elszaporodhatnak mikroorganizmusok is. Emellett a kiülepedett por a korábbi levegőszennyezés "archívumának" is tekinthető.

Az eddigi kutatások során a reszuszpendálható aeroszol részecskéket ecsettel gyűjtötték össze (Wei *et al.*, 2009), majd laboratóriumban végezték el a minták reszuszpenzióját, illetve méret szerinti elválasztását (Zhao *et al.*, 2006). Ezzel a módszerrel azonban elvesztették a kisebb mérettartományba tartozó, tehát az egészségügyi szempontból a legkritikusabb aeroszol részecskéket, illetve megváltoztatták a részecskék fizikai tulajdonságait. A városi aeroszol vizsgálata során a mintavételi módszerből adódóan nem volt lehetséges az ásványi összetétel közvetlen mennyiségi meghatározása a minta kis mennyisége és a szűrő mátrixhatása miatt.

A levegőkémia területén köztudott, hogy a városok levegőszennyezettségéhez hozzájáruló különböző forrásokból származó aeroszol részecskék rengeteg toxikus, karcinogén, mutagén és teratogén komponenst tartalmaznak. Számos tanulmány foglalkozik a levegőszennyezés és a különböző megbetegedések közötti kapcsolat feltárásával, azonban a PM_{2.5}/PM₁₀ lehetséges egészségkárosító hatásaival kapcsolatban még mindig nagy a bizonytalanság.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A LÉGKÖRI AEROSZOL

Légköri aeroszolnak nevezzük a légkörben található gázmolekulák, illetve szilárd és cseppfolyós részecskék együttes rendszerét. A légköri aeroszol részecskék mérete a molekulacsoportoktól (néhány nm) egészen a 100 µm-es méretig terjed. Fontos szerepet játszanak számos légköri folyamatban, köztük a felhő- és csapadékképződésben, a légköri sugárzási mérlegben, valamint a látótávolság befolyásolásában. Ezenkívül az aeroszol részecskék kémiai összetételük függvényében jelentős hatást gyakorolhatnak a bioszférára, illetve a talajok és felszíni vizek állapotára, tehát fontos szerepük van a biogeokémiai körforgalomban (Bozó *et al.*, 2006).

Az aeroszol koncentráció megadásának egyik módja a levegő térfogategységében lévő részecskék számának kifejezése (N), de megadható a felületi (S), a térfogati (V) és a tömeg (M) koncentráció is. Az aeroszol részecskék száma jelentősen függ a környezeti feltételektől. Szárazföldi, különösen szennyezett levegőben nagyobb koncentrációban fordulnak elő, számuk 1 cm³ levegőben elérheti a 10⁵ db-ot is, míg óceánok felett 10–100 cm⁻³ a jellemző számkoncentráció. Tömegkoncentrációjuk tiszta óceáni környezetben jellemzően 1 μ g m⁻³, szárazföldi háttér környezetben 10 μ g m⁻³, szennyezett városi levegőben pedig akár a 100 μ g m⁻³-t is meghaladhatja (Warneck, 1999).

2.1.1. A légköri aeroszol részecskék méret szerinti eloszlása, tartózkodási ideje és ülepedése

Tekintettel arra, hogy az aeroszol részecskék mérete nagyon különböző, és a különböző méretű részecskék fizikai-kémiai tulajdonságai és hatásai rendkívüli mértékben eltérőek, ezért fontos a szám-, illetve tömegkoncentrációjuk méreteloszlásának definiálása. A nagyság szerinti eloszlás a részecskék koncentrációját írja le méretük (d_p) függvényében, tehát $dN/dd_p=f(d_p)$, ahol dN a részecskék száma a d_p , d_p+dd_p mérettartományban. Az aeroszol részecskék számának és tömegének átlagos

méret szerinti eloszlása az 1. ábrán látható (Whitby, 1978), mely szerint a részecskék számának méret szerinti eloszlása lognormális eloszlással írható le. A számkoncentráció méret szerinti eloszlásában három egymástól jól elkülöníthető maximum található, ahol az egyes maximumok egy-egy logaritmikus-normál eloszláshoz tartoznak, melyek kialakulása három különböző részecskekeletkezési mechanizmus eredménye.



 ábra. Az aeroszol részecskék szám- és térfogatkoncentrációjának nagyság szerinti eloszlása (Whitby, 1978).

Az 1 µm-nél nagyobb átmérőjű részecskék a durva tartományba tartoznak, melyek elsősorban a felszín aprózódásával, mállásával, valamint a turbulens légmozgás következtében jutnak a levegőbe. Ezen részecskék tömege jelentős, és a gravitáció hatására ülepedési folyamatok során kerülnek ki a levegőből. Az ülepedés alatt a levegőből 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.

A 100 nm és 1 μm közötti tartományt akkumulációs módusnak nevezzük, ahol különböző folyamatok hatására, illetve nyelő folyamataik kisebb hatékonysága következtében halmozódnak fel a részecskék. Egyik ilyen folyamat a termikus koaguláció, melynek révén az akkumulációs módus alsó tartományába tartozó részecskék keletkezhetnek. További részecskék jöhetnek létre még felhőfolyamatok során is, amikor a felhőcseppek aeroszol részecskéken, ún. felhőkondenzációs magvakon keletkeznek, majd ezek a cseppek egymással vagy más aeroszol részecskékkel ütköznek, végül elpárolgásuk után visszamaradnak az aeroszol részecskék tartozó részecskék tartózkodási ideje a leghosszabb, 7–10 nap közötti (Beilke and Gravenhorst, 1987). Ennek egyik oka, hogy a 0,1–1 μm méretű részecskékre a levegőmolekulák termikus mozgása már nincs hatással. Másik oka, hogy ezek a részecskék még túl kicsik ahhoz, hogy a gravitációs térben nagy ülepedési sebességet érjenek el. Tehát ezen aeroszol részecskék száraz ülepedése elhanyagolható, és főleg csapadékhullással távoznak a levegőből.

Whitby vizsgálatai óta végzett légköri kutatások alapján a nukleációs módus (0,1 µm-nél kisebb aeroszol részecskék) további két frakcióra osztható. A 0,01–0,1 µm részecskeátmérőjű tartományt Aitken módusnak nevezik. Ezen módusba tartozó néhány nm-es részecskék kis telítési gőznyomású anyagok nukleációjával keletkeznek. E folyamathoz általában vízgőz jelenlétére is szükség van, ezért a folyamat homogén bimolekuláris nukleáció. A homogén nukleációval keletkező kicsiny aeroszol részecskék Brown-mozgása jelentős, így ezeknek a részecskéknek a száma koagulációval gyorsan csökken. Egy nagyobb és egy kisebb átmérőjű részecske egyesülésével nagyobb méretű részecskék jönnek létre. A koaguláció következménye, hogy a legkisebb részecskék tartózkodási ideje nagyon rövid, a számkoncentrációtól függően ~10 perc és 2,5 nap közötti. A részecskék koncentrációját főként a száraz ülepedés csökkenti, ami turbulens diffűzióval történik, majd a jelentős Brown-

mozgással rendelkező részecskék a felszínt borító vékony lamináris határrétegen átjutva távoznak a légkörből.

A tulajdonképpeni nukleációs módusba már csak a 0,01 µm-nél kisebb átmérőjű részecskék tartoznak, melyek az Aitken módus mellett képeznek átmeneti csoportot, és néhány órás időtartam alatt elérik az Aitken módus mérettartományát.

Az 1 μm-nél kisebb aeroszol részecskéket méretük, keletkezési mechanizmusuk és kémiai összetételük hasonlósága miatt együttesen finom aeroszol részecskéknek nevezzük. Fontos megemlíteni, hogy az akkumulációs módusba tartozó részecskék átmérője összevethető a fény hullámhosszával, így ezen aeroszol részecskék a légkör többi alkotójához képest nagy hatékonysággal szórják, illetve nyelik el a beérkező napsugárzást, így meghatározó szerepük van a látótávolság alakításában (Friedlander, 1977).

Száraz ülepedés során a levegőben lévő aeroszol részecskékre ható nehézségi erő hatására azok a felszín irányába mozognak, azonban ezt a mozgást a levegő közegellenállása lassítja. A részecske méretétől és sűrűségétől függően a részecskére ható nehézségi erő és a közegellenállás kiegyenlíti egymást, így a részecske esési sebessége állandóvá válik. Ily módon a gravitációs ülepedési sebesség (v_s) a Stokesformulával meghatározható:

$$v_s = [1/18] \times [d^2 \rho g/\eta] \tag{1}$$

ahol *d* a részecske átmérője, ρ a részecske sűrűsége, *g* a nehézségi gyorsulás, η pedig a dinamikus viszkozitási együttható (értéke 20 °C-on 1,815 N s m⁻²). Kijelenthető, hogy a durva részecskék száraz ülepedése a nehézségi erőtérnek köszönhető, amelyek így gyorsan távoznak a légkörből. Az alsó troposzférára jellemző erős feláramlás (konvekció) esetén azonban a durva részecskék is magasabb rétegekbe jutnak, így a forrásaiktól jelentős távolságra is elkerülhetnek. Műholdról is megfigyelhető, hogy az Atlanti-óceán felett a Szaharából származó sivatagi por a dél-amerikai kontinensig is eljut. A nehézségi erőtér természetesen hat a finom aeroszol részecskékre is, azonban ebben az esetben a gravitációs ülepedési sebesség elhanyagolható. A turbulens és a gravitációs ülepedési sebesség a turbulens és a gravitációs ülepedés eredője, a

minimum 0,1–1 µm között található, ahol a turbulens ülepedés már, a gravitációs ülepedés pedig még nem elég hatékony. A kisebb részecskék függőleges transzportját tehát a turbulens diffúzió biztosítja, mely során két különböző magasságban fennálló koncentrációérték egyenlítődik ki. Akkor beszélünk ülepedésről, ha a koncentráció egy adott magasabb szintben nagyobb, mint egy adott alacsonyabb szinten, ekkor az anyagáramlás lefelé irányul. A turbulens ülepedés mértéke a két szint közötti rétegben (F_z) egyenesen arányos a koncentráció gradienssel ($\Delta c/\Delta z$), azaz a két adott szintben fennálló koncentráció különbségével, osztva a magasság különbséggel:

$$F_z = -K_c \times [\Delta c / \Delta z] \tag{2}$$

ahol K_c az adott rétegre jellemző turbulens diffúziós együttható. A gyakorlatban a Monin-Obukhov-féle hasonlósági elmélet alapján a hőre (K_T), illetve az impulzusra (K_m) vonatkozó turbulens diffúziós együtthatóval számolunk, melyek meghatározhatók a két szint közötti szél- vagy hőmérséklet különbség mérésével. Lefelé irányuló mozgás esetén $F = -D_{sz}$, ahol D_{sz} a száraz ülepedés mértéke. Ha utóbbit elosztjuk a felső szint koncentrációjával, akkor megkapjuk a száraz ülepedési sebességet (v_{sz}) az adott rétegben. Tehát $D_{sz} = c \times v_{sz}$. A száraz ülepedési sebesség függ a felszín minőségétől és a meteorológiai körülményektől, mivel a felszínt az érdességi és szélviszonyoktól függően egy ún. kvázi-lamináris réteg borítja, amin a kisebb részecskéket csak a Brown-féle mozgás tudja átjuttatni. Ezzel magyarázható, hogy az ülepedési sebesség a részecskék méretének és Brown-mozgásának csökkenésével először csökken, majd a gravitációs ülepedés hatékonyabbá válásával ismét növekszik (Beilke and Gravenhorst, 1987).

Nedves ülepedés során az aeroszol részecskék és a vízben oldódó nyomgázok jelentős része felhőfolyamatok és csapadékhullás során kimosódik a légkörből. A kimosódás már a felhőképződés során megindul, mivel a felhőcseppek az aeroszol részecskéken, mint kondenzációs magvakon keletkeznek. A felhőképződés után azonnal megkezdődik a nyomgázok elnyelése. Csapadékképződésről akkor beszélünk, ha a felhőben meghatározott mechanizmussal olyan nagy cseppek jönnek létre, melyek esési sebessége elegendően nagy ahhoz, hogy legyőzzék a felhőt létrehozó feláramlásokat. Ezek a csapadékelemek esésük során összegyűjtik az aeroszol részecskéket. Ez a

folyamat az ún. felhő alatti kimosódás főként a felszíni eredetű durva részecskéket vonja ki a levegőből. A csapadékvíz kémiai összetételének vizsgálatával meghatározható a légkör szennyezettsége, illetve a nedves ülepedés mértéke. Egy adott vegyület nedves ülepedése (D_n) a csapadékvízben mért koncentráció (c_l) és a mintavételi idő alatt lehullott csapadék mennyiségének (P) szorzatával adható meg: $D_n=c_l \times P$.

2.1.2. A légköri aeroszol forrásai

Az aeroszol részecskék forrásai nagyon különbözőek, mind a kibocsátás jellege, mind összetétele szempontjából. Természetes és antropogén eredetű források egyaránt hozzájárulnak a légköri aeroszol keletkezéséhez. A természetes forrásokból származó aeroszol részecskék óceáni és szárazföldi folyamatokból származhatnak.

Az óceáni eredetű aeroszol részecskék főleg nátrium-kloridból (NaCl) épülnek fel, de kisebb mértékben tartalmaznak magnézium-kloridot (MgCl₂), magnézium-szulfátot (MgSO₄) és egyéb vegyületeket. A tengeri só részecskék keletkezésének kétféle módja lehetséges. Keletkezhetnek olyan módon, hogy a szél a hullámok tarajáról közvetlenül cseppeket szakít le, viszont az ekkor keletkező részecskék túl nagy méretük miatt hamar kiülepednek. A másik, sokkal hatékonyabb keletkezési folyamat, hogy a tenger felszínére érkező levegőbuborékok szétpattannak. Ekkor először kicsi méretű cseppek jönnek létre (ún. film drops), majd a vízhártya felületi energiája kinetikus energiává alakul, melynek következtében vízsugár cseppek lövődnek ki (ún. jet drops), mely kevesebb nagyméretű részecske keletkezését eredményezi. Igazolt tény, hogy nagyobb méretű buborék esetén, illetve megnövekedett szélsebesség esetén is több részecske keletkezik (Woodcock, 1953).

A szárazföldi eredetű durva aeroszol részecskék a felszín aprózódásával, mállásával, valamint a turbulens légmozgás következtében jutnak a légkörbe. Ezek a részecskék nagyságuk függvényében hosszabb-rövidebb ideig maradnak a levegőben. A felszín aprózódásával keletkező aeroszol leglátványosabb formája a porfelhők és porviharok. Szárazföldi környezetben a durva frakcióba tartozó részecskék általában vízben oldhatatlan ásványokból (kvarc, alumínium-szilikátok, karbonátok) épülnek fel. Talaj eredetük az ún. dúsulási tényezővel (*EF*) igazolható, mely a (*X/R*)_{aeroszol}/(*X/R*)_{talaj}

hányadossal fejezhető ki, ahol X a kérdéses elem koncentrációja az aeroszolban, illetve a talajban, míg *R* a referencia elem. Ha a dúsulási tényező 1-hez közeli szám, akkor az illető elem talajeredetű (Winchester *et al.*, 1981). Ha viszont ez az érték sokkal nagyobb 1-nél, akkor az adott elem szárazföldi környezetben általában szennyező forrásokból került a levegőbe. Fontos még megemlíteni, hogy szárazföldi környezetben a durva aeroszol különböző biológiai eredetű részecskét is tartalmazhat, például polleneket, baktériumokat, vírusokat, növényi fragmentumokat (Bozó *et al.*, 2006).

Antropogén forrásról beszélünk, ha emberi tevékenység miatt jutnak a levegőbe különböző alkotók. Ezek között megemlíthetjük a különböző égési folyamatokat, melyek során közvetlenül keletkeznek elsődleges aeroszol részecskék. Ilyen folyamatok közé sorolhatjuk a fosszilis energiahordozók égetését (ipar, háztartási fűtés), illetve a gépjárművek kibocsátását is, mely utóbbi során keletkező elsődleges aeroszol főként szerves anyagokból és koromból áll, azonban jelen vannak különböző fémek is (cink, ólom, kadmium, vanádium), melyek egészségkárosító és különböző ökoszisztémák állapotára gyakorolt hatásuk miatt fontosak (Salma et al., 2002a). Jelentős antropogén forrás még a színesfémkohászat, mely során jelentős mennyiségű réz kerül a levegőbe, illetve az olajtüzelés, mely vanádiumot juttat a légkörbe (Aboulafia et al., 1984). Fontos megemlíteni azonban, hogy a légköri aeroszol részecskék többsége másodlagos eredetű. Az ilyen másodlagos aeroszol részecskék két lépésben keletkeznek. Az első lépés, amikor szerves alkotók (alkének) ózonnal lépnek reakcióba, illetve a kén-dioxid és nitrogén-dioxid molekulák hidroxilgyökök jelenlétében oxidálódnak, mely folyamatok során kondenzációra képes gőzök keletkeznek. A második lépés a gőzök kondenzációja. Az ilyen antropogén eredetű másodlagos aeroszol összetételét a szulfát- és ammóniumionok, illetve a szerves anyagok határozzák meg (Bozó et al., 2006). A források intenzitását, a kibocsátást mindig időegység alatt kikerülő anyagmennyiségként (fluxusként) adjuk meg.

2.1.3. A légköri aeroszol mintavétele

Az aeroszol részecskék fizikai és kémiai tulajdonságainak meghatározásához szükséges a részecskék felfogása, vagyis mintavételezése, majd ezután lehetséges a részecskék mikroszkópos vagy kémiai vizsgálata.

A részecskék mintavételének egyik módszere a tehetetlenségi felfogás, mely során a részecskéket tartalmazó levegőáram útjába akadályt helyezünk el. Ekkor a levegőmolekulák megkerülik az akadályt, míg a nagyobb részecskék pályája tehetetlenségüknél fogva eltér a légpályáktól, és a részecskék az akadályba ütköznek. A felfogás hatékonysága egyenesen arányos az áramlás sebességével és a részecskék nagyságával, illetve fordítottan arányos az akadály méretével. Mivel az áramlás sebessége kicsi, ezért a levegő telgyorsítására. Ebben az esetben a résnél jelentősen nagyobb lemezeket helyezünk el a rések mögött, így minél kisebb a rés, annál nagyobb sebességű a lineáris áramlás, így egyre kisebb tehetetlenségű részecskék foghatók fel. Továbbá, ha a csőben egyre kisebb réseket helyezünk el egymás után, akkor a részecskéket méretük szerint osztályozva foghatjuk fel, ilyenkor kaszkád impaktorról beszélünk (Marple and Willeke, 1976).



2. ábra. Az impaktor működési elve (Mészáros, 1999).

Az aeroszol részecskék mintavételének másik módja a különböző szálas vagy membránszűrők alkalmazása. A szálas szűrők üveg-, kvarc- vagy cellulózszálak együtteséből állnak, míg a membránszűrők kicsiny, meghatározott nagyságú pórusokat tartalmazó polimerek. Szálas szűrők alkalmazása során a szűrőn átszívott levegőből a nagyobbak tehetetlenségük, a kisebbek pedig diffúziójuk miatt a szálakba ütköznek. Membránszűrők használata során sokkal nagyobb felfogási hatékonyság érhető el, mivel anyaguk kisebb méretű pórusokat tartalmaz. Ebben az esetben a nagyobb részecskék tehetetlenségükből adódóan a pórusok körül ütköznek a szűrőbe, míg a kisebb részecskék diffúzióval a pórusok falára tapadnak. Ezen módszer segítségével megfelelően kicsi pórusméret és áramlási sebesség mellett közel 100%-os felfogási hatékonyság érhető el (Waldman *et al.*, 1992).

2.1.4. A légköri aeroszol kémiai vizsgálata

Az említett mintavételi módszerek alkalmazásával gyűjtött aeroszol részecskék kémiai vizsgálatát általában úgy végezzük, hogy a mintát valamilyen oldószerrel (például desztillált víz) extraháljuk, és a keresett komponens koncentrációját az oldatban határozzuk meg. Ezen módszer alkalmazása során ismerjük az extrakcióhoz használt oldószer, illetve a mintavétel során átszívott levegő térfogatát, így a légköri koncentráció kiszámítható a mérési eredményből. A vízben oldódó szervetlen ionok koncentrációját ionkromatográfiás módszer (IC), a különböző elemek koncentrációját pedig induktív csatolású plazma (ICP-OES vagy -MS) alkalmazásával határozhatjuk meg. A légköri aeroszol fontos komponense a szén, melynek koncentrációját magas hőmérsékletű katalitikus oxidáció során határozhatjuk meg. Az aeroszol minták jelentős mennyiségben tartalmaznak szerves vegyületeket, melyek meghatározása a minták megfelelően megválasztott oldószerrel végzett extrakciója után, gázkromatográfiás (GC) vagy folyadékkromatográfiás (LC) módszerrel történik. Ezen kémiai vizsgálatok esetén azonban a minták csak egyszer vizsgálhatók. Ezzel szemben azonban léteznek roncsolásmentes technikák is, melyek során egy adott minta vizsgálata többször megismételhető. Ilyen eljárás például a részecske indukált röntgenemisszió (PIXE) és a röntgenfluoreszcencencia (XRF), melyek során az aeroszol részecskék elemi összetételét vizsgálhatjuk. Ha pedig kis légtérfogatból speciális hordozóra (ún. mikrostélyra) veszünk aeroszol mintát, akkor a részecskék elektronmikroszkóp (SEM, TEM) segítségével egyedileg analizálhatók.

2.1.5. A légköri aeroszol kémiai összetétele

A légköri aeroszol egyik legfontosabb szervetlen egyedi alkotója a szulfát ($SO_4^{2^-}$), amely a kén-dioxid (SO_2) és egyéb kéntartalmú vegyület oxidációja során keletkezik. A SO_2 a természetben vulkáni tevékenységből származik, továbbá elővegyületei a bioszféra által kibocsátott redukált kénvegyületek: a dimetil-szulfid [(CH_3)₂S], a kénhidrogén (H₂S), a szén-diszulfid (CS₂) és a karbonil-szulfid (COS). A SO₂ antropogén forrása a fosszilis tüzelőanyagok égetése (Smith *et al.*, 2001), vagyis a különböző szénés nehézolaj égetésen alapuló energiatermelés, a háztartási fűtés és a dízelüzemű járművek kibocsátása. A SO₂ gáz- és folyadékfázisban egyaránt oxidálódik, és száraz vagy nedves ülepedés során távozik a levegőből. A SO₂ a vízcsepp kémhatásától függően molekuláris oxigén (O₂), ózon (O₃) vagy hidrogén-peroxid (H₂O₂) jelenlétében oxidálódik szulfáttá. A redukált kénvegyületekből hidroxilgyök (OH⁻) és molekuláris oxigén jelenlétében keletkezik SO₂, amely első lépésben OH-gyökkel, majd O₂-nel reagálva kén-trioxidot (SO₃) hoz létre. Az így létrejött SO₃ vízgőzzel kénsavvá alakul, mely további vízgőzzel a relatív nedvességtartalom függvényében nukleál, folyadékcseppeket képezve (Warneck, 1999). A kénsavcseppeket az ammónia (NH₃) semlegesíti, így az aeroszolban található kén a hozzáférhető NH₃ mennyiségétől függően ammónium-szulfát [(NH₄)₂SO₄] vagy ammónium-hidrogénszulfát (NH₄HSO₄) formájában van jelen (Junge, 1963).

A légköri aeroszol szervetlen nitrogénvegyületeit a nitrátok (NO_3^-) alkotják, melyek nitrogén-monoxidból (NO) és nitrogén-dioxidból (NO_2) keletkeznek. A NO természetes forrásai a talaj emisszió és a villámlás, antropogén forrása pedig a fosszilis tüzelőanyagok égetése. A NO_2 a NO-ból ózon, hidroperoxil- (HO_2^-) és szerves peroxilgyök (RO_2^-) által történő oxidáció során keletkezik. A keletkezett NO_2 hidroxilgyökkel salétromsavvá (HNO_3) oxidálódik, vagy ózonnal nitrátgyököt (NO_3^-) képez, mely további NO_2 -dal reagálva dinitrogén-pentoxiddá (N_2O_5) alakul, amely a már meglévő aeroszol részecskéken hidrolizálva salétromsavat eredményez. A keletkezett HNO_3 ammóniával ammónium-nitrátot (NH_4NO_3) képez (Stelson *et al.*, 1979).

Szárazföldi körülmények között a jellemző szervetlen kationok a légköri aeroszolban az ammóniumon kívül a nátrium (Na⁺), a kálium (K⁺), a magnézium (Mg²⁺) és a kalcium (Ca²⁺) a talaj eredetnek köszönhetően. A kalcium-, a nátrium- és a magnéziumion a durva frakcióban jellemző, és a talajból, illetve az építési anyagokból származnak (Han *et al.*, 2007). A káliumion a durva frakció mellett azonban megtalálható a finom módusban is, és a biomassza égetésből származik (Puxbaum *et al.*, 2007). További fémek is jelentősek a durva tartományban a talaj eredetből adódóan, ilyen az alumínium, a vas, a szilícium és a mangán. A légkörben megtalálható további szervetlen ionok közül a klorid (Cl⁻) Magyarországon jellemzően a vegyipar kibocsátásából (Han *et al.*, 2007), télen pedig az utak sózásából származik (Patra *et al.*, 2008).

A légköri aeroszol részecskék jelentős része szerves vegyületekből épül fel, melyek között kimutathatók alkánok, alkének, alifás alkoholok, mono- és dikarbonsavak, illetve szerves nitrátok. Az aeroszol fázisban is azonosítható közepesen illékony szerves vegyületek (SVOC) kibocsátása jelentős, melyek legfontosabb forrása a biomassza és a fosszilis tüzelőanyagok égetése. Magyarországon ezen források közé sorolható a közlekedés, a fűtés és a mezőgazdasági hulladékok égetése (Gelencsér et al., 2007). Biomassza égetés során több egyedileg is azonosítható illékony vegyület kerül a levegőbe, melyek gázfázisból a légköri körülmények függvényében kondenzációval aeroszol fázisba jutnak. Az ilyen forrásból származó aeroszolban azonosíthatók szénhidrátok, anhidrocukrok és cukoralkoholok, melyek a cellulóz részleges oxidációjából származnak (Graham et al., 2001). A szénhidrátok közül a legfontosabb vegyület a levoglukozán, mivel nagy légköri stabilitásának köszönhetően a biomassza égetés nyomjelző vegyületének tekinthető (Simoneit et al., 1999). Növényekből több ezer egyedileg azonosítható illékony szerves vegyület kerül a levegőbe, melyek közül a mono- és szeszkviterpének a legfontosabbak, mint a másodlagos aeroszol elővegyületei (Guenther et al., 2000). A légköri aeroszol fontos alkotója a korom (black carbon, BC), amely a szerves anyagok tökéletlen égéséből származik. A korom részecskék jelentős forrásai a szén- és fatüzelés, illetve a dízelüzemű gépjárművek kibocsátása. Az utóbbi forrásból származó korom részecskék veszélyessége abban rejlik, hogy felületükön megkötődnek a rákkeltő többgyűrűs aromás szénhidrogének (PAH), illetve a gázfázisú benzol és 1,3-butadién vegyületek. A PAH vegyületek természetes forrásai lehetnek az erdőtüzek és a vulkánkitörések is, azonban sokkal jelentősebb mértékű az antropogén forrásokból származó kibocsátás, melyek között kiemelendő a már említett közlekedés és a háztartási tüzelés. Az emberi szervezetre karcinogén hatással bíró PAH vegyületek a légköri aeroszol finom tartományában találhatók meg, ezért is fontos egészségügyi szempontból ezen vegyületek koncentrációjának meghatározása (Ravindra et al., 2008).

2.2. A VÁROSI LEVEGŐSZENNYEZETTSÉG

Légszennyezésről akkor beszélünk, amikor az emberi tevékenység következtében olyan mértékben megváltozik a légkör természetes összetétele, amely visszahat a környezetre és az egészségre (Gelencsér and Molnár, 2012). Ezt a hatást tovább fokozza, hogy a városok feletti légrétegekre a nagyfokú inhomogenitás jellemző, illetve a városi környezetben a légkör vertikális szerkezete sokkal bonyolultabb és összetettebb, mint a háttérterületeken. A városi légszennyezettség kialakulásában pontforrásokként megemlíthetjük a hőerőműveket, a hulladékégetőket, különböző ipari létesítményeket, szennyvíztisztítókat és a lakossági fűtés szolgáltatókat. Mozgó- vagy vonalforrások közé sorolhatók a személygépkocsik, motorkerékpárok, autóbuszok, tehergépjárművek, mozdonyok, hajók és repülőgépek közlekedése (Bozó et al., 2006). A 20. század második felében azonban szükségessé vált az említett gépjárművek kibocsátásának szabályozása, mivel megnőtt az egészségre is káros szén-monoxid (CO) és ólomvegyületek emissziója. Ezután terjedt el a katalizátorok alkalmazása, illetve betiltották az üzemanyagokban az ólomadalékok használatát. Az így bekövetkezett légköri ólomkoncentráció csökkenés volt az egyik leglátványosabb eredmény a levegőminőség javításában (Fenger, 1999). A gépjárművek kibocsátásának másik fontos alkotói a nitrogén-oxidok (NO_x), melyek magas hőmérsékleten végbemenő égésből származnak. Katalizátorok alkalmazásával ezen vegyületek kibocsátása mérsékelhető, azonban a bővülő gépjárműhasználat miatt a NOx koncentrációjának jelentős mértékű csökkentése eddig még nem tudott megvalósulni (Központi Statisztikai Hivatal, 2010). A közlekedésből származó levegőszennyezettség másik nagyon fontos alkotója a korábban említett kisebb fogyasztású dízelüzemű gépjárművek kipufogógáz kibocsátásából származó korom részecskék, melyeknek globális légköri koncentrációja megnövekedett annak ellenére, hogy a fejlett országokban kibocsátását jelentősen mérsékelték az utóbbi két évtized során. A közlekedés, mint légszennyező forrás jelentősen hozzájárul a városi PM₁₀ városi környezetben mért tömegkoncentrációjának növekedéséhez.

Fontos kiemelni, hogy a városi levegőminőség télen rosszabb, mint nyáron a sekély inverzió kialakulása miatt, ami a felszín közelében stabilis légállapotot hoz létre, csökkentve a konvekciót és a keveredést. Az inverziós réteg magassága a reggeli órákban a legkisebb, így a hígulás mértéke is a legkisebb. Télen az alacsony hőmérséklet kedvez az illékony gázfázisú szennyezőanyagok aeroszol részecskékre történő kondenzálódásának, mely hatást súlyosbít a téli időszakra jellemző fatüzelés jelentős hozzájárulása a városi aeroszolhoz, melynek eredményeképpen a szerves vegyületek koncentrációja kiugróan nagyobb télen (Bi *et al.*, 2008). Különösen nagy a levegőszennyezettség völgyekben elhelyezkedő városokban, mivel ezek a körülmények kedveznek az inverzió kialakulásának. Fontos tényező még a beépítettség, mivel a magas épületek közötti keskeny utcákban megrekednek a szennyezőanyagok, amely a levegőminőség romlásához vezet. Az utcakanyonokban kialakult nagy szélsebesség csökkentheti a szennyezőanyagok koncentrációját, viszont így megnő a felporzás miatti aeroszol terhelés (Weber and Weber, 2008).

2.2.1. A városi légköri aeroszol jellemzése Európában

Európában az éves átlagos PM_{10} és $PM_{2.5}$ tömegkoncentráció 5–54 µg m⁻³ és 3–35 $\mu g m^{-3}$ között változik (Putaud *et al.*, 2010). Európa néhány részén a PM koncentráció a városi háttér területeken nagyobb, mint az utak mentén mért koncentrációértékek, ami mutatja ezen regionális területek vizsgálatának fontosságát. Észak- és Dél-Európa területén megfigyelhető, hogy a PM koncentráció a háttér területektől az egyre forgalmasabb városi területek felé fokozatosan növekszik. Azonban Közép-Európában a PM_{2.5} tömegkoncentráció hasonlóan nagy értékeket mutat a vidéki területeken, mint a városi háttér területeken, továbbá a forgalmas utak mentén mért koncentrációértékek nem kiugróan nagyobbak a városi háttér területeken vett aeroszol minták koncentrációértékeinél (Putaud et al., 2010). A 2005. évben az Európai Unió által meghatározott éves átlagos határérték PM_{10} tömegkoncentráció esetén 40 µg m⁻³, és a 2010. évben meghatározott éves átlagos határérték PM2.5 tömegkoncentráció esetén pedig 25 µg m⁻³. Korábbi tanulmányok alapján elmondható, hogy a nagy PM koncentráció elsődlegesen olyan meteorológiai körülmények következménye, melyek csökkentik a szennyező anyagok keveredésének és eloszlásának mértékét. Ilyen esetben a fő alkotója a városi PM_{10} illetve $PM_{2.5}$ frakciónak a $NO_3^{-}(5-17\%)$ és a szerves anyag (16-29%) (Putaud et al., 2004). Ez részben a komoly levegőszennyezések következménye hideg légköri körülmények mellett, mely kedvez a stabilis NH₄NO₃ részecskék kialakulásának a légkörben. Ilyen levegőkörnyezeti paraméterek esetén a korom hozzájárulása a PM_{2.5} tömegkoncentrációhoz 5–10%, és valamivel kevesebb a PM₁₀ koncentrációhoz (Van Dingenen *et al.*, 2004; Putaud *et al.*, 2004). Európára vonatkozóan elmondható, hogy a városi PM₁₀ és PM_{2.5} aeroszol fő összetevője az említett alkotók mellett még a SO₄^{2–}.

A PM₁₀ és PM_{2.5} kémiai összetétele azonban különböző Európa egyes területein. Közép-Európában a PM₁₀ frakcióra a nagyobb széntartalom a jellemző, míg Észak-Európában a nitráttartalom, Dél-Európában pedig az ásványi alkotók hozzájárulása jelentősebb. Közép-Európában a PM₁₀ városi aeroszol jellemezhető kisebb tengeri só, és nagyobb korom, illetve összes szén (TC) tartalommal. Az ásványi fázisok hozzájárulása a PM₁₀ frakcióhoz az utak mentén gyűjtött aeroszol minták esetén jelentős. A SO₄^{2–} és NO₃⁻ relatív hozzájárulása a PM₁₀-hez a vidéki területek felől a városi forgalmasabb területek felé fokozatosan csökken, ezzel szemben a TC és BC koncentráció viszont növekszik. A szerves anyag hozzájárulása a PM₁₀ és PM_{2.5} frakcióhoz hasonló a különböző mintavételi területeken (Putaud *et al.*, 2010).

2.2.2. A városi légköri aeroszol forráseloszlása

A városi levegő minőségének hatékony ellenőrzéséhez és szabályozásához elengedhetetlen, hogy ismerjük a városi légköri aeroszol lehetséges forrásait, illetve azonosítani tudjuk azokat a különböző mintavételi helyszíneken gyűjtött aeroszol minták elemzése során.

A geológiai eredetű források hozzájárulása a városi aeroszol PM_{10} frakciójához jelentősnek mondható, így ezen aeroszol fő alkotói a földkéreg eredetű elemek (Al, Si, K, Ca és Fe), illetve 4–15% közötti szerves szén (OC) és 1% alatti elemi szén (EC) tartalommal jellemezhetők (Watson *et al.*, 2001). A geológiai eredetű források közül kiemelkedő fontosságú a talaj, mely a fent említett szárazföldi eredetű elemek mellett még jelentős Mn tartalommal jellemezhető a PM_{10} és $PM_{2.5}$ frakcióban egyaránt. Ezen forrás hozzájárulásának mértéke a városi aeroszolhoz azonban az adott mintavételi helyszín meteorológiai paramétereinek függvénye is. A talaj eredetű aeroszol kémiai összetétele továbbá nagymértékben függ az adott alapkőzet összetételétől, és jelentősen módosíthatják azt a finom frakcióban ($PM_{2.5}$) az adott mintavételi helyszínre vonatkozó

antropogén eredetű tevékenységek (pl. közlekedés) is (Yatkin and Bayram, 2008).

Nagyon fontos forrása a városi aeroszolnak a közlekedésből származó emisszió. Ezen forrásból származó aeroszol kémiai összetétele nagymértékben függ a különböző gépjárművek égéstermék kibocsátásától és a mintavételi helyszínre jellemző kiülepedett por összetételétől (Watson et al., 2001; Chow et al., 2004). Ezen forrásból származó aeroszol fő alkotói az elemi (EC) és a szerves szén (OC) (He et al., 2006). Az EC tartalom 18% körüli, az OC mennyisége pedig 36 és 75% között változik. Az égéstermék kibocsátásból származó aeroszol 3-5% körüli SO₄²⁻ tartalommal és 0,01–0,05% közötti Br tartalommal jellemezhető (Watson and Chow, 2001). A benzin és dízel üzemű gépjárművek kipufogógáz emissziójára jellemző nyomjelző szerves vegyületek a hopán származékok és a poliaromás szénhidrogének (PAH) (Shrivastava et al., 2007). Továbbá ezen forrás megnöveli a városi aeroszol nitrát-tartalmát is, mivel a kipufogógáz kibocsátásból származó nitrogén-oxidok másodlagos termékei a nitrátok (Verma et al., 2010). Fontos megemlíteni az antropogén eredetű nyomjelző elemek (Cr, Zn, Mn, K, V, Cd, Ni és Pb) jelenlétét is (Yatkin and Bayram, 2008; Salma et al., 2005), mely elemek közel kétszer nagyobb mennyiségben találhatók meg a finom frakcióban, mint a durvában (Ho et al., 2003; Chow et al., 2004). A fékpofák kopásából származó aeroszolra jellemző alkotók a Cu, Ba és Sb (Schauer et al., 2006), a gumiabroncsok kopására a korom, OC és Zn, a kenőolajok égésére pedig a Zn és Ca jelenléte utal (Viana et al., 2008). A közlekedésből származó aeroszolnál fontos kiemelni, hogy a V és a Ni nyomjelző elemei a gázolaj égetésének (Yatkin and Bayram, 2007), melyek elsősorban a durva frakcióban jellemzőek (Yatkin and Bayram, 2008). Jelentős a légköri PM₁₀ frakcióban a közlekedés során felvert por összetételére jellemző földkéreg eredetű elemek jelenléte is, illetve megtalálhatók különböző szerves vegyületek is, mint az elsődleges szacharidok, melyek koncentrációja megnövekszik a légköri aeroszolban a kiülepedett por reszuszpenziója következtében (Simoneit et al., 2004).

A városi aeroszol fontos forrása a biomasssza égetés (fatüzelés), melyből főleg széntartalmú aeroszol származik (56 \pm 15% OC) (Watson and Chow, 2001). A főbb szervetlen alkotók a SO₄²⁻, Cl⁻, K⁺ és S. A biomassza füstjében a klór 95%-a, a kálium 85%-a van vízoldható formában (Watson and Chow, 2001). Ez utóbbi elemet a biomassza égetés nyomjelzőjeként is használják (ún. macro-tracer). A kálium

tömegaránya a $PM_{2.5}$ frakcióban nyílt tüzek esetén 0,02 és 13,6% között változhat (Chow *et al.*, 2004), ami az eltüzelt fa tulajdonságainak és az égés körülményeinek függvénye (Watson *et al.*, 2001). Az ebből a forrásból származó K mennyisége a durva frakcióban némileg nagyobb, mint a finom frakcióban. A biomassza égetés továbbá jól jellemezhető olyan vízoldható szerves vegyületekkel is, mint a szacharidok és az anhidro-szacharidok. Ezek közül fontos kiemelni a levoglukozánt, amely a biomassza égetés általánosan elterjedt nyomjelző vegyülete (Simoneit *et al.*, 1999; Simoneit, 2002).

Egyes országokban, különösen Kínában a széntüzelés fontos forrása a városi aeroszolnak, főleg a téli hideg időszakokban. A széntüzelésből származó aeroszol fő alkotói a Ca, Al, Fe, Na, K és Mg, mint földkéreg eredetű elemek, melyek jelenléte a finom frakcióban jelentősebb, mint a durvában. Azonban széntüzelés során is kerülnek kisebb mennyiségben nyomjelző elemek a légkörbe (Cr, Cu, Ni, Pb és V) (Chow *et al.*, 2004;Watson *et al.*, 2001). Továbbá a széntüzelés során keletkező aeroszol jelentős mennyiségű szulfát-tartalommal is jellemezhető, mivel a folyamat során keletkező S először kén-dioxiddá oxidálódik, majd fotokémiai oxidáció során szulfáttá alakul (Verma *et al.*, 2010).

Fontos forrásai továbbá a városi aeroszolnak a különböző ásványokat alkalmazó iparágak, mint például a mészkő- és dolomitbányák, az aszfaltkeverő üzemek és a cementgyárak. Ezekből jelentős mennyiségű Ca kerül a légkörbe, melynek hozzájárulásának mértéke a PM₁₀ frakcióban 25% körüli, a PM_{2.5} frakcióban pedig 7% köré tehető (Yatkin and Bayram, 2008). Fontos kiemelni a széntüzelésű cementégető kemencék használatát, mely során kibocsátott aeroszol fő alkotói a Ca (~20%), K (~5%), Fe (~1,6%) és Al (~1%). Azonban ezen forrás kibocsátásának kémiai összetétele is nagymértékben függ a gyártás során felhasznált alapanyagok összetételétől. Ennek eredményeként változó mennyiségben megtalálható nyomjelző elemként a Cd, Cr, Cu, Pb és V (Vega *et al.*, 2001; Ho *et al.*, 2003).

A légköri aeroszol egyéb forrásai között meg kell említeni az acélgyártást, melynek kibocsátása során jelentős mennyiségű Zn, Fe, Pb és Mn, illetve kisebb mennyiségű Cd, Cr, Cu és Ni kerül a légkörbe (USEPA, 2002), melyek szintén jellemző alkotói a PM₁₀ és a PM_{2.5} frakciónak egyaránt (Yatkin and Bayram, 2008). Főleg egészségügyi szempontból említhetjük a városi aeroszol lehetséges forrásai között a különböző

hulladékégetőket, mivel a műanyagok égetése során jelentős mennyiségű ftalát-észter, illetve a környezetre káros hatással bíró PAH vegyület kerül a légkörbe (Bi *et al.*, 2008). Érdekességként elmondható még, hogy különböző nyomjelző szerves vegyületek segítségével ma már sikerült a főzést és sütést is forrásként azonosítani a városi aeroszolban. A koleszterin például jó nyomjelzője a hús sütésének (Shrivastava *et al.*, 2007).

2.2.3. A reszuszpendált városi aeroszol

A városokban az utakra kiülepedett por részecskék könnyen felverődnek a közlekedés és a szél által, így ezek jelentős forrásai lehetnek a városi légköri aeroszolnak. Korábbi tanulmányok is jelentős forrásként azonosították városi környezetben a PM_{2.5} és PM₁₀ frakcióban egyaránt az útfelületekről felverhető aeroszol részecskéket, az építkezési és bontási munkálatokat, illetve a kopár felszínek porzását (Chow and Watson, 2002). Télen az utak szórása is jelentős forrása a városi aeroszolnak, mivel a részecskék gyorsan felverődnek és a légkörbe jutnak a közlekedés következtében (Patra et al., 2008). A reszuszpendált por hozzájárulása a városi PM₁₀ aeroszolhoz jelentős mértékű (Chow and Watson, 2002; Ho et al., 2003; Vega et al., 2001), de ezen arány számszerűsítése csupán egy becslés eredménye, mivel nagymértékben függ az időjárási körülményektől, az útfelszíntől és a közlekedéstől (Cowherd et al., 1992; Watson et al., 2001). Az említett tanulmányokban a hozzájárulás mértékének meghatározása a kémiai összetétel alapján történt. Hong Kong-ban a földkéreg eredetű forrás hozzájárulását az Al, mint nyomjelző elem koncentrációjának ismeretében becsülték meg, ami így 10%-nak adódott a PM₁₀, illetve 6%-nak a PM_{2.5} frakció esetén (Ho et al., 2003). Ezekben a tanulmányokban a különböző források hozzájárulását receptor modellezés segítségével becsülték meg, ami teljes mértékben nem elfogadható pontatlanságuk miatt. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján azonban elmondható, hogy a PM₁₀ tartományba tartozó részecskék jelentős forrásai a talaj, az építkezési munkálatok, a cementgyárak, a gépjárművek kibocsátása, a széntüzelés, az olajégetés és az acélgyárak (Li et al., 2003).

A reszuszpendált aeroszol minták elemi összetétele ICP-MS (Manno et al., 2006), XRF (Lu et al., 2010), PIXE (Li et al., 2003), INAA (Quadir et al., 2012) vagy AAS (Merešová et al., 2008) módszerrel vizsgálható, mely analitikai módszerek során detektált elemek segítségével a reszuszpendált por, mint lehetséges városi aeroszol forrás jellemezhető. A reszuszpendált városi aeroszol olyan nehézfémek jelenlétével azonosítható a légköri aeroszolban, mint a Ba, Cu, Cr, Mo, Pb, Sb és Zn (Manno et al., 2006). Ezek közül a Cu, Sb és Mo elemek származhatnak a fékpofák kopásából (Sternbeck et al., 2002). A rezet, mint ötvözőt alkalmazzák a fékpofáknál a megfelelő hővezetés biztosításához. Az antimon növeli a fékek stabilitását, illetve adalékanyagként használják a gumiabroncsok vulkanizálásához is (Krachler et al., 1999). Egy tanulmány alapján a réz és a molibdén származhat a gépkocsikban lévő olajszivattyúk működéséből (De Miquel et al., 1997). A szelént kenőanyagként alkalmazzák a gumiabroncsok gyártása során (Siegel, 2002), de kísérője a kőolajfinomításból származó részecskekibocsátásnak is (Manno et al., 2006). A báriumot BaSO₄ formájában használják a fékpofák tömörségének növeléséhez (Sternbeck et al., 2002). A cink a gépjárművek mechanikai kopásából (Jiries et al., 2001), illetve a gumiabroncsok kopásából származhat (Akhter and Madany, 1993; Arslan, 2001). A reszuszpendált városi aeroszol mintákban detektálható továbbá vanádium és nikkel, melyek forrásai a különböző fosszilis tüzelőanyagok, olajok és üzemanyagok égetése (Rodríguez et al., 2004). Természetesen a reszuszpendált por mintákban nagy mennyiségben megtalálhatók a földkéreg eredetű fémalkotók is, mint az Al, Ti, Sc, Na, Fe és Mg (Han et al., 2007), illetve a talaj reszuszpenziója jelentős forrása a szerves vegyületeknek is (Bi et al., 2008).

A reszuszpendált városi aeroszolra IC módszer segítségével meghatározott legfontosabb vízoldható szervetlen ionok a Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- és SO_4^{2-} . A Ca^{2+} és a SO_4^{2-} fő forrásaként az ipari kibocsátást és az építkezéseket említhetjük. A NO_3^- származhat a gépjárművek kibocsátásából, a széntüzelésből és a nehézolajok égetéséből. Szárazföldi környezetben a Cl^- és a Na^+ fő forrásai pedig a különböző ipari létesítmények, de főleg a szennyvíztisztító telepek (Han *et al.*, 2007).

Egy korábbi tanulmány alapján fontos megemlíteni, hogy a reszuszpendált aeroszol részecskékben jelentős a policiklikus aromás szénhidrogének (PAH) koncentrációja, amelyek a forgalmasabb területeken vett aeroszol minták PM₁₀ frakciójában dúsulnak (Martuzevicius *et al.*, 2011). Az 1. táblázat tartalmazza a reszuszpendált városi aeroszol

mintákban GC-MS módszerrel már azonosított PAH vegyületeket, melyek közül több rendelkezik genotoxikus illetve karcinogén hatással egyaránt.

1. táblázat. PAH vegyületek a reszuszpendált városi PM₁₀-ben (Martuzevicius et al., 2011).

Vegyület neve	Rövidítés	Gyűrűk száma
Naftalin	Nap	2
2-Metilnaftalin	2MeNap	2
1-Metilnaftalin	1MeNap	2
Bifenil	Bph	2
2,3–Dimetilnaftalin	dMeNap	2
Acenaftilén	Acy	3
Fluorén	Fl	3
1-Metilfluorén	1MeFl	3
Fenantrén	Phe	3
1-Metilfenantrén ^a	1MePhe	3
2-Metilfenantrén	2MePhe	3
3-Metilfenantrén	3MePhe	3
Antracén	Ant	3
1-Metilantracén	1MeAnt	3
2-Fenilnaftalin	2PheNap	3
Fluorantén ^a	Fla	4
Pirén	Pyr	4
1–Metilpirén	1MePyr	4
Retén	Re	4
Benzo(a)antracén	BaA	4
Krizén	Chry	4
Benzo(b)fluorantén ^{a,b}	BbF	5
Benzo(k)fluorantén ^{a,b}	BkF	5
Benzo(a)pirén ^{a,b}	BaP	5
Perilén ^a	Per	5
Dibenzo(a,h)antracén ^{a,b}	dBaAnt	5
Indeno(1,2,3-c,d)pirén ^{a,b}	IndP	6
Benzo(g,h,i)perilén ^a	BghiPer	6

^a: Genotoxikus (WHO/IPCS, 1998) ^b: Lehetséges karcinogenitás (WHO/IPCS, 1998)

A közlekedés eredetű szennyező források azonosítása aeroszol mintákban a különböző PAH vegyületek arányaival is lehetséges, melyeket egy korábbi tanulmányban már sikeresen alkalmaztak útmenti por jellemzésére (Wang et al., 2009). Ha a Fla/(Fla+Pyr) arány 0,4-0,6 közötti, akkor az a benzin eredetre utal (Tsapakis and Stephanou, 2002), viszont ha ez az érték 0,6–0,7 körüli, az a dízel üzemű gépjárművek kibocsátását jelzi (Sicre et al., 1987). A BaA/(BaA+Chyr) arány 0,22-0,55 közötti értéke szintén a benzin üzemű (Simcik *et al.*, 1999), míg 0,38–0,64 közötti értéke pedig a dízel üzemű gépjárművek kibocsátására utal (Sicre *et al.*, 1987). Az IndP/(IndP+BghiPer) arány 0,18–0,22 közötti értéke is utalhat a benzin üzemű gépjárművek kibocsátására (Tang *et al.*, 2005), illetve 0,33–0,50 körüli értéke pedig a dízel üzemű gépjárművek emissziójára (Martuzevicius *et al.*, 2011).

A mintavételi módszerekkel kapcsolatban fontos azonban kiemelni, hogy a korábbi tanulmányokban a reszuszpendálható aeroszol részecskéket sepréssel gyűjtötték össze (Wei et al., 2009; Han et al., 2007; Manno et al., 2006; Ho et al., 2003), majd laboratóriumban végezték el a minták reszuszpenzióját, illetve méret szerinti elválasztásához szitálást alkalmaztak (Zhao et al., 2006; Chow et al., 2004). Ezzel a módszerrel azonban elvesztették a kisebb mérettartományba tartozó, tehát az egészségügyi szempontból legfontosabb aeroszol részecskéket, illetve megváltoztatták a részecskék fizikai tulajdonságait (pl. aggregáció). Egy tanulmányban vizsgálták a reszuszpendált városi aeroszol nagyság szerinti eloszlását, mely során az utakra kiülepedett por összegyűjtése után a mintákat leválasztották egy 0,6 mm lyukátmérőjű szitán. Ezután laboratóriumban a minták egy részét SSPD, másik részét pedig APS műszer segítségével vizsgálták. Az eredmények alapján a számkoncentráció méret szerinti eloszlásában 1 µm-nél található egy maximum, a tömegkoncentráció méret szerinti eloszlásában pedig van egy másodlagos maximum az 5-10 µm közötti tartományban, de a tömeg legnagyobb hányadát a 30 µm-nél nagyobb aeroszol részecskék teszik ki (Chen et al., 2006). A korábban említett mintavételi hibák elkerülése érdekében azonban egy speciális mintavevő berendezést építettek közvetlen por mintavételére. A mintavételi módszer során az utakra kiülepedett port egy PVC kamra segítségével közvetlenül reszuszpendálják. A 10 µm-nél nagyobb részecskék a kamrában kiülepszenek, viszont az ennél kisebb részecskék egy csőrendszeren keresztül levegőáram segítségével egy PM₁₀-es leválasztón jutnak keresztül, majd egy 47 mm átmérőjű kvarc vagy teflon szűrőn gyűjtik azokat (Amato et al., 2009).

A szél, illetve a közlekedés által felvert por részecskék jelentős egészségkárosító kockázatot jelenthetnek, tehát a reszuszpendált por részecskék hatásai közül számunkra az egészségre gyakorolt hatás vizsgálata lehet a legfontosabb, mivel már az 1990-es években is kimutatták, hogy a közlekedés során felvert por komoly egészségügyi problémákat okozhat (Han *et al.*, 2007; Pearce and Crowards, 1996).

2.2.4. A városi aeroszol egészségkárosító hatásai

Az emberi szervezetben a belélegzett szennyező anyagok lerakódnak a tüdőben, vagy feloldódnak, esetleg a vérárammal a szervezet különböző részeibe jutnak el, ahol közvetlen egészségkárosító hatásokat fejthetnek ki. A légszennyező anyagok rövidtávú hatásai közé tartozik a szem, az orr és a torok irritációja, illetve a felső légúti megbetegedések előidézése. Légszennyezés hatása lehet a fejfájás, az émelygés, a hányinger és az allergiás reakciók. Hosszútávú hatások között meg kell említeni a krónikus légúti betegségeket, tüdőrákot, szívbetegségeket, agy- és idegrendszeri megbetegedéseket, máj- és vesekárosodást. A különböző szennyező anyagok azonban közvetett módon is kihatnak egészségünkre, mivel a légkörből a felszínre kiülepedett szennyezőanyagokat a növények és az állatok is felveszik, valamint bekerülhetnek az ivóvízbe is, majd végül a táplálékláncon keresztül az emberi szervezetbe. Azonban ha az emberi szervezetet nézzük, a légszennyező anyagok káros hatására a légzőrendszer a legérzékenyebb, melynél a legfontosabb funkciót az orrüreg végzi, mivel ez távolítja el a belélegzett levegőből a légköri aeroszol részecskék jelentős részét. Ezután a garaton és a gégén áthaladva a levegő a légcsőbe jut, amelyet nyálkahártya borít, és belülről csillószőrök találhatók benne, melyek visszasöprik az aeroszol részecskék egy részét a garatba. Ezután a levegő a főhörgőkön keresztül kerül a tüdőbe, ahol közvetlen kapcsolatba kerül a vérárammal, mely a sejtek működéséhez szükséges oxigént szállítja, illetve az anyagcsere során keletkezett szén-dioxidot szállítja el. A tüdőnk sejtjei ezért károsodhatnak közvetlenül a különböző légszennyező anyagoktól, illetve a tüdőszövet bioaktivációs enzimei a szerves légszennyező anyagokat reaktív vegyületekké alakítják, és így másodlagos tüdőkárosodást okoznak (Gelencsér and Molnár, 2012).

A természetes és antropogén forrásokból egyaránt származó légköri aeroszol részecskék egészségkárosító hatása nagymértékben függ a kémiai összetételük mellett a méret szerinti eloszlásuktól is (Pöschl, 2005), ezért az egészségügyi határértékük megállapítása nem egyszerű. Epidemiológiai vizsgálatok alapján elmondható, hogy az egészségre a 10 μ m-nél kisebb (PM₁₀) részecskék jelentik a legnagyobb veszélyt, mivel ezek jutnak el a mélyebb légutakba (Salma *et al.*, 2002a). Egy pollenrészecskékkel foglalkozó kutatás során vizsgálták az aeroszol részecskék légzőrendszeri kiülepedésének helyét és mértékét egy ún. sztochasztikus tüdőmodell továbbfejlesztett

változatának alkalmazásával (Horváth et al., 2009). A vizsgálat során megállapították, hogy a 20-50 µm nagyságú részecskéket nagy hatékonysággal kiszűri a felső légút védelmi rendszere, különösen az orrnyálkahártya, viszont az ennél kisebb részecskék mélyen bejuthatnak a légutakba, sőt az 1–10 µm közötti részecskék nagy valószínűséggel bejutnak a tüdő mélyebb régióiba is (Horváth et al., 2009). Ezen okból a PM₁₀ tömegkoncentrációjára vonatkozóan állapították meg az egészségügyi határértéket, ami Magyarországon és az Európai Unióban 50 µg m⁻³ 24 órás átlagban (egy évben legfeljebb 35 alkalommal léphető túl), illetve 40 μ g m⁻³ éves átlagban (4/2011. VM rendelet). A légzőrendszerbe jutó és ott kiülepedő aeroszol részecskék mérete azonban függ a belégzés sebességétől és mélységétől is. Nyugalmi állapotban a légzőrendszerünk sokkal hatékonyabban szűri ki a káros részecskéket, mint intenzív légzéskor. Az aeroszol részecskék önmagukban, tehát toxikus, karcinogén és mutagén komponensek jelenléte nélkül is kockázatot jelentenek egészségünkre, mivel irritálhatják a szem kötőhártyáját és a felső légutak nyálkahártyáját. Ezenkívül a részecskék belégzése a légzőszervi betegek állapotát jelentősen lerontja, csökkenti a tüdő ellenálló képességét a fertőzésekkel és toxikus anyagokkal szemben. Az aeroszol részecskék egészségkárosító hatását azonban tovább súlyosbítja, hogy számos toxikus nehézfém (Pb, Cd, Cr) (Jarup, 2003), illetve karcinogén, mutagén és toxikus szerves vegyület található meg bennük. Ennek eredményeképpen a légutakba kerülő aeroszol részecskék okozhatnak irritációt, illetve mérgező és rákkeltő hatásuk miatt akut és krónikus megbetegedést, sőt halált is (Han et al., 2007). Az említett nehézfémek közül a Cd a vese működésének zavarát és tüdőrák kialakulását okozhatja. A Cr rákkeltő hatású, mely elsősorban a hörgőket érinti. Az Pb meggátolja a hemoglobin képződését, károsítja az idegrendszert, a veseműködést, a béltraktust, az ízületeket és a reproduktív rendszert, illetve tartós hatás esetén a gyermekek idegrendszerét (Ernhart, 2006). Fontos még megemlíteni, hogy a városi légköri aeroszol egyik legjelentősebb alkotója a korábbi fejezetben már említett dízelüzemű gépjárművek kipufogógáz kibocsátásából származó korom részecskék, melyek jelentősen megnövelik a szív- és érrendszeri megbetegedések, illetve a légúti betegségek kockázatát (Lin et al., 2002). Ezenkívül kimutatható a rákbetegségek gyakoriságának növekedése a koromrészecskék felületéhez kötődő rákkeltő szerves vegyületek (PAH) következtében (Ravindra et al., 2008).

2.3. ÖKOTOXIKOLÓGIA

A légköri aeroszol részecskék ökotoxikológiai hatásait már széles körben tanulmányozták a korábbi évek során, ennek ellenére mégis kevés információval rendelkezünk a légköri aeroszol ökotoxicitására vonatkozóan.

2.3.1. Ökotoxicitás tesztek

Az ökotoxikológiai tesztek kontrollált és reprodukálható tesztek, melyek segítségével a különböző környezeti hatások eredményeképpen kialakult ún. ökológiai válaszok számszerűsíthetők. Ezek az ökológiai válaszok jelezhetik az ökotoxikológiai tesztek végpontjait (Suter, 1993). A mortalitás is egy ilyen széles körben alkalmazott végpont, de megemlíthetjük a szubletális végpontok között a növekedés vagy fejlődés gyengülését, a különböző biokémiai működési zavarokat és a morfológiai rendellenességeket (Hermans, 2013). Az ökotoxikológiai tesztek célja, hogy meghatározzuk a környezetre gyakorolt hatások, a természet és az ökológiai válaszok közötti összefüggést (Walker et al., 2006). A minták ökotoxicitását általában EC_x értékben fejezik ki, ami azt az effektív koncentrációt jelenti, amely x%-os ökológiai gátlást okoz. A leggyakrabban használt érték az EC₅₀, amely azt a koncentrációt jelzi, amely 50%-os gátlást okoz a kontrollhoz viszonyítva (Hermans, 2013). Az ökotoxikológiai gyakorlatban a Vibrio fischeri baktérium biolumineszcencia-gátlásán alapuló vizsgálat a legelterjedtebben alkalmazott bakteriális teszt. A Vibrio fischeri biolumineszcens tengeri baktérium, és a szervezetét ért toxikus hatások a fénykibocsátásának csökkenését eredményezik. A gátlás mértéke arányos a toxikus hatás erősségével (3. ábra), és jól számszerűsíthető végpont, mivel a fénykibocsátás luminométerrel mérhető. A tesztet 1981-ben kezdték el forgalmazni, és ma már ennek a továbbfejlesztett és standardizált változata Microtox néven kereskedelmi forgalomban kapható (Kováts et al., 2011).



3. ábra. A lumineszcencia gátlás és a toxikus vegyület koncentrációjának összefüggése (*Hermans, 2013*).

A biolumineszcencia közvetlen kapcsolatban van a légzés hatásfokával, jól jelzi az anyagcsere folyamatok működését, illetve jó korrelációt mutat korábban magasabb rendű élőlényeken végzett *in vivo* toxicitás tesztekkel. Egy korábbi tanulmány alapján elmondható, hogy a gyógyszeripari toxinok Microtox vizsgálata során megállapított EC_x értékek jól korrelálnak az egerek túlélési hajlamának tesztelése során meghatározott LD (letális dózis) értékekkel (Fort, 1992). Egy másik tanulmányban a Microtox tesztet összehasonlították másik két, halakon végzett biovizsgálat eredményeivel, amelyek alapján elmondható, hogy a három teszt során meghatározott toxicitás jól korrelál

A tesztszervezet (*Vibrio fischeri*) tengeri baktérium, így a teszt alapváltozata vizes fázissal dolgozik, amelyre számos hazai szabvány létezik (MSZ EN ISO 11348). Korábbi tanulmányokban iszap és pernye minták (Papadimitriou *et al.*, 2008), sőt légköri szennyezőanyagok ökotoxikológiai hatásának becslésére is alkalmazták már a Microtox rendszert (Triolo *et al.*, 2008; Vouitsis *et al.*, 2009; Lin and Chao, 2002). A légköri szennyezőanyagok ökotoxicitásának meghatározásához a szerves alkotókat SPMD (SemiPermeable Membrane Devices: féligáteresztő membrán) segítségével dúsítják, majd azt aceton:DMSO (dimetil-szulfoxid) elegyével extrahálják. Ezt követően az acetont N₂ áram segítségével közvetlenül vizsgálható (Triolo *et al.*, 2008).

Egy másik mintaelőkészítési módszer alapján az SPMD segítségével dúsított mintát diklórmetánnal extrahálták, szárazra párolták, majd 1 ml DMSO-ban oldották vissza (Isidori *et al.*, 2003). Egy tanulmányban vizsgálták azonban dízel üzemű gépjárművek kibocsátásából származó aeroszol ökotoxicitását is, mely módszer során a teflon szűrőre gyűjtött aeroszol mintákat Soxhlet extrakció során diklórmetánnal extrahálták, szárazra párolták majd 1 ml DMSO-ban visszaoldották (Vouitsis *et al.*, 2009).

Az említett vizsgálatok során kapott ökotoxicitás értékek azonban nem tükrözik hűen az adott komponensek tényleges környezeti hatását. A szerves oldószerek (DMSO és DKM) alkalmazása extrém körülmények között (pl. Soxhlet-extrakció) az aeroszol minták ökotoxikológiai hatásának felülbecsléséhez vezethet, mivel olyan komponensek is oldatba kerülhetnek, amelyek egyébként biológiailag nem hozzáférhetők (Kováts *et al.*, 2012). Egy olyan vizsgálati módszer sokkal megfelelőbb lenne, mely során közvetlen kapcsolat alakul ki a teszt szervezet és az aeroszol részecskék között, mivel az ökotoxicitás legnagyobb mértékben a részecskék felületéhez kötődő vagy vizes (fiziológiás) oldatban kioldódó vegyületektől függ (Harkey and Young, 2000).

2.3.2. Szilárd fázisú minták ökotoxicitásának meghatározása közvetlen módszerrel

Az említett problémára lehet megoldás két kutató által, egymástól függetlenül kidolgozott tesztprotokoll (Brouwer *et al.*, 1990; Tung *et al.*, 1990), mely a tesztbaktériumok és a szilárd minta (eredetileg üledék vagy talaj) közötti közvetlen érintkezésen alapul. Ebben a tesztszervezetek vizes szuszpenzió formájában egy megadott expozíciós ideig érintkeznek a szilárd részecskékkel (talaj vagy üledék), majd az expozíció után a szilárd frakciót eltávolítják szűréssel, és a meghatározást a szűrletből végzik. Ennek a módszernek a hátránya, hogy a szűrés által a szilárd részecskék felületéhez kötődő baktériumok is távoznak, így a visszamaradó szuszpenzió sűrűsége (Ringwood *et al.*, 1997), illetve a fénykibocsátás mértéke csökken (Campisi *et al.*, 2005).

Lappalainen és munkatársai (Lappalainen *et al.*, 1999; 2001) e hibák kiküszöbölésére egy új eljárást dolgoztak ki szilárd minták ökotoxicitásának meghatározására, amit 2010-ben szabványosítottak (ISO 21338:2010). E protokoll alkalmazásához külön berendezést fejlesztettek, az Ascent Luminométert. A készülék elsősorban kinetikus

toxicitás mérésére alkalmas (Lappalainen *et al.*, 1999). A vizsgálati módszer során a szilárd fázisú mintát a baktérium-szuszpenzióhoz (2% NaCl tartalom) adják, majd ezután a műszer 30 másodperces időszakban folyamatosan rögzíti a fénykibocsátás jellegét és lefutását. A kontrollban a baktériumok felvillanak (innen kapta a rendszer a Flash System nevet), majd a fénykibocsátásuk közel állandó marad (4/a. ábra). Ezzel szemben toxikus közegben a baktériumok felvillannak, majd a minta gátló hatására a fénykibocsátásuk gyakorlatilag azonnal csökken (4/b. ábra). Ennek segítségével az egyes minták ökotoxicitása már 30 másodpercen belül számszerűsíthető (Kováts *et al.*, 2011). Egy tanulmányban ezt a módszert alkalmazták nanorészecskék (ZnO és CuO) toxicitásának becslésére (Mortimer *et al.*, 2008).



4. ábra. Fénykibocsátás lefutása a kontrollban (a) és toxikus mintában (b)
(Kováts et al., 2011).

További fejlesztés vált szükségessé azonban a minta zavarosságának figyelembe vételére, mivel a szuszpenzió színe, illetve a szilárd részecskék Tyndall szórása gyengíti a baktériumok által kibocsátott lumineszcens fényt, ami nem toxikus minta esetén virtuális toxicitást eredményezne (Lappalainen *et al.*, 2001). A mérés során azonban a kapott jel alapján a zavarosság okozta fénykibocsátás csökkenés elkülöníthető a toxikus hatástól, mivel a kontrollhoz viszonyítva már kezdetben is alacsonyabb a fénykibocsátás, és ez állandó is marad (5/a ábra). A zavaros és egyben toxikus minta esetén kapott jel jellegzetessége pedig abban van, hogy a kontrollhoz képest eleve alacsonyabb fénykibocsátás a kezdeti felvillanás után a toxikus hatás következtében
tovább csökken, így detektálható a toxikus mintára jellemző csúcs (5/b. ábra) (Kováts *et al.*, 2011).



5. ábra. Fénykibocsátás lefutása zavaros nem toxikus (a) és toxikus (b) mintában (*Kováts et al., 2011*).

A toxicitás számszerű értékelése a beállított (maximum 30 perces) expozíció után számított gátlás alapján történik az alábbi képletek alapján (Lappalainen *et al.*, 1999; Lappalainen *et al.*, 2001):

$$KF = IC_{30}/IC_0 \tag{1}$$

$$INH\% = 100 - 100 \times [IT_{30}/(KF \times IT_0)]$$
(2)

ahol *KF* a korrekciós faktor, IC_{30} a kontrollban mért lumineszcencia intenzitás 30 perc expozíció után RLU-ban (relative luminescence unit) kifejezve, IC_0 a kontrollban mért kezdeti lumineszcencia intenzitás (RLU-ban kifejezve), IT_{30} a mintában mért lumineszcencia intenzitás 30 perc expozíció után (RLU-ban kifejezve), IT_0 a mintában mért kezdeti lumineszcencia intenzitás (RLU-ban kifejezve). Az *INH* a gátlás %-ban kifejezve.

A képlet alapján elmondható, hogy a kontrollban mért fénykibocsátás értékét csak a korrekciós faktor kiszámításánál kell használni, és a toxikus mintában létrejött gátlás mértékét a mért expozíció előtti és utáni fénykibocsátás alapján kell kiszámolni. Ez a

számolási mód ad lehetőséget annak figyelembevételére, hogy a zavaros vagy sötét mintákban eleve kisebb a leolvasható lumineszcencia érték. A műszerhez tartozó Ascent szoftver kiszámolja továbbá az EC_{50} és EC_{20} értékeket, azaz azokat a koncentrációértékeket, amelyek 50 illetve 20%-os gátlást okoznak (Kováts *et al.*, 2011). A rendszer megfelelő működését igazolja, hogy korábbi tanulmányokban sikeresen alkalmazták szennyezett talajok és üledékek ökotoxikológiai hatásának megállapítására (Pollumaa *et al.*, 2004; Heinlaan *et al.*, 2007). A rendszer nagy előnye abban rejlik, hogy nagyon kicsi a mintaigénye (170 µl szuszpenzió), így aeroszol minták ökotoxicitásának meghatározására is ideális módszer lehet.

3. CÉLKITŰZÉS

A fentiekben részletesen bemutattam a városi légköri aeroszol méreteloszlását, kémiai összetételét és lehetséges forrásait, valamint tárgyaltam a városi aeroszol lehetséges egészségkárosító hatásait. Az elsődleges aeroszol források közül kiemeltem a jelentős részben a közlekedéshez köthető aeroszol reszuszpenziót (felporzást), ami bizonyos körülmények között nagymértékben hozzájárulhat a városok PM₁₀ szennyezettségének kialakításához. Az ezzel foglalkozó korábbi tanulmányok többségében azonban a reszuszpendálható PM₁₀ mintavételére off-line mintavételt és laboratóriumi méretelválasztást alkalmaztak, ami korántsem tekinthető a környezeti hatásokat megfelelően szimuláló módszernek, elsősorban a kapott méreteloszlás szempontjából. Ezen tudományos előzmények figyelembevételével kutatásaim célja a reszuszpendálható városi aeroszol belélegezhetó frakciójának (PM₁₀) a környezetben lejátszódó folyamatok szimulálásával közvetlenül az útfelszínről történő on-line gyűjtésére alkalmas mintavevő berendezés kifejlesztése, ezen aeroszoltípus kémiai, fizikai és morfológiai jellemzése, a városi PM₁₀ légköri aeroszolhoz történő potenciális hozzájárulásának mértékének meghatározása, illetve lehetséges forrásainak azonosítása volt. A speciális mintavevő berendezés alkalmazásával "bulk" formájában gyűjtött reszuszpendált PM₁₋₁₀ frakció lehetővé teszi az ásványi fázisok meghatározását, ami értékes kiegészítő információval szolgálhat ezen aeroszoltípus eredeti forrásainak pontosabb azonosításához.

A kutatásaim idején történt a gátszakadás Kolontáron a bauxitfeldolgozó üzem egyik zagytárolójánál, melynek következményeként nagy mennyiségű lúgos kémhatású vörösiszap ömlött a környező területekre. A katasztrófa után haladéktalanul szükségessé vált az érintett területeken felporzási vizsgálatok elvégzése a vörösiszap üledék korábban is ismert erős kiporzási hajlama miatt. Ehhez nyújtott segítséget az akkor fejlesztés alatt álló speciális reszuszpendált PM₁₀ mintavevő berendezés, melynek sikeres alkalmazásával nemzetközileg is elsőként vált lehetségessé vörösiszapból származó belélegezhető részecskék helyszíni kiporzási vizsgálatainak elvégzése.

További célom volt különböző forrásokból származó aeroszol minták ökotoxicitásának közvetlen meghatározása. Ezen módszer alapjául vettem a *Vibrio fischeri* baktérium biolumineszcencia gátlásán alapuló ökotoxicitás teszt szilárd mintákra standardizált változatát, melynek adaptációjával és egy mintaelőkészítési módszer kifejlesztésével (Kováts *et al.*, 2012) lehetségessé vált különböző aeroszol minták közvetlen és környezeti hatás szempontjából releváns ökotoxikológiai vizsgálatának elvégzése.

4. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK ÉS EREDMÉNYEK

4.1. A RESZUSZPENDÁLT VÁROSI AEROSZOL JELLEMZÉSE

A városi levegőminőséget nagymértékben befolyásolják a közlekedésből származó aeroszol részecskék, beleértve a közvetlen égéstermék kibocsátást, a fékpofák és a gumiabroncsok kopását, illetve a szél és gépjárműforgalom által az útfelszínről felvert reszuszpendált port. A reszuszpendált por hozzájárulása a városi PM₁₀-hez akár 30% is lehet, ezért levegőkémiai vonatkozásban nagyon fontos ezen városi aeroszol forrás fizikai és kémiai jellemzése, illetve egészségkárosító hatásainak vizsgálata.

4.1.1. A mobil mintavevő berendezés felépítése és működése

Munkám során kifejlesztettem egy mobil mintavevő berendezést reszuszpendált aeroszol részecskék (PM₁₀) gyűjtésére, amely az erős szél vagy nagyobb sebességű járműforgalom hatását szimulálva reszuszpendálja a kiülepedett részecskéket, majd közvetlenül az útfelszín felett gyűjti azt kétfokozatú méret szerinti elválasztást alkalmazva. A mintavevő berendezés felépítése a 6. ábrán látható.



6. ábra. A mintavevő berendezés felépítése.

A mintavevő berendezés kialakítása során egy rozsdamentes acélból készült palástot (hosszúság: 600 mm, szélesség: 400 mm, magasság: 170 mm) rögzítettem egy laboratóriumi kézikocsi elejére a felszíntől 0,5 cm magasságban, melyhez két bemenő csonkon keresztül 65°-os szögben (felszínhez viszonyítva 30°-os szögben) egy lombfúvót (Makita UB1101) csatlakoztattam műanyag flexibilis tömlőn keresztül. Az így kialakított palást belsejében az egymással részben szembe, illetve a felszín felé irányított nagy sebességű levegőáramok hatására erős turbulencia alakul ki, ami felporzást idéz elő. Habár a mintavevő berendezés kialakításából adódóan nem légmentesen zárt, és a befúvott levegő környezeti, a palást alatt fenntartott erős turbulencia hatására kialakuló reszuszpendált aeroszol tömegkoncentráció sokkal nagyobb (kb. ezerszeres), mint a környezeti levegő PM₁₀ koncentrációja, így ez utóbbi hozzájárulása elhanyagolható. A levegőáram sebességét anemométer segítségével mértem a palást bemenő csonkjánál, ami kb. 18 m s⁻¹-nak adódott. Az előleválasztó palástot egy rozsdamentes acélból készült csővel (hosszúság: 200 mm, átmérő: 100 mm) csatlakoztattam egy műanyag flexibilis tömlőrendszerhez (hosszúság: 1,8 m, belső átmérő: 30 mm). Számításaim szerint ebben a tömlőben kialakuló áramlási profil és sebesség mellett a kb. 110 µm-nél nagyobb aerodinamikai átmérővel rendelkező részecskék gravitációsan kiülepedtek, így a mintavevő PM₁₀ előleválasztó fejének terhelése jelentősen csökkent. Ez az állítás a cső belső átmérőjének (30 mm), és a mintavevő áramlási sebességének (16,7 l min⁻¹) ismeretében a csőrendszerben kialakult lineáris áramlási sebesség (V) és a gravitációs ülepedésre jellemző Stokes-egyenlet (v_s) felhasználásával végzett számításokkal alátámasztható (amennyiben feltételezzük, hogy a részecskék sűrűsége 1 g cm $^{-3}$).

$$d_{cs\tilde{o}} = 0,03 \ m \to r = 0,015 \ m$$
 (1)

$$t = r^2 \pi = 7,069 \times 10^{-4} m^2 \tag{2}$$

$$v = 16,7 \, l \, min^{-1} = 2,783 \times 10^{-4} m^3 s^{-1} \tag{3}$$

$$V = v/t = [2,783 \times 10^{-4} m^3 s^{-1}] / [7,069 \times 10^{-4} m^2] = 0,394 \ m \ s^{-1}$$
(4)

$$v_{s} = [1/18] \times [d^{2}\rho g/\eta] = [1/18] \times [d^{2} \times 1 \times 10^{3} kg \ m^{-3} \times 9,81m \ s^{-2}]/[1,815 \times 10^{-5} kg \ s^{-1}m^{-1}]$$
$$v_{s} = V = 0,394 \ m \ s^{-1}$$
(5)

$$d = 114,5\mu m$$
 (6)

A továbbiakban a cső belső átmérőjének (30 mm) és a lineáris áramlási sebesség (0,394 m s⁻¹) ismeretében a Reynolds-szám kiszámításával bebizonyítható (a levegő sűrűségét 20°C-on figyelembevéve), hogy a csőrendszerben kialakult áramlás lamináris, mivel ez az érték 2000 alatt van.

$$Re = [V \times L \times \rho]/\mu = [0,394 \text{m s}^{-1} \times 0,03 \text{m} \times 1,2045 \text{kg m}^{-3}]/[1,815 \times 10^{-5} \text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}]$$

$$Re = 784,42$$
 (7)

A csőrendszer egy alumíniumból készült zárt házhoz (magasság: 350 mm, átmérő: 350 mm) csatlakozott, amely tartalmazza a PM₁₀ mintavevő fejet. A ház két részből állt a tisztítás megkönnyítése érdekében. A ház alsó részének magassága 100 mm, felső részének magassága pedig 250 mm, átmérője 350 mm. A ház alsó felét 4 csavarral rögzítettem az aeroszol mintavevő PM₁₀ fejéhez, a ház két felét pedig 25 csavar segítségével rögzítettem egymáshoz. Mindkét illesztésnél a hermetikus zárást tömítőgyűrű biztosította. A ház belső térfogata 24,5 l volt.

A mintavevő berendezés egy kompakt PARTISOL-FRM MODEL 2000 aeroszol mintavevő volt, amelyet a laboratóriumi kézikocsira rögzítettem. A kétfokozatú szabványos mintavevő ciklon-leválasztóban gyűjti ún. "bulk" formában, azaz szűrőfelület nélkül a PM₁₋₁₀ frakciót, illetve 47 mm átmérőjű szűrőre a PM₁ frakciót. A mintavevő berendezést hordozható generátorral (Honda EU10i) működtettem, melyet szintén a laboratóriumi kézikocsira rögzítettem, kipufogócsonkját pedig elvezettem. Így a berendezés hálózati tápellátástól függetlenül működtethető.

4.1.2. Reszuszpendált városi aeroszol mintavétele

A mintavevő berendezést városi reszuszpendált aeroszol részecskék gyűjtésére Veszprémben három mintavételi helyszínen teszteltem 2 órás mintavételi periódusok során. Az egyes mintavételi területek nagysága ~840 m² volt. A mintákat ~2 m távolságra az úttól, a járdán gyűjtöttem. A mintavétel három egymást követő nap történt 2010. szeptember 22. és 24. között. A mintavételi helyszínek nagy forgalmú városi utak jelentős személygépjármű- és autóbusz forgalommal, a tehergépjármű forgalom azonban elhanyagolható. A sebességhatár mindenhol 50 km h⁻¹ volt, amit azonban a járművezetők nem feltétlenül tartanak be. A mintavételi időszakra jellemző meteorológiai és levegőminőség szempontjából fontos adatokat a helyi meteorológiai állomás és az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat (OLM) adatbázisa szolgáltatta. A mintavételi időszak során száraz időjárás volt, a napi átlagos hőmérséklet 12 és 18 °C között alakult. A napi átlagos PM₁₀ koncentráció 28,4 és 29,2 μg m⁻³ volt, ez az adat azonban szeptember 24-re vonatkozóan hiányzott. A mintavétel után a reszuszpendált aeroszol mintákat fagyasztóban tároltam a kémiai, fázisösszetétel és ökotoxikológiai vizsgálatok elvégzéséig.

A mintavevő berendezés veszprémi tesztelése során gyűjtött reszuszpendált aeroszol mintákból sikeresen elvégezhetők voltak a szükséges vizsgálatok. Ennek hatására mintavételi kampányt szerveztem Budapesten, hogy nagyvárosokra jellemző reszuszpendált aeroszol gyűjtésére, majd kémiai jellemzésére és lehetséges forrásainak azonosítására nyíljon lehetőség. Budapesten 2013 nyarán 10 db reszuszpendált aeroszol mintát gyűjtöttem két mintavételi napon: július 11-én és augusztus 7-én. Ekkor az egyes mintavételi területek nagysága ~500 m² volt, a mintákat pedig közvetlenül az úttesten gyűjtöttem 0,5–1 óra közötti mintavételi periódusban. A mintavételi helyszíneket az OLM állomásainak a környezetében választottam ki, melyek között voltak nagy forgalmú utak, lakóövezetek és városi háttér területek egyaránt. A mintavételi időpontok hosszú meleg és száraz időszak utánra estek. Július 11-én 26 °C, augusztus 7-én pedig 37 °C hőmérséklet volt, az átlagos napi PM₁₀ koncentráció pedig július 11-én 20–40 μ g m⁻³, augusztus 7-én pedig 30–45 μ g m⁻³ körül alakult. A mintavétel után a reszuszpendált aeroszol mintákat szintén fagyasztóban tároltam a kémiai és ásványi összetétel meghatározásához szükséges vizsgálatok elvégzéséig.

4.1.3. Reszuszpendált városi aeroszol tömegkoncentrációja és felületi terhelése

A PM₁ frakciót 47 mm átmérőjű kvarc szűrőre (Whatman) gyűjtöttem, melyek tömegét mintavétel előtt és után is analitikai mérleg (Sartorius BP 211 D, 10 µg pontosság) segítségével mértem. A Partisol mintavevő ciklon-leválasztójában gyűjtött PM₁₋₁₀ frakciót teflon borítású spatula segítségével vittem át 2 ml-es üvegcsékbe, melyek tömegét szintén mértem mintavétel előtt és után az említett gravimetriás módszerrel. Így a reszuszpendált városi aeroszol PM1 és PM1-10 frakciójának abszolút tömegkoncentráció értékeit a mért tömegek különbségeként határoztam meg. Mivel a reszuszpendált PM₁₀ aeroszol mintavétel nem mennyiségi (a mintavevő az előleválasztó palást alatt kialakuló porterhelés csak egy kis részét gyűjti annak kialakítása miatt), ezért a felületi terhelését a mért abszolút tömegkoncentráció értékekből becsültem meg az alkalmazott lombfúvó (2800 1 min⁻¹) és a Partisol aeroszol mintavevő levegőáramjának áramlási sebességének (16,7 l min⁻¹) arányát figyelembe véve. Ennek alapján a reszuszpendálható PM₁₀ a járda egységnyi felületére vonatkoztatott becsült felületi terhelése 3,1-4,5 mg m⁻² között alakult Veszprémben. Ez az eredmény összevethető egy korábbi tanulmányban szereplő értékekkel $(0,3-3 \text{ mg m}^{-2})$, ahol a közlekedés által felverhető por felületi terhelését becsülték meg (Etyemezian et al., 2003). Ez az érték azonban $3,7-10 \text{ mg m}^{-2}$ közöttinek adódott Budapesten, ami legalább kétszer nagyobb felületi terhelést jelent. Ez magyarázható azzal, hogy Budapesten nagyvároshoz méltóan eleve magasabbak a PM tömegkoncentráció értékek, illetve itt már az úttesten történt a mintavétel, ami jóval szennyezettebb felület a járdához képest.

Meghatároztam a reszuszpendált PM_{1-10} és PM_1 frakció előleválasztó palást alatt mérhető tömegkoncentrációját a mintavétel során átszívott levegő térfogatát figyelembe véve. Az eredmények alapján Veszprémben a PM_1 frakció hozzávetőlegesen 9,3%-a a PM_{10} frakciónak, ami összhangban van egy korábbi tanulmány eredményével, mely szerint a talaj- és útfelszínre kiülepedett por esetén a $PM_{2.5}$ frakció 10–30%-ban járul hozzá a PM_{10} frakcióhoz (Ho *et al.*, 2003). Budapesten ez az arány azonban átlagosan 2–3,5% közé tevődött, ami alapján elmondható, hogy a budapesti reszuszpendált aeroszol jelentős tömeghányadát a durva frakció teszi ki. A meghatározott tömegkoncentráció értékek az 2. táblázatban láthatók. 2. táblázat. Mintavételi helyszínek és időpontok, a reszuszpendált PM_{10} felületi terhelése, illetve a PM_{1-10} és PM_1 az előleválasztó palást alatt mért tömegkoncentráció értékei.

		eli helyszín		Abszolút tömeg-	koncentráció	megkoncentráció	sgkoncentráció	leti terhelése	
Minta	Város	Mintavét	Leírás	Dátum	PM_{1-10} [mg]	PM ₁ [mg]	$\mathrm{PM}_{\mathrm{l-10}}$ tö [mg m ⁻³]	$PM_1 töm_{1} tm$	PM_{10} felŭ [mg m ⁻²]
1	ÉM	Egyetem u.	közlekedési	2010.09.22.	36,4	5,12	18,2	2,56	4,15
2	ZPR	Cholnoky u.	közlekedési	2010.09.23.	39,2	5,36	19,6	2,68	4,46
3	VES	Jutasi út	közlekedési	2010.09.24.	30,8	0,46	15,4	0,23	3,12
4	Ц	Pesthidegkút	városi háttér	2013.07.11.	24,2	0,83	26,3	0,90	4,20
5		Széna tér	közlekedési	2013.07.11.	29,2	0,78	58,3	1,56	5,03
6	S	Dózsa Gy. út	városi	2013.07.11.	46,7	1,30	93,4	2,60	8,06
7	Щ	Teleki tér	városi	2013.07.11.	46,8	0,86	93,6	1,72	8,00
8	Р	Kosztolányi tér	közlekedési	2013.07.11.	31,0	0,73	72,0	1,70	5,33
9	A	Budatétény	lakóterületi	2013.08.07.	48,5	1,67	96,9	3,34	8,42
10	D	Csepel	lakóterületi	2013.08.07.	31,8	0,83	63,6	1,66	5,49
11	Ĺ	Gilice tér	lakóterületi	2013.08.07.	32,3	0,92	75,1	2,14	5,58
12		Kőrakás park	városi háttér	2013.08.07.	21,4	0,62	53,5	1,55	3,70
13	В	Gergely utca	lakóterületi	2013.08.07.	59,9	1,13	239,6	4,52	10,25

4.1.4. Reszuszpendált városi aeroszol mintákból végezhető analitikai vizsgálatok tesztelése a veszprémi mintákból

Ásványi összetétel meghatározása

Az aeroszol részecskék kristályos fázisainak meghatározása a levegőkémiával foglalkozó tanulmányokban nem volt lehetséges a minta kis mennyisége és a szűrő mátrixhatása miatt. Kétségtelen ugyanakkor, hogy az ásványi összetétel mennyiségi meghatározása értékes kiegészítő információja lehet a légköri aeroszol forrásainak

azonosítása során, különösen olyan speciális aeroszol típusok esetén, mint például a reszuszpendált városi aeroszol.

A röntgen-pordiffrakciós meghatározás PW 3020 típusú goniométerrel rendelkező Philips PW 3710 típusú diffraktométer alkalmazásával történt az alábbi paraméterek mellett: csőfeszültség 50 kV, csőáram 40 mA, a sugárforrás egy széles fókuszú Cu röntgencső, a monokromátor hajlított grafit egykristály, goniométersebesség $0,02^{\circ}$ s⁻¹, a felvételi technika pedig folyamatos scan mód.

Az egyes reszuszpendált városi aeroszol mintákból 7 mg-ot vittünk fel egy üveg felületre a minták izopropil-alkohollal készített szuszpenziójából (Bish and Post, 1989), amelyből az oldat elpárolog a vizsgálat megkezdéséig. A mennyiségi meghatározás (m/m%) Rietveld-analízis (X'Pert Highscore Plus szoftver) alkalmazásával történt, amely egy szerkezet finomítási módszer. A módszer alkalmazása során teljes profil készült a vizsgált mintáról. A finomítás során a program a szerkezeti paramétereket (atom pozíciók, hőmérsékleti tényezők, betöltöttségi faktorok), skála faktort, elemi cella paramétereket és a hátteret leíró tényezőket, a csúcsok alakját és szélességét leíró profil paraméterekkel együtt addig változtatja a legkisebb négyzetek módszerével, míg az elméleti modell alapján kiszámított diffraktogram a lehető legjobban le nem fedi a megfigyelt diffrakciós spektrumot. A finomítás során a paramétereket két csoportba sorolhatjuk. Az első csoportba tartoznak a profilparaméterek, melyek meghatározzák a félértékszélességeket és a diffrakciós csúcsok lehetséges csúcsalakokat. а aszimmetriáját. A második csoportba a szerkezettől függő paraméterek tartoznak, amelyeket az elemi cella szimmetriamentes egységének tartalma határoz meg. A Rietveld analízis legnagyobb előnye, hogy több kristályos fázist tartalmazó minták diffrakciós csúcsait modellezi és összegzi, ezzel egyidejűleg pedig az elemi cella paraméterek is meghatározhatók az egyes kristályos fázisokra (Pilter, 2001).

A bemutatott módszer segítségével a reszuszpendált PM₁₋₁₀ minták fázisösszetételének közvetlen meghatározása vált lehetségessé szűrőfelület nélkül és a jelentős mennyiségben gyűjtött aeroszol mintáknak köszönhetően. A Veszprémben gyűjtött reszuszpendált pormintákra jellemző diffraktogramok az I. mellékletben találhatók. Az azonosított fő ásványi fázisok a reszuszpendált porban a következők voltak: dolomit [CaMg(CO₃)₂], kalcit [CaCO₃], klorit [(Mg,Fe)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈], kvarc [SiO₂], csillámok (főként muszkovit [KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂]), plagioklász földpátok

(főként albit [NaAlSi₃O₈]), káliföldpátok [(K,Na)AlSi₃O₈] és gipsz [CaSO₄·2H₂O]. A 7. ábra mutatja az egyes ásványi fázisok m/m%-os összetételét a Veszprémben gyűjtött reszuszpendált városi aeroszol PM_{1-10} frakciójában. A minták amorf tartalma hozzávetőlegesen 5%-nak vehető.



7. ábra. A veszprémi reszuszpendált városi aeroszol ásványi fázisösszetétele (m/m%).

A legnagyobb hozzájárulással rendelkező ásványi fázis az általunk gyűjtött reszuszpendált városi aeroszolban a dolomit, ami nem meglepő, mivel ez az ásvány a fő kőzetalkotó Veszprém környékén. A kalcit, kvarc és gipsz kisebb mennyiségben voltak jelen, mely ásványok együttes jelenléte az építkezési munkálatok indikátora lehet (Vaughan and Wogelius, 2013). A kvarc és a kalcit természetesen utalhat emellett talaj, illetve kőzet eredetre is (Horváth, 2005). Továbbá Veszprém környékén viszonylag nagy kiterjedésű, fedetlen dolomit és mészkő felszínek, illetve ezek kőfejtői találhatók, tehát a dolomit és a kalcit mind természetes, mind antropogén eredetű lehet. A további azonosított ásványi fázisokat (klorit, plagioklász- és káliföldpátok, csillám) kis mennyiségben találtuk meg a reszuszpendált porban, melyek a geológiai eredetet jelzik (Lorenzo *et al.*, 2006). A kapott eredmények jól összevethetők egy légköri aeroszol ásványi összetételét vizsgáló tanulmányban azonosított fázisokkal, mely szerint a légkörben gyűjtött aeroszol részecskék fő ásványi alkotói az 1 és 10 µm közötti

tartományban a szilikátok, a karbonátok (kalcit és dolomit), egyéb Ca tartalmú ásványok, a kvarc, illetve a gipsz (Kandler *et al.*, 2009).

Elemi összetétel és morfológiai tulajdonságok meghatározása

A reszuszpendált porminták (PM₁₋₁₀ frakció) elemi összetételének és morfológiai tulajdonságainak meghatározása a veszprémi minták esetén EDAX típusú energiadiszperzív röntgenspektrométerrel (EDS) felszerelt környezeti pásztázó elektronmikroszkóp (ESEM, Philips XL30) alkalmazásával történt. Az ESEM 20 kV gyorsító feszültség mellett működött kisvákuumú (környezeti) üzemmódban, vízgőz jelenlétében a minta nem-vezető tulajdonságából adódóan. A vizsgálat során a PM₁₋₁₀ frakcióban gyűjtött részecskéket grafitfelületre vittük fel, és az egyes minták három véletlenszerűen kiválasztott területéről (200 × 200 μ m) végeztük a meghatározást. Az EDS analízis során alkalmazott grafitfelület miatt az elemi összetétel pontos meghatározásához szükséges teljes széntartalmat (TC) magas hőmérsékletű (680 °C) katalitikus oxidáció elvén működő, NDIR detektorral rendelkező Zellweger Astro TOC 2100 analizátorral határoztam meg. A vizsgálat során az egyes mintákból 0,5 mg-ot mértem be. A kalibrációhoz nagy tisztaságú ioncserélt vízben (MilliQ) oldott káliumhidrogén-ftalátot (VWR International) használtam. A reszuszpendált por PM₁₋₁₀ frakciójának rekonstruált elemi összetételét a 3. táblázat mutatja be.

3. táblázat. A PM_{1-10} frakció átlagos elemi összetétele (mg g⁻¹) ESEM–EDS és TC módszer alkalmazásával.

Minták	С	0	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
1	84	402	13	53	62	138	7	19	4	17	163	4	34
2	74	409	13	68	60	134	6	10	3	15	173	3	31
3	94	377	12	38	82	189	7	9	4	22	115	5	46

Az eredmények alapján a PM₁₋₁₀ frakció fő alkotói az O, Si, Ca, C, Al, Mg, Fe, S, K és Na. A földkéreg eredetű Si, Al, Ca és Fe elemeket más tanulmányokban is azonosították, mint a reszuszpendált por fontos alkotóit (Vega *et al.*, 2001; Zhao *et al.*, 2006), de az aeroszol minták "bulk" formában történő gyűjtése lehetővé teszi az oxigén koncentrációjának mérését, ami eddig megvalósíthatatlan volt kvarc szűrőre vett aeroszol mintákból. Ez nagymértékben segítheti a tömegmérleg felállítását, illetve a forrásazonosítást. A nagyobb mintamennyiség az analízis során lehetővé tette, hogy kis koncentrációban jelenlévő elemeket is detektáljunk, mint például a foszfort és a titánt. Korábbi tanulmányok alapján a titán a talaj és az úttestek eróziójából származhat (Amato *et al.*, 2009; Guo *et al.*, 2009). A foszfor hozzájárulása a reszuszpendált aeroszolban jelentős (0,7 m/m%) a légköri aeroszol PM₂₋₁₀ frakciójának jellemző foszfortartalmához viszonyítva (0,08 m/m%) (Salma *et al.*, 2002b). Ez utalhat arra, hogy az ülepedett aeroszolban jelentős lehet a mikrobiális tevékenység, de ennek tisztázása további vizsgálatokat igényel.

A reszuszpendált városi aeroszol PM₁ frakciójából csak az összes széntartalmat (TC) tudtam meghatározni a mintavétel során alkalmazott kvarcszűrő jelenléte miatt. A meghatározás során a korábban említett módszert alkalmaztam úgy, hogy a 47 mm átmérőjű szűrő felületből 10 mm átmérőjű kört vágtam ki az elemzéshez. Az átlagos TC koncentráció a veszprémi reszuszpendált városi aeroszol PM₁ frakciójában 114,4 mg g⁻¹-nak adódott (szórás: 14,7 mg g⁻¹), mely valószínűleg a gépjárművek égéstermék kibocsátásából származó finom módusba (< 1 µm) tartozó koromrészecskék jelenlétéből származik.

Több száz részecskéről készült pásztázó elektronmikroszkópos (szekunder elektron) felvételek segítségével meghatároztuk a PM_{1-10} frakcióban gyűjtött részecskék geometriai méretét és morfológiai tulajdonságait (8. ábra). A vizsgálatok eredményei alapján elmondható, hogy az egyedi részecskék morfológiája hasonló volt a különböző minták esetén. A legtöbb részecske szabálytalan alakú, melyek geometriai átmérője 1 és 5 µm közöttinek adódott. A legkisebb részecskék bolyhos aggregátumokká állnak össze. A nagyobb részecskék viszont laza szerkezetű aggregátumokként jelennek meg, melyek jellemzőek a légköri aeroszol durva frakciójában gyűjtött ásványos jellegű aeroszol részecskék szerkezetére is (Pósfai *et al.*, 2013). Van azonban néhány egyedi szemcse, mely közel idiomorf alakkal rendelkezik. Habár az eredeti kristály alakok erodálódtak – melynek eredményei a lekerekített szélek – néhány kristály romboéderes alakkal rendelkezik. Ez az alak a karbonát ásványokra jellemző (Duckworth and Martin, 2004), amely az XRD vizsgálatok eredménye alapján a fő ásványi fázisa a reszuszpendált városi aeroszol PM₁₋₁₀ frakciójának. Továbbá sikerült azonosítanunk a felvételeken egy

biológiai eredetű szemcsét is, melyhez hasonló részecskéket már korábbi tanulmányok során is azonosítottak városi aeroszolban (Grobéty *et al.*, 2010).



51



 8. ábra. A reszuszpendált városi aeroszol PM₁₋₁₀ frakciójáról készített ESEM felvételek (szekunder elektronképek): (a) 1. minta, (b) 2. minta, (c) 3. minta. A részecskék laza szerkezetű aggregátumokká állnak össze. A fehér nyilak lekerekített szélű idiomorf kristályokat jelölnek, a fekete nyíl pedig egy biológiai eredetű szemcsét jelöl. A hozzájuk tartozó energiadiszperzív spektrumok: (d) 1. minta, (e) 2. minta, (f) 3. minta.

Vízoldható szervetlen ionok meghatározása

A vízoldható szervetlen ionokat (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ és SO₄²⁻) CDM-II típusú vezetőképességi detektorral rendelkező Dionex DX300 ionkromatográffal határoztam meg, mely egy CHA-6 típusú nagynyomású kromatográfiás modult, egy Dionex EDM eluens gáztalanító egységet és gradiens pumpát, illetve egy Dionex CSRS 300 (4 mm) típusú szupresszort tartalmazott. Az elválasztást egy Dionex IonPac AS12A típusú anioncserélő és egy Dionex IonPac CS12A kationcserélő oszlop segítségével végeztem el. A vizsgálat során a mintákból 1 mg tömeget mértem be, majd azokat 1 ml nagy tisztaságú ioncserélt vízben (MilliQ) extraháltam. A kimutatási határ az egyes ionok esetén 10 ng g⁻¹ volt.

Minták	Na ⁺	$\mathrm{NH_4}^+$	\mathbf{K}^+	Mg^{2+}	Ca ²⁺	Cl	NO ₃ ⁻	SO4 ²⁻
1	0,05	<0,00001	1,06	0,84	18,1	0,31	0,06	30,7
2	0,23	<0,00001	0,64	0,84	11,9	0,70	0,06	8,03
3	0,18	<0,00001	0,95	0,77	12,2	0,31	0,32	3,13

4. táblázat. Vízoldható szervetlen ionok koncentrációja a PM_{1-10} frakcióban (mg g⁻¹).

A PM₁₋₁₀ frakcióból meghatározott vízoldható szervetlen ionok közül jelentősebb mennyiségben Ca²⁺-ot és SO₄²⁻-ot azonosítottam, mely alkotók valószínűsíthetően építőanyagokból származhatnak (Han *et al.*, 2007). A többi vízoldható szervetlen ion tömegkoncentrációjára kis értékeket kaptam, tehát ezen alkotók – ellentétben a városi légköri PM₁₋₁₀ frakcióval (Verma *et al.*, 2010) – nem jelentős összetevői a reszuszpendált városi aeroszolnak. Az NH₄⁺ koncentrációja a kimutatási határ alatt volt.

Poliaromás szénhidrogének (PAH) meghatározása

A reszuszpendált por PM₁₋₁₀ és PM₁ frakciójának poliaromás szénhidrogén (PAH) tartalmának meghatározása Waters 470 típusú fluoreszcens detektorral rendelkező folyadékkromatográffal történt, mely egy Jasco PU-980 típusú pumpát és egy Jasco LG-980-02 típusú gradiens egységet tartalmazott. Az elválasztást egy RP18 szilikagél töltettel rendelkező LiChrospher PAH 5 μm típusú oszloppal végeztük, melynek hőmérsékletét egy Waters termosztát tartotta 35 °C-on. A vizsgálat során az egyes aeroszol mintákból (PM₁₋₁₀) 6 mg mennyiséget, a szűrőkre vett mintákból (PM₁) pedig a TC analízis után megmaradt szűrő darabot extraháltam 1 ml diklórmetán:metanol (80:20) elegyében. Az extrakciót 20 percig végeztem ultrahangos fürdőben, majd a mintákat 0,22 Gv típusú szűrő segítségével szűrtem le. A kalibráció során TCL gyűrűs aromás szénhidrogének keverékét (SUPELCO) oldottunk fel acetonitril:metanol (9:1) elegyében. A meghatározás során az Amerikai Egyesült Államok Környezetvédelmi

Hivatala által javasolt (US–EPA: US Environmental Protection Agency) 16 PAH vegyületet vizsgáltuk: naftalin, acenaftalin, acenaftilén, fluorén, fenantrén, antracén, fluorantén, pirén, benz[a]antracén, krizén, benzo[b]fluorantén, benzo[k]fluorantén, benzo[a]pirén, indeno[1,2,3-cd]pirén, dibenz[a,h]antracén és benzo[g,h,i]perilén. A vizsgálat során azonban csak 15 PAH vegyületet azonosítottunk, mivel az acenaftilén meghatározása nem lehetséges fluoreszcens detektor alkalmazása mellett. A reszuszpendált városi aeroszol két külön gyűjtött frakciójára jellemző PAH vegyületek koncentrációja az 5. táblázatban látható.

5. táblázat. PAH vegyületek koncentrációja a reszuszpendált városi aeroszol PM_{1-10} és PM_1 frakciójában (µg g⁻¹).

Minták	Nap	Ace	FI	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	dBaAnt	BghiPer	IndP	ΣPAHs
10	0,29	<0,01	0,10	1,07	0,02	0,48	0,51	0,05	0,27	0,23	0,08	0,09	<0,0002	0,17	0,12	3,48
- ¹ Md	<0,005	<0,01	0,08	0,47	0,04	0,25	<0,002	<0,0005	0,09	0,12	0,04	0,08	<0,0002	0,21	0,08	1,46
	<0,005	<0,01	0,11	0,92	0,02	0,24	<0,004	<0,0005	0,24	0,20	0,06	0,10	<0,0002	0,20	0,10	2,20
1	0,00	1,40	0,07	1,44	0,25	1,51	1,69	<0,0003	0,78	0,40	0,29	0,36	<0,0002	0,45	0,37	9,00
M M	0,04	<0,0003	0,07	1,31	0,06	0,86	1,34	0,06	0,38	0,34	0,11	0,25	<0,0002	0,39	0,24	5,45
3	<0,005	<0,01	0,24	4,74	0,63	1,66	7,22	<0,0003	3,09	0,37	0,88	1,28	<0,0002	0,80	0,73	21,6
SD:	Szórás												1-10		Átlag:	2,38
													PM		SD:	1,02
													1,		Átlag:	12,0
													PIN		SD:	8,51

A reszuszpendált városi aeroszol PM_{1-10} frakciójában meghatározott PAH vegyületek átlagos koncentrációja 2,38 µg g⁻¹ volt (szórás: 1,02 µg g⁻¹), a PM₁ frakcióban pedig 12,0 µg g⁻¹-nak (szórás: 8,51 µg g⁻¹) adódott. Az eredmények alapján elmondható, hogy az égéstermék emisszióra jellemző PAH vegyületek megtalálhatók a reszuszpendált porminták mindkét frakciójában (PM₁₋₁₀ és PM₁). Ez összevethető azon tanulmány eredményével, mely szerint a forgalmas területeken vett aeroszol minták PM₁₀ frakciójában dúsulnak a PAH vegyületek (Martuzevicius *et al.*, 2011). Továbbá kiemelendő, hogy az általunk vizsgált PAH vegyületek nagy része a finom frakcióban nagyobb mennyiségben található meg. Ez az eredmény jól összevethető korábbi tanulmányban bemutatott értékekkel, mely szerint a PAH vegyületeknek jelentős mértékű a hozzájárulása a finom frakcióban (Manoli *et al.*, 2002). Ezt a tényt támasztja alá az is, hogy a dízel üzemű gépjárművek kibocsátásából származó korom részecskék felületén jelentős mennyiségű PAH vegyület kötődik meg, mely szintén a finom módushoz való hozzájárulást növeli.

Az általunk gyűjtött reszuszpendált városi aeroszol részecskék mindkét frakciójában az azonosított PAH vegyületek közül a fenantrén az egyik domináns alkotó, melynek forrása korábbi tanulmányok alapján a gépjármű kibocsátás (Smith and Harrison, 1998; Ravindra *et al.*, 2006). Továbbá jellemző még a fluorantén és pirén, amelyek a nagy teljesítményű dízel gépjárművek égéstermékeiből származnak (Marr *et al.*, 1999). Különböző PAH vegyületek arányaival is bizonyítható a közlekedés eredetű szennyező források jelenléte. A durva (PM₁₋₁₀) és a finom (PM₁) frakcióban mért indeno[1,2,3-cd]pirén és benzo[g,h,i]perilén átlagos koncentrációjából számolt IndP/(IndP+BghiPer) arány 0,34-nek illetve 0,45-nek adódott, ami a dízel üzemű gépjárművek kibocsátását jelzi (0,35–0,70) (Ravindra *et al.*, 2008).

4.1.5. Reszuszpendált városi aeroszol ásványi és elemi összetételének meghatározása forrásazonosítás céljából

A Budapesten gyűjtött reszuszpendált aeroszol PM_{1-10} frakciójának kristályos fázisainak meghatározásához az előző fejezetben (4.1.4.) említett analitikai módszert alkalmaztam (XRD). Az aeroszol mintákra jellemző diffraktogramok a II. mellékletben találhatók meg. A budapesti mintákban azonosított kristályos fázisok relatív mennyiségi összetételét a 9. ábra mutatja. Ezen minták esetén az amorf tartalom 5–10%-nak vehető, mely becslés azonban jelentős hibával (± 10%) terhelt.



9. ábra. A budapesti reszuszpendált városi aeroszol ásványi fázisösszetétele (m/m%).

Az eredmények alapján elmondható, hogy Budapesten a reszuszpendált részecskékre jellemző kristályos fázisok közül a kalcit, a kvarc és a földpátok (káli- és plagioklász földpátok) dominálnak. Ezen kristályos fázisok jelezhetik a részecskék közvetlen talajilletve kőzet eredetét (Horváth, 2005), azonban forrásként építkezési és bontási munkálatokra is utalhatnak. A dolomit kisebb arányban található meg a budapesti PM₁₋₁₀ mintákban, mint Veszprémben, ami nem meglepő, hiszen a Veszprém környékén domináns alapkőzet kiporzásának kisebb a szerepe a fővárosban. Azonban helyenként Budapesten is jelentős ezen ásványi fázis hozzájárulása, ami a nem pormentesített utak felporzására utalhat, mivel a dolomit a murva fő komponense. A reszuszpendált aeroszolban nem elhanyagolható arányban azonosított klorit is lehet elsődlegesen talajeredetű, illetve származhat építési-bontási munkálatokból is. A Budapesten gyűjtött minták némelyikében nyomnyi mennyiségben találtunk csillámot, illetve kaolinitet, melyek jelenléte szintén a talajok kiporzására utalhat.

A Budapesten gyűjtött városi reszuszpendált PM_{1-10} aeroszol minták forráseloszlásának becslése céljából elvégeztük a minták fő- és nyomelem összetételének mennyiségi meghatározását részecske indukált röntgen emissziós (PIXE) módszer segítségével az ATOMKI (MTA Atommagkutató Intézet) pásztázó ion mikroszondáján. A besugárzó nyaláb jellemzői: H⁺ nyaláb 2 MeV energiával, ~ 200 pA áramerősség mellett, a nyaláb mérete pedig 3 μ m × 3 μ m. Az aeroszol mintákból 0,5 cm átmérőjű pasztillák készültek rozsdamentes présszerszám alkalmazásával, adalékanyag hozzáadása nélkül. A pasztillák egy speciális mintatartó segítségével kerültek a vákuumkamrába. A vizsgált terület minden minta esetén véletlenszerűen kiválasztott 2 db 1,5 mm × 1,5 mm terület volt. A vizsgálat két röntgendetektorral történt párhuzamosan: egy ultravékony (utw) ablakú Si(Li) detektorral és egy Be ablakú Si(Li) detektorral. Az utw detektorral a C-Cu elemtartomány, míg a másik detektorral a S-U elemtartomány mérése történt.

6. táblázat. A fő- és nyomelemek koncentrációja a budapesti reszuszpendált aeroszol PM_{1-10} frakciójában (mg g⁻¹).

	Hiba%	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Átlag	SD
С	10	208,8	203,1	267,9	215,1	266,9	261,7	182,1	204,1	242,7	247,2	230,0	31,0
0	5,0	424,2	406,3	390,2	404,5	386,5	386,9	413,7	428,4	390,9	388,5	402,0	15,9
Si	0,2	132,1	142,0	129,9	146,4	134,5	86,1	152,3	154,7	141,6	147,1	136,7	19,6
Ca	0,4	98,6	100,4	79,0	73,6	74,8	167,6	93,3	61,0	82,8	81,8	91,3	29,4
Al	0,3	47,1	56,1	45,3	67,0	50,8	33,0	63,3	62,2	58,0	51,6	53,4	10,1
Mg	1,0	38,8	17,5	20,3	20,7	20,1	25,6	29,1	21,2	21,7	16,0	23,1	6,7
Κ	1,3	10,7	12,2	10,2	9,9	10,2	6,4	12,4	11,1	11,2	11,0	10,6	1,7
Na	1,6	7,7	11,2	9,7	16,0	11,9	5,9	13,4	13,4	8,7	11,8	11,0	3,0
Fe	0,8	24,1	40,8	33,8	34,1	33,4	18,2	31,2	33,5	31,3	34,9	31,5	6,2
Р	4,7	1,39	1,62	2,72	2,07	2,11	1,45	2,02	1,98	2,28	2,11	1,97	0,4
S	2,0	2,25	4,24	5,29	3,64	4,26	3,79	3,85	3,67	4,25	4,44	3,97	0,8
Cl	1,3	1,04	2,65	1,90	1,93	1,78	1,29	1,52	1,09	1,38	0,99	1,56	0,5
Ti	1,7	2,34	2,73	3,02	3,00	2,77	1,27	2,24	2,92	2,49	2,66	2,54	0,5
V	23	0,06	0,10	0,06		0,07	0,03	0,08	0,04	0,07	0,08	0,07	0,0
Cr	7,4	0,08	0,17	0,17	0,11	0,14	0,08	0,12	0,11	0,12	0,11	0,12	0,0
Mn	2,1	0,50	0,69	0,63	0,61	0,67	0,46	0,67	0,72	0,79	0,70	0,64	0,1
Co	28	0,10	0,11	0,11	0,13			0,11				0,11	0,0
Ni	10	0,05	0,08	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,07	0,05	0,06	0,0
Cu	3,7	0,21	0,55	0,43	0,36	0,39	0,16	0,22	0,23	0,29	0,23	0,31	0,1
Zn	2,7	0,64	1,22	1,32	1,01	1,15	0,67	0,83	0,72	1,07	0,90	0,95	0,2
As	43	0,04				0,02	0,02		0,02	0,02		0,02	0,0
Rb	35	0,03	0,07	0,06	0,07	0,05	0,04	0,10	0,06	0,07	0,09	0,06	0,0
Sr	13	0,15	0,32	0,16	0,21	0,22	0,25	0,21	0,24	0,17	0,14	0,21	0,1
Zr	31			0,13	0,15	0,20		0,12	0,17	0,11		0,15	0,0
Ba	9,5	0,35	0,84	0,56	0,65	0,67		0,56	0,45	0,53	0,54	0,57	0,1
Pb	37		0,20	0,18	0,13	0,14		0,14		0,08	0,09	0,14	0,0

Az eredmények alapján elmondható, hogy Budapesten a reszuszpendált városi aeroszol (PM_{1-10} frakció) több mint 98 m/m%-át a főelemek alkotják, melyek forrásai főként a talaj, illetve az építkezési és bontási munkálatok. A maradék ~ 2 m/m%-ot alkotják a nyomelemek. A városi reszuszpendált aeroszolban detektált elemek

lehetséges forrásait dúsulási tényezők (EF: enrichment factor) meghatározásával becsültem meg. A talaj eredetet a felső kontinentális kéreg átlagos kémiai összetétele (McLennan, 2001) alapján Ti elemre számolt dúsulási tényezők segítségével becsültem. Az építkezési és bontási munkálatokat jelző elemeket építőanyagok átlagos elemi összetétele (Al-Ansary *et al.*, 2013) alapján, Si elemre számolt dúsulási tényezőkkel határoztam meg. Mivel Budapesten jelentős mértékű a kötött pályás közlekedés (pl. villamos), ezért ezen forrás hozzájárulását a vasúti sínek átlagos kémiai összetétele alapján (Salma *et al.*, 2007), Cu-re számolt dúsulási tényezők segítségével becsültem. A közlekedés eredetű elemeket nagy forgalmú utak mellett, közvetlenül az úttestről gyűjtött reszuszpendált aeroszol minták átlagos kémiai összetételére (Amato *et al.*, 2009) számolt dúsulási tényezők segítségével határoztam meg. A különböző mintavételi helyeken (Budapesten) gyűjtött minták elemi összetétele alapján számolt dúsulási tényezők között jelentős különbség nem mutatható ki, ezért a 7. táblázatban szereplő dúsulási tényezők a Budapestre jellemző átlagos értékeket mutatják.

	Talaj — EF (Ti)	Építkezés – EF (Si)	Közúti – EF (Zn)	Sínpálya – EF (Cu)
Si	0,72	1,00		105,9
Ti	1,00	1,31	1,41	82,2
Al	1,07	1,30	1,06	161,8
Fe	1,45	1,11	0,98	1,53
Mg	2,80	0,21	3,10	127,9
Ca	4,90	0,30	1,13	57,6
Na	0,61	2,40	3,92	
Κ	0,61	13,59	1,19	53,8
Mn	1,73	1,05	1,55	3,38
Р	4,55	4,41	2,27	
Rb	0,93		1,59	
Sr	0,94	1,25	1,36	
Ba	1,68	2,43	0,71	6,39
Pb	12,84		0,97	4,67
Zr	1,26			
Ni	2,25	0,39	1,62	3,42
Zn	21,62		1,00	13,1
Cr	2,34	4,78	0,82	5,58
Cu	19.74		0.35	1.00

7. táblázat. A különböző forrásokra számolt dúsulási tényezők (EF) a városi reszuszpendált aeroszol PM_{1-10} frakciójának elemösszetétele alapján.

Az 1 körüli dúsulási tényezővel rendelkező elemekről megállapítható, hogy az adott forrásból származnak, míg a 4-nél nagyobb értékkel rendelkező elemeket antropogén

eredetűnek tekintettem (pirossal jelölt értékek). Ezek alapján elmondható, hogy talaj eredetű elemek a Si, Ti, Al, Fe, Mg, Na, K, Mn, Rb, Sr, Ba és Zr, viszont talajra nézve antropogén a Ca, P, Pb, Zn és Cu. Építkezési munkálatokból származhat szintén Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, Mn, Sr, Ba, Ni, azonban antropogénnek tekinthető a K, a P és a Cr. A reszuszpendált por PM₁₋₁₀ frakciójában detektált Fe, Mn, Ni és Cu valószínűleg a vasúti sínpályákból származik, mely eredmény korábbi kutatásokkal alátámasztható (Salma *et al.*, 2007). Az eredmények alapján azt is megállapítottam, hogy az általunk gyűjtött minták kémiai összetétele hasonló a korábbi kutatások során gyűjtött, a közlekedést demonstráló városi reszuszpendált aeroszol (Amato *et al.*, 2009) összetételéhez, mely állítást igazolnak az 1 körüli értékeket mutató dúsulási tényezők is.

Az eredmények alapján egyértelműen kijelenthető, hogy a városi reszuszpendált aeroszol durva frakciójának fő forrásai a talaj, illetve az építkezési és bontási munkálatok. Érdekesnek gondoltam azonban összehasonlítani a városi reszuszpendált aeroszol kémiai összetételét budapesti légköri aeroszol durva frakciójának kémiai összetételével (10. ábra).





10. ábra. A budapesti reszuszpendált aeroszol (PM₁₋₁₀), a budapesti légköri aeroszol (PM₂₋₁₀), a felső kontinentális kéreg ("bulk") és az építőanyagok (PM₁₀) átlagos összetételének összehasonlítása: (a) főelemek, (b) nyomelemek.

Az eredmények alapján fontos kiemelni, hogy városi reszuszpendált aeroszolban jelentős a Si mennyisége a légköri aeroszolhoz viszonyítva, ami valószínűleg a talajból származik, mivel a többi fő talajalkotó elem (Al, Fe, Mg, Na és K) aránya is hasonlóképpen változik. Továbbá megemlíteném, hogy a Ca koncentrációja is nagyobb a reszuszpendált aeroszolban, mint a légköri aeroszol durva frakciójában, viszont ez az építkezési és bontási munkálatokkal magyarázható inkább, mivel ezen elem az építőanyagok fő alkotója (Al-Ansary *et al.*, 2013). A nyomelemek közül ki kell emelni a P nagyarányú jelenlétét a reszuszpendált aeroszolban, azonban lehetséges forrásainak megállapítása további kutatásokat igényel. Egy lehetséges magyarázat, hogy a reszuszpendált por a talajon mikroorganizmusok táptalaja lehet, és ezek adják a többlet foszfor forrásait. Fontos kiemelni azonban az Pb, a Zn és a Cu nagy koncentrációját a talaj illetve építőanyagok összetételéhez képest, melyek közül az Pb a közlekedéssel (Manno *et al.*, 2006), a Zn a gépjárművek mechanikai kopásával (Jiries *et al.*, 2001), a Cu pedig a fékbetétek kopásával (Sternbeck *et al.*, 2002) magyarázható. Fontos még megemlíteni, hogy a Cu és a Zn koncentrációja a légköri aeroszol durva frakciójában is

hasonlóan nagy, mint a reszuszpendált porban. Tehát a nyomelemek tekintetében – amint az várható – a reszuszpendált por részecskéi döntően a légköri durva részecskék ülepedéséből, mint elsődleges forrásból származnak.

A kutatásom során további célom volt, hogy olyan elemarányokat határozzak meg, melyek segítségével lehetséges a reszuszpendált aeroszol elkülönítése a városi légköri, a talaj eredetű illetve az építkezési munkálatokból származó aeroszoltól a mért elemösszetétel ismeretében. Ehhez különböző elemarányokat hasonlítottam össze a különböző aeroszol források ismert elemösszetétele alapján.

táblázat. Elemarányok definiálása a kiporzásból származó, a légköri (Salma *et al.*, 2002b) és az építkezési munkálatokból származó (Al-Ansary *et al.*, 2013) aeroszol durva frakciójában, illetve az átlagos kémiai összetételű talajban (McLennan, 2001).

	Reszuszpendált	Légköri	Talai	Építkozás
	por	aeroszol	Talaj	Epitkezes
Si/Ti	53,7	11,2	75,1	70,5
Si/Ca	1,5	0,5	10,3	0,4
Ca/Fe	2,9	1,4	0,9	10,9
Si/Fe	4,3	0,6	8,8	4,8
P/Zn	2,1	0,7	9,9	—
P/Cu	6,5	2,6	28,0	—

A 8. táblázatban definiált elemarányok alkalmasak lehetnek a kiporzásból származó aeroszol lehetséges forrásainak hozzájárulásának becslésére. Az eredmények alapján megállapítható, hogy városi reszuszpendált aeroszol esetén a Si/Fe arány hétszeres, a Si/Ti arány ötszörös, a Si/Ca, a P/Zn és a P/Cu arány háromszoros, a Ca/Fe arány pedig kétszeres a városi légköri aeroszolhoz képest Budapesten, melyek segítségével lehetséges ezen két aeroszol forrástípus megkülönböztetése. Az említett elemarányok alapján megállapítható, hogy a reszuszpendált városi aeroszol jelentős mértékben a talaj, illetve építkezés eredetű aeroszol összetételéhez hasonlít, mely eredmény szintén arra utal, hogy főként ezen két forrás járul hozzá a kiporzásból származó aeroszol kémiai összetételéhez. A Si/Ti, Si/Ca és Si/Fe arányokból arra is következtethetünk, hogy az építkezés hozzájárulása a reszuszpendált városi aeroszolhoz nagyobb mértékű, mint a talajé.

4.2. RESZUSZPENDÁLHATÓ POR MINTAVÉTELE ÉS VIZSGÁLATA A VÖRÖSISZAP KATASZTRÓFA ÁLTAL ÉRINTETT TERÜLETEKEN

2010. október 4-én a Veszprém megyei Kolontáron a bauxitfeldolgozó üzem egyik tározójánál gátszakadás történt, melynek következtében 700 000 m³ erősen lúgos kémhatású vörösiszap ömlött 40 km² nagyságú mezőgazdasági területre a Torna-patak környezetében, aminek következtében 10 ember vesztette életét és sok ház lakhatatlanná vált Kolontáron és Devecserben. Ilyen súlyos ipari baleset még nem történt a Bayer eljárással előállított timföld gyártásának 120 éves története során.

4.2.1. A vörösiszap

Világszerte a legelterjedtebb módszer timföld gyártására a Bayer eljárás, mely során a zúzott bauxitot tömény NaOH oldatban tárják fel 270 °C-on. Ilyen körülmények mellett az alumíniumtartalmú ásvány nagyrésze oldott állapotba kerül (1). A maradék oldhatatlan szilárd fázist – amely főleg vas-oxidokból, kvarcból, nátrium-alumínium-szilikátokból, kalcium-karbonátokból vagy -aluminátokból, illetve titán-dioxidból áll – ülepítéssel és szűréssel távolítják el vörösiszap formájában. A fent említett oldathoz alumínium-hidroxidot (gibbsit: Al[OH]₃) adnak oltóanyagként az oldat hűtése mellett, melynek hatására tulajdonképpen az első folyamat ellentéte játszódik le (2). Ezután a gibbsitet szűréssel eltávolítják és mossák a kalcináláshoz, mely során a víz távozása mellett a gibbsit alumíniummá alakul (3) (Hind *et al.*, 1999).

$$Al[OH]_{3(s)} + NAOH_{(aq)} \rightarrow Na^{+}Al(OH)_{4^{-}(aq)}$$
(1)

$$AlO(OH)_{(s)} + NaOH_{(aq)} + H_2O \rightarrow Na^+Al(OH)_4^- (aq)$$
(2)

$$Na^{+}Al(OH)_{4}^{-}_{(aq)} \rightarrow Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)}$$
(3)

$$2Al(OH)_{3(s)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(g)} \tag{4}$$

Mivel a vörösiszap a bauxit NaOH-os feltárása során keletkezik, általában a technológiai eljárás folyamán erősen lúgos zagyként távozik (pH 10–13) (Hind *et al.*, 1999; Liu *et al.*, 2007a). A vörösiszapnak nagy a víztartalma (85–90%), ami jelzi az instabilitását (Zhang *et al.*, 2001). Sűrűsége kicsi, ami a vörösiszap nagy porozitásával magyarázható. A vörösiszap elsősorban finom módusú szilícium-, alumínium-, vas-, kalcium- és titán-oxidokból illetve -hidroxidokból áll, téglavörös színéért a vas, mint a fő alkotó a felelős (Hudson, 1982). A vörösiszap komplex kémiai összetételű, ami függ az alapanyagként felhasznált bauxit összetételétől. A nagy kalcium- és nátrium-hidroxid tartalomnak köszönhetően viszonylag toxikus, és komoly környezeti szennyezéseket okozhat (Hind *et al.*, 1999). A 9. táblázat mutatja az eredeti állapotú, a finom (< 2 μ m) és a durva (> 2 μ m) módusú vörösiszap átlagos, illetve a Magyarországon jellemző vörösiszap kémiai összetételét.

9. táblázat. Eredeti állapotú, finom és durva módusú vörösiszap átlagos kémiai összetételének (m/m%) (Zhang *et al.*, 2001) összehasonlítása a magyarországi vörösiszap összetételével (Wang *et al.*, 2008).

Vörösiszap	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Fe ₃ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	CO ₂	Össz.
Eredeti	13,9	2,45	7,29	6,85	0,69	33,9	1,35	0,17	2,73	3,32	27,2	99,8
Finom módus (< 2 μm)	22,2	1,33	15,4	10,8	0,54	18,5	1,36	0,27	2,82	5,41	15,9	94,5
Durva módus (> 2 μm)	16,1	2,42	7,02	6,75	0,66	34,2	1,56	0,15	1,38	2,81	26,5	99,3
Magyarország	10,2	4,60	15,2	38,5					8,12			

Az alumínium gyártás során a $CaCO_3$ (aragonit és kalcit) ülepedése és kristályosodása égetett mész (CaO) és CO_2 hozzáadására megy végbe. A $CaCO_3$ a vörösiszap összetételének több mint felét adja (~60%). A vörösiszap SiO₂ tartalma a kaolinitből (Al₂Si₂O₃[OH]₄) származik bauxit jelenlétében, majd hidrofánná (SiO₂-nH₂O) és nátrium-szilikáttá (Na₂SiO₃) alakul, és ez felelős a cementálódásért. Az Al₂O₃ a már korábban említett módon NaOH jelenlétében keletkezik a bauxitból. A Fe₂O₃ (hematit) a bauxitban FeS₂ jelenlétében végbemenő oxidáció és hidratáció után

keletkezik. A Fe(OH)₃ kolloid instabil erősen lúgos és magas hőmérsékletű körülmények mellett, így átalakul goethitté (FeOOH), amely együtt van jelen a Fe(OH)₃-dal a friss vörösiszapban, ahol a Fe pedig sziderit (FeCO₃) formájában található. A Na₂O a gyártási folyamat során hozzáadott NaOH-ból származik, de emellett olyan kolloidok jönnek létre a vörösiszap kiszáradása során, mint a Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂SiO₃ és NaAlO₂. A TiO₂ a bauxitban rutil és anatáz formájában van jelen, mely a timföldgyártás során az üledékbe kerül. A különböző mérettartományú vörösiszap összehasonlításából látható, hogy az eredeti és a durva módusú vörösiszap kémiai összetétele hasonló, viszont a finom módusban nagyobb a SiO₂, az Al₂O₃ és a Fe₂O₃ mennyisége, és kisebb a CaCO₃ koncentrációja (Zhang *et al.*, 2001).

A vörösiszap környezetre gyakorolt veszélyessége abban is rejlik, hogy az azt alkotó szemcsék mérete jellemzően, közel 90%-ban a 10 μm alatti frakcióba tartozik (Snars és Gilkes, 2009; Liu *et al.*, 2011).

Minden tonna alumínium előállítása során 1–2 tonna vörösiszap keletkezik (Cooling és Glenister, 1992). Ez okból és a környezetre gyakorolt káros hatása miatt nagyon fontos a timföldgyártás során keletkezett vörösiszap ártalmatlanítása. A hagyományos eljárás szerint (ami Magyarországon is jellemző volt a 2010. évi vörösiszap katasztrófáig) a vörösiszapot agyaggal bélelt, gátakkal körülvett tározókba szivattyúzzák, majd hagyják természetes úton kiszáradni (Salopek and Strazisar, 1993). Ennek a módszernek egy továbbfejlesztett változata, amikor a szigetelésbe épített csatornarendszer segítségével elvezetik a vizet a tározókból. Ennek eredményeképpen nő a tározók kapacitása és csökken a környezet károsításának kockázata (Hudson, 1982). A vörösiszap erősen lúgos tulajdonságának semlegesítésére azonban alkalmazható lenne három különböző módszer: tengervízzel, BaseconTM nevű mesterséges sós vízzel, illetve CO₂ gáz átáramoltatásával történő semlegesítés (Johnston *et al.*, 2010).

A vörösiszap hasznosítására a korábbi évtizedek során már számtalan módszert próbáltak kidolgozni. Alkalmazható utak építésénél mész helyett, szilikátcement gyártásánál, illetve savanyú talajok trágyázásánál (Zhang *et al.*, 2001). Korábbi tanulmányok szerint a vörösiszap jó kiegészítő anyag lehet a különböző kerámiaipari termékek (csempe, tégla, különböző szigetelő anyagok) előállításánál (Patel *el at*, 1992; Fernandez *et al.*, 1996). Érdemes azonban meggondolni ezen építőanyagok

alkalmazását az alapanyagokban előforduló természetes radioaktív anyagok jelenléte miatt. Az ipari alkalmazások közül érdemes megemlíteni a vörösiszap pH módosító hatását (például aranyérc bányászat) (Browner, 1995), katalizátorként történő alkalmazásával pedig lehetséges kénvegyületek eltávolítása kerozinból (Singh et al., 1993), illetve képes az antracén (Llano et al., 1994; Diez et al., 1995) és egyéb aromás vegyületek (Eamsiri et al., 1992) hidrogénezésére is. Továbbá a vörösiszap képes különböző szennyező festékanyagok (pl. kongói vörös, metilénkék) megkötésére, illetve a semlegesített vörösiszap alkalmazható fenolvegyületek eltávolítására vizes oldatokból (Liu et al., 2011). Mezőgazdasági vonatkozásban megemlíthető, hogy a vörösiszap alkalmazható savanyú talajok lúgosítására (Hind et al., 1999), homokos talajok foszfor tartalmának visszatartására (Summers et al., 1993), szennyvizek foszfor és nitrogén tartalmának eltávolítására (Ho et al., 1992), vizes oldatok foszfát (Liu et al., 2007b), nitrát (Cengeloglu et al., 2006) és arzén (Altundoğan et al., 2002) tartalmának eltávolítására, illetve komposzthoz adva csökkenti a nehézfémek mobilitását (Hofstede and Ho, 1991). Kiemelendő, hogy a vörösiszap alkalmas vizes oldatok toxikus nehézfém tartalmának eltávolítására (Zouboulis et al., 1993), például Cu²⁺ (Nadaroglu et al., 2010), illetve Pb²⁺ kivonására is (Pulford et al., 2012). Egy másik tanulmány szerint is szennyezett talajoknál a vörösiszap sikeresen alkalmazható a nehézfémek oldhatóságának és biológiai hozzáférhetőségének csökkentésére (Santona et al., 2006).

A vörösiszap környezetre gyakorolt ökotoxikológiai hatását korábbi tanulmányokban már vizsgálták – egyebek között elvégezték a *Vibrio fischeri* baktérium lumineszcencia gátlásán alapuló ökotoxikológiai tesztet is – melyek alapján megállapítható, hogy a vörösiszap nem öko- és genotoxikus (Dauvin, 2010; Brunori *et al.*, 2005).

4.2.2. A reszuszpendált vörösiszap por mintavétele

A korábbi fejezetben bemutatott mintavevő berendezést sikeresen alkalmaztuk a 2010. október 5-én bekövetkezett vörösiszap katasztrófa által érintett területeken szükségessé vált reszuszpendált porminták gyűjtésére, melynek segítségével a levegőkémia tudomány területén elsőként tudtuk vörösiszapból származó aeroszol minták fizikai és kémiai vizsgálatait elvégezni. 2010. október 11-én és 13-án Devecserben és környékén, több helyszínen vörösiszap üledék felporzási vizsgálatokat

végeztünk. A mintavétel során "bulk" formájában gyűjtöttük a PM_{1-10} , illetve 47 mm átmérőjű Whatman kvarc szűrőre pedig a PM_1 frakciót. A 11. ábra jól illusztrálja a vörösiszap katasztrófa által érintett területeken végzett felporzási vizsgálatokat.



11. ábra. A mintavevő berendezés alkalmazása a vörösiszap katasztrófa által érintett területeken (a szerző a bal oldali képen hátul, a jobb oldali képen pedig a mintavevőt működteti).

4.2.3. A vörösiszap fizikai és kémiai tulajdonságainak meghatározása

A vörösiszap katasztrófa által sújtott területeken gyűjtött mintákból a korábbi fejezetben említett gravimetriás módszer alapján meghatároztam a reszuszpendált vörösiszap por PM_{1-10} és PM_1 frakciójának tömegkoncentráció értékeit.

A vörösiszap lúgos kémhatásából adódó veszélyessége miatt meghatároztuk a ciklonban leválasztott PM_{1-10} frakció szabad lúgosságának fajlagos értékét. A meghatározás során a vörösiszap porból ismert tömeget bemértünk, majd 2 ml nagy tisztaságú ioncserélt vizet (MilliQ) adtunk hozzá, összeráztuk, 4000 1 min⁻¹ fordulatszámon ultracentrifugáltuk, majd a tiszta oldatból pH-mérő (Radiometer Copenhagen PHM62) segítségével közvetlenül meghatároztuk a pH-t. Az oldatok Naés K-tartalmát, illetve ezen oldatok salétromsavval savasított (pH < 2) részoldataiból pedig a vízoldható fémtartalmat (Cd, Co, Cu és Ni) 0,45 µm pórusméretű membránszűrőn átszűrt oldatból Perkin-Elmer Optima 2000 DV típusú induktív csatolású plazma optikai emisszió spektrométerrel (ICP-OES) határoztuk meg.

A reszuszpendált vörösiszap por ásványi összetételét grafit monokromátorral rendelkező Philips PW 1710 típusú röntgendiffraktométer segítségével határoztuk meg 50 kV csőfeszültség mellett. Szintén a PM₁₋₁₀ frakció elemi összetételét vizsgáltuk Rh anóddal rendelkező Philips PW 2404 típusú XRF segítségével. Az egyedi részecskék méretét és morfológiáját Philips XL 30 típusú ESEM-EDS segítségével határoztuk meg. Az elemi összetétel vizsgálatát a szénragasztóra felvitt porminta 3×0.5 cm²-es területén végeztük el kisvákuumú (környezeti) üzemmódban. Ehhez 20 kV gyorsító feszültséget használtunk, és 0–10 keV energiatartományban vettük fel az energiadiszperzív spektrumokat és meghatároztuk a mennyiségi összetételt. A részecskék morfológiai vizsgálatához a minták alkoholos szuszpenziójából egy cseppet pipettával polírozott mintatartóra helyeztünk, majd porlasztással Au-Pd réteggel vontuk be a mintát. A PM₁ frakcióban a Whatman kvarc szűrőre felragasztott úgynevezett mikrostélyra kb. fél percig gyűjtöttünk aeroszol részecskéket, az egyedi részecskék méretét és morfológiáját Philips CM 20 típusú TEM alkalmazásával vizsgáltuk 200 kV gyorsítófeszültség mellett, melyhez egy Noran Voyager típusú EDS tartozik.

A vörösiszap által elöntött területen gyűjtött porminták (PM_{1-10} frakció) ökotoxikológiai vizsgálatát az Aboatox Co. által forgalmazott Ascent Luminométer segítségével végeztük el. A teszt elvégzése során baktérium szuszpenziót adunk a pormintához, majd 30 másodperces expozíciós idő után kialakult gátlásból megbecsülhető a minta toxicitása a 2.3.2. alfejezetben szereplő képletek alapján.

4.2.4. A kiömlött vörösiszap reszuszpendálható porának fizikai és kémiai jellemzése

A reszuszpendált vörösiszap por PM_{1-10} és PM_1 frakciójának tömegkoncentráció értékeit a korábban említett gravimetriás módszer alapján határoztam meg a mintavétel során átszívott levegő térfogatát figyelembe véve. A különböző mintavételi helyszínekből adódóan a tömegkoncentráció értékek nagyon különbözőek. Az áradás során elöntött járdán (3. és 5. minta) gyűjtött reszuszpendált vörösiszap por (PM_{1-10}) koncentrációja kiugró mértékben nagyobb (több mint 2000 mg m⁻³), mint a többi mintavételi helyszínre jellemző tömegkoncentráció értékek (20–50 mg m⁻³) (10. táblázat). Fontos kiemelni, hogy az áradás során elöntött területeken gyűjtött PM_1

frakció tömegkoncentrációja az előleválasztó kupola alatt 24,3 mg m⁻³-nek adódott, ami a mintavevő városi alkalmazása során kapott eredményekkel összevetve kiugróan nagy értéknek számít. A kapott tömegkoncentráció értékek alátámasztják azt a megállapítást, hogy a vörösiszapot alkotó részecskék jelentős része a 10 µm-nél kisebb frakcióba tartozik (Liu *et al.*, 2011). Ezen okból nagyon veszélyes lehet az emberi egészségre a kiömlött vörösiszap kiszáradása utáni kiporzás, mivel ezek a részecskék bejutnak a légzőszervünkbe, sőt a finom frakcióba tartozó részecskék (< 1 µm) egészen a tüdőig eljuthatnak (Horváth *et al.*, 2009).

10. táblázat. A mintavételi helyszínek, leírásuk, a reszuszpendált vöröiszap por tömegkoncentráció értékei, alkalinitása, illetve ökotoxikológiai hatása.

Minta	Mintavételi helyszín	GPS	Leírás	Dátum	PM_{1-10} [mg m ⁻³]	PM_1 [mg m ⁻³]	Alkalinitás [µekv g ⁻¹]	Ökotoxicitás
1	Devecser	47,1018/ 17,4347	közútra közlekedés által felhordott iszap	Okt. 11.	36,82	0,95	0,39	
2	Devecser	47,1038/ 17,4363	járdára gyalogosok által felhordott iszap	Okt. 11.	23,78	0,41	0,77	
3	Devecser	47,1088/ 17,4351	áradás során elöntött beton járda	Okt. 11.	2079	24,32	3,6	nincs
4	Somlóvásárhely	47,1142/ 17,3856	közútra közlekedés által felhordott iszap	Okt. 13.	48,06			
5	Devecser	47,1088/ 17,4351	áradás során elöntött beton járda	Okt. 13.	2068			nincs

Ezen okból laboratóriumi kísérletek során vizsgáltam a vörösiszap üledék kiporzásából származó porrészecskék szám- és tömegkoncentrációjának méret szerinti eloszlását 13 fokozatú elektromos kisnyomású impaktorral (ELPI: Electrical Low Pressure Impactor, Dekati). A vizsgálat során a kiszárított vörösiszap üledékmintából zárt rendszerben 1 másodperces időbeli felbontással határoztam meg a kiporzás méreteloszlását 10 perc mérési időtartam alatt. Az áthordás kizárására az impaktor egyes lemezeit Apiezon-L zsír toluollal készített 1 v/v%-os oldatával kezeltem. A vizsgálat megkezdésekor a zéró szintet HEPA szűrővel állítottam be. Az így kapott

vörösiszap por szám- és tömegkoncentrációjának méret szerinti eloszlását a 12. ábra mutatja.



12. ábra. A vörösiszap por szám- és tömegkoncentrációjának méret szerinti eloszlása.

A tömegkoncentráció méret szerinti eloszlása kétmódusú, a részecskék tömegének jelentős hányada a 10 µm feletti tartományba esik, azonban található egy jelentős másodlagos módus a 4 µm körüli tartományban is. Ez a másodlagos módus dominál a számkoncentráció méret szerinti eloszlásában is a 2 µm-es részecskeméretnél. A kísérletek során 0,4 µm-nél kisebb részecskéket nem detektáltunk, tehát a városi aeroszolnál is a legnagyobb veszélyt jelentő ultrafinom módus (< 0,1 µm) (Salma *et al.*, 2002a) a reszuszpendált vörösiszapnál hiányzik. Mivel a vörösiszap szálló porában a durva frakció dominál, így annak belélegzése kevésbé veszélyes, mint a városi aeoroszolé, mivel ezek a részecskék már az orrjáratokban kiülepednek és a mélyebb légutakba már nem jutnak el.

A pH alapján számított szabad lúgosság fajlagos értéke az áradás során elöntött járdán gyűjtött reszuszpendált por belélegezhető frakciójában (PM_{1-10}) 3,6 µekv g⁻¹-nak adódott, összhangban a K⁺ és Na⁺-ionok teljes mennyiségével. Ezen eredményből arra következtethetünk, hogy a belélegzett vörösiszap szálló por a légzőrendszeren belüli kiülepedési helyén lokálisan 11–12-es pH értékű lúgoldat hatásának felel meg – ami összevethető korábbi tanulmányokban szereplő vörösiszapra jellemző pH értékekkel

(Hind *et al.*, 1999; Liu *et al.*, 2007a) – ami veszélyt jelenthet nagy mennyiségű vörösiszap por közvetlen belélegzése esetén. A közlekedés és a gyalogosok által közútra illetve járdára felhordott vörösiszap por alkalinitása valamivel alacsonyabb volt, első esetben 0,39, utóbbi esetben pedig 0,77 μ ekv g⁻¹ értékeket kaptunk.

A reszuszpendált vörösiszap porban mért vízoldható fémek (Cd, Co, Cu, Ni) koncentrációja a kimutatási határérték alatt volt (10 ng g⁻¹). A reszuszpendált vörösiszap por PM₁₋₁₀ frakciójának vizsgáltuk az ökotoxikológiai hatását a korábbi fejezetben részletezett vizsgálati módszer alapján, de ezen hatás nem volt detektálható. Ez az eredmény összevethető korábbi tanulmányokban szereplő ökotoxicitás tesztek eredményeivel (Dauvin, 2010; Brunori *et al.*, 2005).

A reszuszpendált vörösiszap porban (PM₁₋₁₀ frakció) XRD módszerrel azonosított kristályos fázisok három forrásból származnak. Bauxit kőzetből származó ásványi fázisok: hematit (Fe₂O₃), kvarc (SiO₂), böhmit (AlO[OH]) és perovszkit (CaTiO₃). A kristályos fázisok másik csoportját a technológiai folyamat során képződő anyagok képviselik: kankrinit (Na₆CaAl₆Si₆[CO₃]O₂₄·2H₂O), hidrogránát (Ca₃AlFe[SiO₄][OH]₈) és gibbsit (Al[OH]₃). Az azonosított ásványi fázisok között talaj eredetű az albit (NaAlSi₃O₈), muszkovit (KAl₂[AlSi₃O₁₀][OH]₂), illetve a kvarc egy része, valamint a kármentesítés során alkalmazott gipszet (CaSO4·2H2O) is azonosítottuk. A vörösiszap porból (PM₁₋₁₀) végzett röntgen-pordiffrakciós vizsgálatok mennyiségi értékelését diffraktogram-modellezéssel végeztük el. Ezen félkvantitatív módszer során az alkotó komponensek ismeretében azok különböző arányú keverékeivel modelleztük a diffraktogramot, és a kísérleti görbéhez legjobban illeszkedő modellt választottuk ki (becsült hiba \pm 5%). A reszuszpendált vörösiszap por (PM₁₋₁₀) mennyiségi ásványi összetételét a 11. táblázat mutatja be. Az eredmények alapján elmondható, hogy a kiporzás által keletkezett aeoroszol minták fő komponensei a hematit – mely egy korábbi tanulmány alapján a fő ásványi fázis a Magyarországra jellemző bauxit összetételében (Bárdossy, 1982) – és a kankrinit, illetve jelentős mennyiségben található a mintákban hidrogránát. A reszuszpendált vörösiszap porban a talaj eredetű komponensek – tehát az albit, kalcit, kvarc és muszkovit – kisebb mennyiségben vannak jelen, ami magyarázható ezen alkotókra jellemző nagyobb szemcsemérettel. A vörösiszapban legnagyobb koncentrációban jelen lévő hematit egészségkárosító hatása kérdéses. Ennek oka, hogy egy korábbi tanulmány alapján egy kínai hematit bányában dolgozók között sok tüdőrákos megbetegedést diagnosztizáltak (Chen *et al.*, 1990), míg egy másik tanulmányban a hematit bányában dolgozók egészségi állapotának vizsgálata során nem találtak hematit által okozott megbetegedést (Lawler *et al.*, 1985). Ezenkívül megemlítendő még, hogy a vassal borított részecskék belélegzése sziderózist okozhat, azonban ez maradandó elváltozást nem eredményez a tüdőben (Morgan, 1997). Az azonosított ásványok közül egészségügyi szempontból még a szilikát ásványok lehetnek érdekesek, mivel egy korábbi tanulmány szerint egyéb szilikátok is okozhatnak az azbeszt szálak által okozott betegségekhez hasonló elváltozásokat (Guthrie and Mossman, 1993).

11. táblázat. A reszuszpendált vörösiszap por PM₁₋₁₀ frakciójának mennyiségi ásványi összetétele (m/m%).

Minta	kankrinit	hematit	hidrogránát	kalcit	kvarc	albit	perovszkit	muszkovit	böhmit	gipsz
1	35	30	14	11	2,5	2,5	2,5	-	2,5	-
2	31	18	2,5	9	8	2,5	2,5	2,5	-	14
3	45	34	5	9	2	3	2	-	-	-

A reszuszpendált vörösiszap por PM_{1-10} frakciójában környezeti pásztázó elektronmikroszkóp (ESEM) segítségével vizsgált egyedi részecskék átlagos átmérője 4,4 µm volt. AZ ESEM képek (13. ábra) azt mutatják, hogy ezek a szemcsék sok 0,1 µm-nél kisebb részecskéből laza szerkezetű aggregátumokká állnak össze. Morfológiájukat tekintve találtunk kerekded és lapos, szabálytalan alakú, összetett szemcséket is.



13. ábra. Az (a) ábrán a reszuszpendált vörösiszap porról (PM₁₋₁₀) készített ESEM felvétel (szekunder elektronkép), a (b) és (c) ábrán az 1 és 2 jelű szemcséről készített energiadiszperzív spektrum látható (az Au és Pd csúcsok a néhány nm-es vezetőréteg miatt jelennek meg).
A reszuszpendált vörösiszap porra (PM1-10) jellemző elemi összetételt EDS módszerrel is meghatároztuk. Az elemi összetétel alapján elmondható itt is, hogy a vörösiszap fő alkotói a PM₁₋₁₀ frakcióban az O és a Fe, melyek a nagy mennyiségű hematit jelenlétére utalnak. Jelentős mennyiségben detektáltunk még Al, Si, Ca, Ti és Na elemeket, melyek jelenléte szintén összhangban van a többi XRD módszerrel meghatározott ásványi fázis összetételével. Az XRF módszer segítségével meghatározott elemi összetétel alapján szintén elmondható, hogy a reszuszpendált vörösiszap porban a hematit jelenlétére utaló Fe dúsul. Jelentős koncentrációban volt jelen azonban Ti, V, Cr és Ni, mely elemek a Fe-at helyettesíthetik a hematitban. Kisebb mennyiségben detektáltunk Na-ot és Al-ot, melyek koncentrációja összevethető a kankrinit és a hidrogránát koncentrációjával. Az azonosított Ca és Si kis mennyisége pedig a kis koncentrációban jelen lévő kalcitnak és kvarcnak felel meg. Az EDS és XRF módszerrel meghatározott elemi összetételt a 12. táblázat mutatja. Az XRF módszer alkalmazásával meghatározott elemi összetétel hiányzó 21 m/m%-át a nyomelemek (V, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, La, Ce, Nd) adják.

12. táblázat. A reszuszpendált vörösiszap por PM_{1-10} frakciójára jellemző elemi összetétel (m/m%) az EDS és XRF módszer alapján.

	0	Na	Mg	Al	Si	Ь	S	CI	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Összes
EDS	34	7,0	0,8	11	8,8	0,5	0,6	0,1	0,5	6,7	3,1	0,2	0,5	26	100
XRF	28	6,6	0,4	7,9	4,5	0,1	0,2	-	0,3	5,3	2,9	0,1	0,3	22	79

A reszuszpendált vörösiszap por PM₁ frakciójában gyűjtött egyedi részecskékről készített TEM képek a 14. ábrán láthatók, melyek alapján elmondható, hogy a szemcsék geometriai átmérője 0,2 és 3 µm között változik. A részecskék alakja szabálytalan és szögletes. A vizsgálat során készített képeken látható, hogy az egyes részecskék sok kisebb kristályból álló aggregátumokként vannak jelen. A vizsgált részecskék rendezetlenül orientált hematit nanokristályok halmazai, melyek mérete 10 nm-től 100 nm-ig terjed. A hematit kristályokban a Fe-at ~5%-ban Ti helyettesíti. Elektrondiffrakciós felvételek alapján sikerült kankrinit szemcséket azonosítani, melyek többnyire hematittal aggregálódnak. A képek alapján a kankrinit lemezes, leples

habitusú, és a lepleken adszorbeálódnak a hematit kristályok. A TEM vizsgálatok során kapott eredmények tehát összhangban vannak az XRD módszerrel kapott ásványi összetétellel.



14. ábra. PM₁ frakcióban gyűjtött reszuszpendált vörösiszap porra jellemző TEM felvételek. A sötét szemcsék a hematitot, a világosak pedig a szilikátokat jelzik. A nyíllal jelölt részecske a róla készített SAED felvétel alapján egy kankrinit szemcse.

4.3. KÜLÖNBÖZŐ LEVEGŐSZENNYEZŐ AEROSZOL FORRÁSOK ÖKOTOXICITÁSÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

Manapság köztudott, hogy a levegőszennyezettség szabályozásában a hatóságok kizárólag a PM₁₀ tömegkoncentrációját veszik alapul anélkül, hogy figyelembe vennék annak lehetséges egészségkárosító hatásait különböző környezeti körülmények mellett. Egy korábbi fejezetben említett tények alapján elmondható, hogy a különböző forrásokból származó aeroszol részecskék rengeteg toxikus, karcinogén, mutagén és teratogén komponenst tartalmaznak. Annak ellenére, hogy számos tanulmány foglalkozik a levegőszennyezés és különböző megbetegedések közötti kapcsolat feltárásával, a PM_{2.5}/PM₁₀ lehetséges egészségkárosító hatásaival kapcsolatban még mindig nagy a bizonytalanság. Kutatásaim során különböző forrásokból származó aeroszol minták ökotoxicitásának közvetlen meghatározását tűztem ki célul. Ennek a módszernek az alapja a *Vibrio fischeri* baktérium biolumineszcencia gátlásán alapuló ökotoxicitás teszt szilárd mintákra standardizált változata, melynek adaptációjával és egy mintaelőkészítési módszer kifejlesztésével lehetségessé vált különböző aeroszol minták közvetlen és környezeti hatás szempontjából releváns ökotoxikológiai vizsgálatának elvégzése.

4.3.1. Aeroszol mintavétel ökotoxikológiai vizsgálatokhoz

Kutatásaim során különböző forrásokból származó kvarcszűrőre gyűjtött aeroszol minták ökotoxicitását vizsgáltam. Városi PM_{10} aeroszol minták ökotoxikológiai hatásainak vizsgálatához MSP személyi mintavevővel (áramlási sebesség 10 l min⁻¹) 37 mm átmérőjű kvarc szűrőre, Budapesten a Marczell György Főobszervatórium területén – nyáron 2009. július 29. és augusztus 14. között, illetve télen 2010. január 20. és február 12. között – gyűjtött aeroszol mintákat használtam fel. Ezenkívül gyűjtöttem aeroszol mintákat dízelüzemű személygépjárművek és buszok közvetlen kipufogógáz kibocsátásából Kálmán $PM_{2.5}$ aeroszol mintavevővel (térfogatáram 32 m³ h⁻¹) 150 mm átmérőjű kvarc szűrőre. A mintavételi idő 10 perc volt meleg motor alapjáratában. Egy dohányzásra kijelölt helyiségben cigarettafüstből vettem mintákat, illetve csertölgy ágak nyílt égetése során a füstből gyűjtöttem aeroszol mintát. E két esetben a mintavételt

MSP személyi mintavevővel végeztem (térfogatáram 10 l min⁻¹) 37 mm átmérőjű kvarc szűrőre 30 percig. Az említett aeroszol minták mellett a Veszprémben, ciklon leválasztóban gyűjtött reszuszpendált porminták (PM₁₋₁₀ frakció) ökotoxikológiai vizsgálatát is elvégeztem (lásd 4.1.2. alfejezet).

Aeroszol típus Mérettartomány n Városi aeroszol (téli) 24 PM_{10} Városi aeroszol (nyári) PM_{10} 18 Dízelüzemű gépjármű kibocsátása (személyautó) PM_{2.5} 11 6 Dízelüzemű gépjármű kibocsátása (autóbusz) $PM_{2.5}$ Cigarettafüst PM_{10} 8 Biomassza égetés 5 PM_{10} 3 Reszuszpendált városi aeroszol PM₁₋₁₀

13. táblázat. Különböző forrásokból származó aeroszol minták száma.

A téli és nyári városi aeroszol minták tömegkoncentrációjának meghatározása közvetlenül történt FAG FH 62 I-N-típusú β-sugaras pormonitor segítségével. A reszuszpendált por, a cigarettafüst és a biomassza égetésből származó aeroszol minták tömegkoncentrációját a korábban említett gravimetriás módszerrel határoztam meg. A személygépjárművek és autóbuszok égéstermék kibocsátásából származó aeroszol minták tömegkoncentráció értékeit NDIR detektorral rendelkező Zellweger Astro TOC 2100 analizátor segítségével meghatározott összes szén (TC) koncentráció alapján becsültem meg (lásd 4.1.4. alfejezet) korábbi tanulmányokban szereplő TC/PM_{2.5} arányok segítségével. Személygépjárművek esetén ezt az arányt 0,92-nek (Graham, 2005), autóbuszok esetén pedig 0,85-nek vettem (Matti Maricq, 2007; Lowenthal *et al.*, 1994).

4.3.2. Aeroszol minták ökotoxicitásának vizsgálata

Aeroszol minták ökotoxicitásának vizsgálatához egy olyan mintaelőkészítési módszert alkalmaztam (Kováts *et al.*, 2012), mely során közvetlenül a kvarc szűrőre gyűjtött aeroszol mintákból készítettem a teszt elvégzésére alkalmas vizes szuszpenziót.

Ehhez a mintából egy 25 mm átmérőjű kör alakú szűrődarabot vágtam ki, majd azt achátmozsárban porítottam és homogenizáltam. Ezután az így előállított pormintákból nagytisztaságú ioncserélt vízzel (MilliQ) folyamatos rázás mellett szuszpenziót készítettem. Ezen mintaelőkészítési módszer alkalmazásával elkerültem a szerves oldószerek használatát, illetve elértem azt, hogy a baktériumok vizes szuszpenzióban közvetlenül az aeroszol részecskéket is tartalmazó, nagy felületű porított mintával érintkezzenek.

A különböző forrásból származó aeroszol mintákból készített vizes szuszpenziók ökotoxicitását Thermo Luminoscan Ascent műszer segítségével mértük. Az ökotoxicitás kifejezésére szolgáló EC_{50} értékeket Ascent szoftver segítségével határoztuk meg. Az EC_{50} az aeroszol részecskék azon tömegkoncentráció értékét fejezi ki, amely 50%-os gátlást okoz a teszt organizmus fénykibocsátásában a kontrollhoz képest adott vizsgálati körülmények között. Az EC_{50} értékeket az aeroszol minta tömegére vonatkoztatva, µg mértékegységben fejeztem ki. Fontos megemlíteni, hogy az alacsonyabb EC_{50} érték jelent nagyobb ökotoxikológiai hatást.

A kutatásom során érdekesnek véltem erősen szennyezett téli városi aeroszol mintákra jellemző ökotoxikológiai hatás eredetének vizsgálatát, melyhez a biomassza égetés nyomjelző vegyületeként ismert levoglukozán (LGS) koncentrációját is meghatároztam és a közlekedésre jellemző NOx tömegkoncentráció értékeket is felhasználtam. A LGS meghatározása során a 37 mm átmérőjű kvarc szűrők 1/8 részét extraháltam 50 µl belső standard (terfenil és fenil-glikozid) és 8 ml CH₂Cl₂ és MeOH (metanol) elegyének hozzáadása után 30 perces rázással. Ezután a mintát 0,45 µm pórusméretű fecskendőszűrőn leszűrtem kúpos üvegcsébe, majd N2 áramban szárazra bepároltam. Az így kapott mintát egy éjszakára hűtőbe helyeztem, majd másnap 100 µl piridin és 100 µl BSTFA (N,O-Bis[trimetil-szilil]trifluoro-acetamid) hozzáadása után 70 °C-on termosztáltam. A kapott mintából 1 µl-t injektáltam GC-MS módszer alkalmazásával meghatároztam a LGS tömegkoncentrációt (Medeiros és Simoneit, 2007). Az elválasztáshoz Agilent DB-5ms oszlopot és Agilent 6890N gázkromatográfot, a detektáláshoz pedig Agilent 5973N típusú tömegspektrométert használtam. A NO_x tömegkoncentráció értékeket és a meteorológiai paramétereket az Országos Meteorológiai Szolgálat adatbázisából nyertem.

Az említett mintaelőkészítési és mérési módszer segítségével lehetségessé vált különböző forrásokból származó aeroszol minták ökotoxicitásának összehasonlítása, illetve erősen szennyezett téli városi aeroszol ökotoxikológiai hatásának vizsgálata.

4.3.3. A különböző aeroszoltípusok kontakt ökotoxicitása

A különböző aeroszol típusok akut ökotoxicitásának vizsgálata során az azokra jellemző átlagos EC_{50} értékeket határoztam meg a hozzájuk tartozó 95%-os konfidencia intervallummal együtt, és aeroszol tömegre vonatkoztatva (µg) fejeztem ki (15. ábra).

Az eredmények azt mutatják, hogy a legkisebb EC₅₀ értékekkel (legnagyobb ökotoxicitással) a cigarettafüstből és a nyílt faégetés füstjéből vett aeroszol minták rendelkeznek. Némileg meglepő, hogy a dízelüzemű gépjárművek égéstermékeiből vett aeroszol mintáknak kisebb a mért fajlagos ökotoxikológiai hatása, mint a nyílt fatüzelésből származónak. A személygépjárművek égéstermékeiből vett aeroszol minták EC₅₀ értékei nagy szórással rendelkeznek a különböző motortípusoktól, azok állapotától és vélelmezhetően a felhasznált üzemanyag minőségétől függően. A dízelüzemű autóbuszok égéstermékeiből gyűjtött aeroszol minták ökotoxicitás értékei jól korrelálnak a környezetvédelmi besorolással. Az EURO 0 és EURO 1 motorral rendelkező autóbuszok égéstermékeiből vett minták ökotoxicitása bizonyult a legnagyobbnak, míg az EURO 4 motorral rendelkező autóbusz égéstermékeiből gyűjtött részecskéknek nem is volt mérhető ökotoxicitásuk. Figyelembe véve, hogy az átlagos részecske kibocsátási tényező EURO 1 típusú dízelmotor esetén 0,4 g kW h⁻¹, míg EURO 4 típusú motor esetén 0,02 g kW h⁻¹, a dízel gépjárművek környezeti hatása EURO 1 típusú motor EURO 4 típusúra való lecserélésével nagyságrendekkel mérsékelhető. Ezek az eredmények egyértelműen igazolják az Európai Bizottság azon kezdeményezését, hogy a gépjármű kibocsátásokra vonatkozó szabványok betartatására szigorúbb intézkedések bevezetése szükséges. A reszuszpendált városi por esetén kaptam a legnagyobb EC₅₀ értékeket, ami a nem toxikus ásványi fázisok dominanciájával magyarázható.





A téli és nyári aeroszol mintákra jellemző ökotoxicitás értékek különbözőek, a kapott EC₅₀ értékek még átfedést sem mutatnak. A téli városi aeroszol minták ökotoxicitása jelentősen nagyobb, mint a nyári városi aeroszol mintáké. Ez téli időszakban az elsődleges aeroszolforrások (gépjármű égéstermék és fatüzelés) nagyarányú hozzájárulásával magyarázható. Továbbá télen a légköri fotooxidáció mértéke sokkal kisebb, mint nyáron, illetve a légköri keveredés is kisebb mértékű az alacsonyabb keveredési rétegmagasság következtében. Ráadásul a téli alacsonyabb napi átlaghőmérsékletek kedveznek a közepesen illékony szerves vegyületek (pl. biomassza égetésből) kondenzációjának az aeroszol részecskék felületén. Figyelembe véve, hogy a téli aeroszol egyik jelentős forrásából, a biomassza égetésből származó komponensek ökotoxicitása a mérési körülményeim mellett jelentős, ezek a tényezők együttesen azt eredményezhetik, hogy a téli városi aeroszol részecskék ökotoxicitása nagyobb a nyári aeroszol ökotoxicitásához képest.

Erősen szennyezett téli városi aeroszol mintákra jellemző ökotoxikológiai hatás vizsgálata során a mintákra jellemző PM_{10} (µg m⁻³) és EC₅₀ (%) értékek ellentétesen változnak (16. ábra). Ez arra utal, hogy erős légszennyezettség esetén a lokálisan

kibocsátott elsődleges aeroszol részecskék relatív hozzájárulása megnövekszik, ami fajlagosan nagyobb ökotoxicitást eredményez a kisebb mértékű légszennyezettségi állapothoz képest. Ez másképp azt jelenti, hogy jelentős mértékű levegőszennyezettség esetén nemcsak önmagában a PM_{10} tömegkoncentrációja nagyobb, hanem maguk az aeroszol részecskéknek a fajlagos ökotoxicitása is jelentősen (2–3×) nagyobb, mint kisebb mértékű légszennyezettség esetén. Ezt a nagyon kedvezőtlen hatást eddig még sohasem vették figyelembe a levegőminőség szabályozásában, a mai napig is csak a $PM_{10}/PM_{2.5}$ tömegkoncentrációjára figyelnek a hatóságok.



16. ábra. A 2010. január 20. és február 12. között gyűjtött téli városi aeroszol mintákra jellemző PM₁₀ (μg m⁻³) és EC₅₀ (%) értékek időbeli változása.

A nyári városi PM_{10} aeroszol ökotoxikológiai hatásának elemzésekor az előbb említett, télre jellemző állapotok közül egyik sem releváns. Nyáron a mintavételi régióra jellemző $PM_{2.5}$ aeroszol alkotói meghatározóan biológiai forrásból származó szerves vegyületek légköri átalakulási folyamataiból keletkeznek (Gelencsér *et al.*, 2007). Ezenkívül a városi PM_{10} aeroszolhoz a reszuszpendált por is jelentős mértékben hozzájárulhat, mely elsősorban inert, kis ökotoxicitású komponenseket tartalmaz. Ezek a tényezők önmagukban is magyarázzák a nyári aeroszol kisebb ökotoxicitás értékeit. Feltételezhető továbbá, hogy a légköri átalakulási folyamatok (öregedés, fotooxidáció) csökkentik az elsődleges részecskék és az illékony szerves anyagok ökotoxicitását, bár ez egyértelműen nem bizonyítható az eredmények alapján.

4.3.4. Különböző környezetvédelmi besorolású dízelmotorok kibocsátásából származó aeroszol minták ökotoxicitása és illékonysága közötti összefüggés

Különböző környezetvédelmi besorolású dízelmotorok (EURO 0, EURO 1, EURO 2 és EURO 3) kibocsátásából származó aeroszol minták ökotoxicitásának és vizsgálatához az előző fejezetben említett, illékonyságának az autóbuszok égéstermékeiből gyűjtött aeroszol mintákat használtam fel. A mintaelőkészítés során a 150 mm átmérőjű kvarcszűrőre gyűjtött aeroszol mintákból egy 5,65 mm és egy 25 mm átmérőjű kördarabot vágtam ki. Az ökotoxicitás és az illékonyság közötti kapcsolat meghatározásához a kivágott szűrődarabokat adott hőmérsékleten 10 percig termosztáltam. Ehhez öt különböző hőmérsékleti pontot választottam ki: 50, 125, 200, 275 és 350 °C. Az ökotoxicitás meghatározását a 4.3.2. alfejezetben leírtak alapján végeztem. Az egyes aeroszol mintákra vonatkozó tömegkoncentráció értékeket NDIR detektorral rendelkező Zellweger Astro TOC 2100 analizátor segítségével becsültem az egyes hőmérsékleti pontokon 10 percig termosztált, 5,65 mm átmérőjű szűrődarabokból meghatározott TC eredmények alapján, az említett TC/PM_{2.5}=0,85 arány segítségével. Azonban ezen vizsgálat esetén feltételeztük azt is, hogy az égéstermék kibocsátásból származó aeroszol minta esetleg 100%-ban korom részecskékből is állhat, azaz a TC/PM_{2.5} arány akár 1 is lehet. Ezért láthatók koncentráció tartományok a dízelmotorok kibocsátásából származó aeroszol minták ökotoxicitása és illékonysága közötti kapcsolatot bemutató ábrán (17. ábra).





Az eredmények alapján elmondható, hogy a különböző környezetvédelmi besorolású dízelmotorból származó aeroszol minták ökotoxicitása különböző módon változik a hőmérséklet függvényében. Már 50 °C-on történő kifűtés esetén is felborul a környezetvédelmi besorolásból adódó, illetve a 4.3.3. alfejezetben meghatározott sorrend, mivel az ezen a hőmérsékleten kifűtött aeroszol minták közül az EURO 2 besorolású motorból származó minta ökotoxicitása a legnagyobb. Ez azt jelentheti, hogy ebből a motortípusból származó mintából 50 °C-on kisebb arányban távoznak az ökotoxikus hatásért felelős vegyületek, mint a többi mintából. Látható, hogy 50 és 125 °C között jelentős változás nincs az egyes motortípusok kibocsátásából származó aeroszol minták ökotoxikológiai hatása között. 125 és 200 °C között azonban nagymértékű változás figyelhető meg mindegyik típusú minta esetén, mely alapján arra következtethetünk, hogy ezen két hőmérséklet között deszorbálódnak jelentős mennyiségben az ökotoxicitásért felelős vegyületek. Fontos megemlíteni, hogy 200 °C

felett már csak az EURO 0 és EURO 1 típusú motorok kibocsátásából származó aeroszol minták esetén történik lényeges további változás az ökotoxicitásban, tehát ezen mintákból még ilyen magas hőmérsékleteken is deszorbeálódnak ökotoxikus vegyületek. Kiemelendő még az a tény, hogy EURO 3 típusú motorból származó minta esetén változik a legkisebb mértékben az ökotoxikológiai hatás a kifűtés hőmérsékletének függvényében. Az eredményeket összegezve elmondható, hogy dízelmotorok égéstermékeiből környezeti körülmények között vett aeroszol minták ökotoxicitása jelentős részben a részecskék felületén adszorbeálódott, már közepes hőmérsékleten deszorbeáltatható közepesen illékony vegyületekhez köthető, amelyek kibocsátásában szintén jelentősen eltérnek a különböző környezetvédelmi besorolású dízelmotorok egymástól. Nem meglepő módon az EURO 0 és EURO 1 típusú motorok égéstermékeiből gyűjtött aeroszol minták tartalmazzák a legtöbb ökotoxikus hatással bíró illékony és közepesen illékony szerves vegyületet, melyek a szakirodalom alapján összetételüket tekintve több ezer azonosíthatatlan alifás és aromás szénhidrogénből tevődnek össze (Rowland and Gough, 1990). Ezen vegyületek jelentős ökotoxikológiai hatása összevethető egy korábbi tanulmány eredményeivel, mely alapján az üledékekre jellemző kőolajszármazékok eredetére utaló meghatározhatatlan szénhidrogének keveréke jelentős toxikus hatással van a vízi élőlényekre (Du et al., 2012).

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során a reszuszpendálható és belélegezhető városi aeroszol (PM₁₀) közvetlen on-line gyűjtésére alkalmas mintavételi eszközt fejlesztettem ki és alkalmaztam. Habár a mintavevő berendezés nem alkalmas a reszuszpendálható városi aeroszol közvetlen mennyiségi gyűjtésére, de a mintavétel során szimulálja a városi por reszuszpenzióját előidéző környezeti tényezők lehetséges hatásait. Ennek eredményeképpen a mintavételi módszer alkalmas a reszuszpendált PM₁₀ gyűjtésére két mérettartományban (PM₁₋₁₀ és PM₁). A mintavevő berendezésben található ciklonleválasztó használata pedig lehetővé tette, hogy szűrő felület nélkül, "bulk" formájában gyűjtsem a PM₁₋₁₀ frakciót, melynek révén módom nyílt a reszuszpendálható városi aeroszol fázisösszetételének meghatározására is.

Ellentétben más, a reszuszpendált városi aeroszol jellemzésére korábban alkalmazott módszerrel – mint pl. off-line felületi mintavétel ecsettel, majd szitálás, és a porminták laboratóriumi reszuszpenziója – az általam kifejlesztett mintavételi módszer reszuszpendálható PM_{10} on-line gyűjtésének torzításmentes módszere lehet. Továbbá a gyűjtött aeroszol minták kémiai- és fázisösszetételének meghatározásával lehetőség van a reszuszpendált városi PM_{10} fő forrásainak azonosítására. Fontos kiemelni, hogy a reszuszpendált városi aeroszol lehetséges forrásainak azonosítása fontos tényező a városi PM_{10} forráseloszlásával foglalkozó tanulmányokban, mivel ezen ismeretek birtokában hatékonyabb intézkedések hozhatók a városi levegőminőség javítása érdekében.

A kifejlesztett mintavevő berendezést sikeresen alkalmaztuk az ajkai vörösiszap katasztrófa területén szükségessé vált reszuszpendálható porminták gyűjtésére, melynek segítségével az aeroszolkémia tudományterületén elsőként tudtuk vörösiszap kiporzásából származó aeroszol minták fizikai és kémiai tulajdonságait meghatározni. Az eredmények alapján elmondható, hogy a reszuszpendált vörösiszap por a részecskeméret szempontjából a durva frakcióba tartozik, tehát a jelentős egészségkárosító kockázatot jelentő finom frakció a részecskék méret szerinti eloszlásából teljesen hiányzik. Továbbá kémiai vizsgálatokkal sikerült alátámasztani, hogy a toxikus fémek koncentrációja a határérték alatt van, illetve az ökotoxicitás tesztek is igazolták a vörösiszap nem toxikus jellegét. Ezek alapján megállapítható,

hogy a kiáradt vörösiszap veszélyessége "csak" a kiszáradás utáni vörösiszap nagy kiporzási hajlamában, illetve az erősen lúgos kémhatásából adódóan a felső légutakban történő kiülepedésekor kifejtett maró hatásában rejlik.

Munkám során olyan mintaelőkészítési és mérési módszert adaptáltam, melynek segítségével lehetségessé vált különböző forrásokból származó aeroszol minták közvetlen ökotoxicitásának meghatározása. Az eredmények alapján elmondható, hogy az elsődleges aeroszoltípusok ökotoxicitása a legnagyobb. Ezek közül fontos kiemelni, hogy a nyílt faégetés füstjéből gyűjtött aeroszol minták ökotoxicitása nagyobbnak bizonyult, mint a dízel üzemű gépjárművek égéstermékeiből származó részecskéké. Továbbá az EURO 0 és EURO 4 típusú motor kibocsátásából származó aeroszol minták ökotoxicitása közötti jelentős különbség annak a fontosságát erősíti, hogy fel kellene gyorsítani a dízelüzemű gépjárművek típusváltását. A különböző típusú aeroszol minták ökotoxikológiai vizsgálatának fontos eredménye az is, hogy a téli városi PM₁₀ aeroszol sokkal nagyobb ökotoxicitással rendelkezik az aeroszol források és a légköri keveredés mértékének nagymértékű különbségéből adódóan, mint nyáron. Ennek eredményeképpen erős légszennyezettségi helyzetekben a tömegkoncentráció mellett jelentősen megnő a légköri aeroszol (PM₁₀) fajlagos ökotoxicitása is. Az eredmény fontossága abban rejlik, hogy a levegőszennyezettség szabályozásában a hatóságok eddig kizárólag a PM₁₀/PM_{2.5} tömegkoncentrációját vették alapul. A bemutatott eredmények ismeretében további kutatások eredményei alapján azonban az önkormányzatok és szakhatóságok hatékonyabb, és a levegőminőség javítását szolgáló intézkedéseket dolgozhatnak ki.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Reszuszpendált városi aeroszol (PM_{10}) közvetlen útfelszínről történő on-line gyűjtésére mobil mintavevő berendezést fejlesztettem ki, amely két mérettartományban gyűjti a PM_{1-10} illetve a PM_1 frakciót a reszuszpenziót előidéző környezeti tényezők hatását szimulálva.

2. A levegőkémia tudományterületén elsőként határoztam meg a reszuszpendált városi aeroszol ásványi összetételét mennyiségileg röntgen-pordiffrakciós módszer alkalmazásával. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a városi reszuszpendált por fő forrásai a talaj illetve az építőipar, melyek együttes hozzájárulása meghaladja a 90%-ot.

3. A mintavevő berendezést eredményesen alkalmaztam a 2010 októberében bekövetkezett vörösiszap katasztrófa után reszuszpendálható aeroszol minták gyűjtésére, ami lehetővé tette a részecskék hatásainak értékelése szempontjából fontos fizikai és kémiai vizsgálatok elvégzését. Ezen vizsgálatok eredményeképpen megállapítottam, hogy a kiömlött vörösiszap por PM₁₀ frakciójának tömegkoncentráció értéke az áradás során elöntött területeken meghaladja a 2000 mg m⁻³-t, így a vörösiszap nagymértékű kiporzási hajlamából adódóan jelentős veszélyt jelenthet az ott élők és a kármentesítő munkálatokban résztvevők egészségére.

4. Különböző aeroszol minták közvetlen ökotoxikológiai hatását *Vibrio fischeri* baktérium biolumineszencia gátlásán alapuló módszerrel hasonlítottam össze, mely segítségével megállapítottam, hogy a legnagyobb ökotoxikológiai hatással rendelkező levegőszennyező források a biomassza égetés, a dohányzás és a közlekedés, melyekre vonatkozó EC_{50} érték kevesebb, mint 10 µg.

5. Téli városi aeroszol minták ökotoxikológiai hatásának időbeli változékonyságának vizsgálata során megállapítottam, hogy ezen tényező jelentős mértékben összefügg a keveredési rétegmagasság, illetve az elsődleges levegőszennyező forrásokból származó vegyületek légköri koncentrációjának változásával, mely eredmény szintén arra utal,

hogy a városi aeroszol ökotoxikológiai hatásában a közvetlen kibocsátott levegőszennyező anyagoknak jelentős szerepük van.

6. Különböző környezetvédelmi besorolású dízel üzemű gépjárművek kibocsátásából származó aeroszol minták ökotoxicitása és illékonysága közötti összefüggés vizsgálata során megállapítottam, hogy a magasabb besorolású motoremisszió ökotoxicitása kisebb mértékű, azonban az EURO 1 és EURO 0 típusú motor kibocsátásából származó aeroszol minta jelentős mennyiségű, ökotoxikus hatással rendelkező deszorbeálható (illékony) szerves vegyületet tartalmaz.

THESES

1. A mobile sampling unit was developed and constructed which collects the resuspended particulate matter (PM_{1-10} and PM_1) fractions directly from road surfaces simulating the effects of environmental factors leading to resuspension.

2. For the first time in atmospheric chemistry the mineral composition of resuspended particulate matter (PM_{1-10}) was determined quantitatively by X-ray powder diffraction. The results indicated that the resuspended road dust in cities mainly derives from soils and construction and/or demolition works with a combined contribution exceeding 90%.

3. The sampling unit was deployed successfully on the site of the catastrophic red mud spillage near Ajka in October 2010, and the physical and chemical properties of the resuspended red mud dust were determined which are relevant in its health effects. The results implied that the mass concentration of resuspended red mud dust (PM_{10}) from an inundated paved surface exceeded 2000 mg m⁻³, thus the large resuspension potential of dry red mud poses a serious health hazard to the local residents and to the people involved in the clean-up works.

4. Total ecotoxicity of various aerosol types was determined by a special method based on *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition bioassay for the first time in atmospheric science. Samples from biomass burning, cigarette smoking and the diesel exhaust proved to be the most ecotoxic aerosol types with EC_{50} values are lower than 10 µg.

5. The ecotoxicity of winter urban PM_{10} strongly correlates with mixing height and the concentration of tracers of both biomass burning and traffic. The results confirm that primary emission sources contribute significantly to the overall ecotoxicity of urban particulate matter.

6. By establishing relationship between ecotoxicity and volatility of diesel emission samples of different emission standards it was shown that ecotoxicity is strongly linked to the presence of (semi-)volatile organic compounds.

IRODALOMJEGYZÉK

- Aboulafia, J. et al. (1984) Emissions de vanadium par les installations thermiques des raffineries de pétrole [Vanadium emissions from thermal installations of petroleum refineries]. *Pollution Atmosphérique* **101**, 13-20.
- Akhter, M. S., Madany, I. M. (1993) Heavy metals in street and house dust in Bahrain. *Water, Air, Soil Pollution* **66**, 111-119.
- Al-Ansary, M., Iyengar, S. R. (2013) Physiochemical characterization of coarse aggregates in Qatar for construction industry. *International Journal of Sustainable Built Environment* 2, 27-40.
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M. (2002) Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management* 22, 357-363.
- 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, 1650-1659.
- Arslan, H. (2001) Heavy metals in street dust in Bursa, Turkey. Journal of Trace and Microprobe Techniques 19 (3), 439-445.
- Bárdossy, G. (1982) Karst bauxites. *Bauxite Deposits on Carbonate Rocks*, Elsevier: Amsterdam, 441.
- Beilke, S., Gravenhorst, G. (1987) Deposition. Evaluation of Atmospheric Processes Leading to Acid Deposition in Europe. Report EUR 11411 (Comm. European Communities) 113-135, Task Force on Acid Deposition, Brussels.
- Bi, X., Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Ma, S., Fu, J. (2008) Composition and major sources of organic compounds in urban aerosol. *Atmospheric Research* 88, 256-265.
- Bish, D. L., Post, J. E. (1989) Modern Powder Diffraction. *The Mineralogical Society of America*. Washington.
- Bozó, L., Mészáros, E., Molnár, Á. (2006) Levegőkörnyezet. Akadémiai Kiadó, Budapest
- Brouwer, H., Murphy, T., McArdle, L. (1990) A sediment-contact bioassay with Photobacterium phosphoreum. *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**, 1353-1358.
- Browner, R. E. (1995) The use of bauxite waste mud in the treatment of gold ores. *Hydrometallurgy* **37**, 339-348.
- Brunori, C., Cremisini, C., Massanisso, P., Pinto, V., Torricelli, L. (2005) Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials B* 117, 55-63.
- Campisi, T., Abbondanzi, F., Casado-Martinez, C., DelValls, T. A., Guerra, R., Iacondini, A. (2005) Effects of sediment turbidity and color on light output measurements for Microtox Basic Solid-Phase Test. *Chemosphere* **60**, 9-15.

- Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., Arslan, G. (2006) Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology* **51**, 374-378.
- Chen, S. Y., Hayes, R. B., Liang, S. R., Li, Q. G., Stewart, P. A., Blair, A. (1990) Mortality experience of haematite mine workers in China. *British Journal of Industrial Medicine* 47 (3), 175-181.
- Chen, J., Zheng, H., Wang, W., Liu, H., Lu, L., Bao, L., Ren, L. (2006) Resuspension method for road surface dust collection and aerodynamic size distribution characterization. *China Particuology* 4, 300-303.
- Chow, J. C., Watson, J. G. (2002) Review of PM2.5 and PM10 apportionment for fossil fuel combustion and other sources by the chemical mass balance model. *Energy and Fuels* **16**, 222-260.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Kuhns, H., Etyemezian, V., Lowenthal, D. H., Crow, D., Kohl, S. D., Engelbrecht, J. P., Green, M. C. (2004) Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational study. *Chemosphere* 54, 185-208.
- Cooling, D. J., Glenister, D. J. (1992) Practical aspects of dry residue disposal. *Journal* of Light Metals, 25-31.
- Cowherd, C., Grelinger, M. A. (1992) The appropriateness of a dustiness test chamber for representation of natural suspension phenomena. In: Chow, J. C. and Ono, D. M. (Ed.) PM10 Standards and Nontraditional Particulate Source Controls. *Air & Waste Management Association, Pittsburgh,* 346-356.
- Dauvin, J.-C. (2010) Towards an impact assessment of bauxit ered mud waste on the knowledge of the structure and functions of bathyal ecosystems: The example of the Cassidaigne canyon (north-western Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin* 60, 197-206.
- De Miquel, E., Llamas, J. F., Chacón, E., Berg, T., Larssen, S., Royset, O., Vadset, M. (1997) Origin and patterns of distribution of trace element in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmospheric Environment* **31** (17), 2733-2740.
- Diez, F. V., Alvarez, J., Rosal, R., Sastre, H. (1995) Characterization and deactivation of sulfided red mud used as hydrogenation catalyst. *Applied Catalysis A* 128, 259-273.
- Du, J., Mehler, W. T., Lydy, M. J., You, J. (2012) Toxicity of sediment-associated unresolved complex mixture and its impact on bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials* **203-204**, 169-175.
- Duckworth, O. W., Martin, S. T. (2004) Dissolution rates and pit morphologies of rhombohedral carbonate minerals. *American Mineralogist* **89**, 554-563.
- Eamsiri, A., Jackson, W. R., Pratt, K. C., Christov, V., Marshall, M. (1992) Activated red mud as a catalyst for the hydrogenation of coals and of aromatic compounds. *Fuel* **71**, 449-453.
- Ernhart, C. B. (2006) Effects of lead on IQ in children. *Environmental Health Perspectives* **114**, A85-A86.

- Etyemezian, V., Kuhns, H., Gillies, J., Chow, J., Hendrickson, K., McGown, M., Pitchford, M. (2003) Vehicle-based road dust emission measurement (III): Effect of speed, traffic volume, location, and season on PM10 road dust emissions int he Treasure Valley, ID. Atmospheric Environment 37, 4583-4593.
- Fenger, J. (1999) Urban air quality. Atmospheric Environment 33, 4877-4900.
- Fernandez, C., Garcia, P., del Campo, J. J., Ayala, J., Blanco, F. (1996) Use of red mud in construction materials. Technical. Sessions at the 125th TMS Annual Meeting – Light Metals, 99-106, Anaheim, CA, 4-8 February.
- Fort, F. (1992) Correlation of Microtox EC, with Mouse LD. *In Vitro Toxicology* **5**, 73-82.
- Friedlander, S. K. (1977) Dust, Smoke and Haze. Fundamentals of Aerosol Behavior. J. Wiely and Sons, New York, London, Sydney, Toronto
- Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Caseiro, A., Pio, C. A., Legrand, M. (2007) Source apportionment of PM2.5 organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. *Journal of Geophysical Research* **112**, D23S04, doi: 10.1029/2006JD008094.
- Gelencsér, A., Kováts, N., Turóczi, B., Rostási, Á., Hoffer, A., Imre, K., Nyírő-Kósa, I., Csákberényi-Malasics, D., Tóth, Á., Czitrovszky, A., Nagy, A., Nagy, Sz., Ács, A., Kovács, A., Ferincz, Á., Hartyáni, Zs., Pósfai, M. (2011) The red mud accident in Ajka (Hungary): characterization and potential health effects of fugitive dust. *Environmental Science and Technology* **45** (4), 1608-1615.
- Gelencsér, A., Molnár, A. (2012) Levegőkörnyezet és az emberi tevékenység. Tanulmány. http://mkweb.uni-pannon.hu/tudastar/ff/04-levego/Levegokornyezet.xhtml
- Graham, B., Mayol-Bracero, O. M., Guyon, P., Roberts, G., Decesari, S., Facchini, M. C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P., Andreae, M. O. (2001) Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosol over Amazonia: 1., Characterization by NMR and GC-MS. *Journal of Geophysical Research* **107** (D20), 8047, doi: 10.1029/2001JD000336.
- Graham, L. (2005) Chemical characterization of emissions from advanced technology light-duty vehicles. *Atmospheric Environment* **39**, 2385-2398.
- Grobéty, B., Gieré, R., Dietze, V., Stille, P. (2010) Airborne particles in the urban environment. *Elements* 6, 229-234.
- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R. (2000) Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment* **34**, 2205-2230.
- Guo, H., Ding, A. J., So, K. L., Ayoko, G., Li, Y. S., Hung, W. T. (2009) Receptor modelling of source apportionment of Hong Kong aerosols and the implication of urban and regional contribution. *Atmospheric Environment* 43, 1159-1169.
- Guthrie, G. D., Mossman, B. T. (1993) Health effect of mineral dusts. *Mineralogical Society of America*, Washington DC.

- 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, 7485-7499.
- 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, 7485-7499.
- Harkey, G. A., Young, T. M. (2000) Effect of soil contaminant extraction method in determining toxicity using the Microtox® assay. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19, 276-282.
- He, L.-Y., Hu, M., Huang, X.-F., Zhang, Y.-H., Yu, B.-D., Liu, D.-Q. (2006) Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China. *Chemosphere* **62**, 1565-1573.
- Heinlaan, M., Kahru, A., Kasemets, K., Kurvet, I., Waterlot, C., Sepp, K., Dubourguier, H.-C., Douay, F. (2007) Rapid screening for soil ecotoxicity with a battery of luminescent bacteria test. *Alternatives to Laboratory Animals* 35, 101-110.
- Hermans, A. (2013) Air Quality: Environmental Indicators, Monitoring and Health Implications: Kováts, N., Gelencsér, A.: Ecotoxicity assessment of traffic-related airborne pollution. *Nova Publishers*, pp. 99-130.
- Hind, A. R., Bhargava, S. K., Grocott, S. C. (1999) The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A* 146, 359-374.
- Ho, G. E., Mathew, K., Gibbs, R. A. (1992) Nitrogen and phosphorus removal from sewage effluent in amended sand columns. *Water Research* **26**, 295-300.
- Ho, K. F., Lee, S. C., Chow, J. C., Watson, J. G. (2003) Characterization of PM10 and PM2.5 source profiles for fugitive dust in Hong Kong. *Atmopheric Environment* 37, 1023-1032.
- Hofstede, H., Ho, G. (1991) Heavy metals in the environment. *Trace Metals in the Environment* **1**, 67-94.
- Horváth, A., Balásházy, I., Farkas, Á., Sárkány, Z., Dobos, E., Hofmann, W., Czitrovszky, A. (2009) Intakt és töredezett pollenrészecskék kiülepedés-eloszlásának vizsgálata a sztochasztikus tüdőmodell segítségével. *IX. Magyar Aeroszol Konferencia*, Balatonfüred 2009. április 27-28., Konferencia kiadvány, pp. 62-63.
- Horváth, T. (2005) Talajok nyomelem és ásványos összetételének vizsgálata röntgenanalitikai módszerekkel. *Doktori (PhD) dolgozat.* Veszprém.
- Hudson, L. K. (1982) Alumina Production. *The Aluminium Company of America*, Pennsylvania.
- Isidori, M., Ferrara, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A. (2003) In situ monitoring of urban air in Southern Italy with the tradescantia micronucleus bioassay and semipermeable membrane devices (SPMDs). *Chemosphere* **52**, 121-126.
- Jarup, L. (2003) Hazards of heavy metal contamination. Br. Med. Bull. 68, 167.
- Jiries, A., Hussein, H. H., Halaseh, Z. (2001) The quality of water and sediments of street runoff in Amman, Jordan. *Hydrology Processes* 15, 815-824.

- Johnston, M., Clark, M. W., McMahon, P., Ward, N. (2010) Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. *Journal of Hazardous Materials* 182, 710-715.
- Junge, C. E. (1963) Air Chemistry and Radioactivity. Academic Press, New York.
- Kandler, K., Schütz, L., Deutscher, C., Ebert, M., Hofmann, H., Jäckel, S., Jaenicke, R., Knippertz, P., Lieke, K., Massling, A., Petzold, A., Schladitz, A., Weinzierl, B., Wiedensohler, A., Zorn, S., Weinbruch, S. (2009) Size distribution, mass concentration, chemical and mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinfou, Morocco, during SAMUM 2006. *Tellus* **61B**, 32-50.
- Khanal, O., Shooter, D. (2004) Qualitative analysis of organics in atmospheric particulates by headspace solid phase microextraction-GC/MS. *Atmospheric Environment* **38**, 6917-6925.
- Kováts, N., Ács, A., Ferincz, Á., Kovács, A. (2011) Szilárd fázisú minták ökotoxicitásának becslése Flash rendszerrel. *Labinfó* **2011/3**.
- Kováts, N., Ács, A., Kovács, A., Ferincz, Á., Turóczi, B., Gelencsér, A. (2012) Direct contact test for estimating the ecotoxicity of aerosol samples. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 33, 284-287.
- Központi Statisztikai Hivatal (Hungarian Central Statistical Office) (2010) Környezeti helyzetkép, 2008 (Environmental report of Hungary, 2008). http://www.ksh.hu/docs/eng/xftp/idoszaki/ekornyhelyzetkep08.pdf
- Krachler, M., Burow, M., Emaons, H. (1999) Biomonitoring of antimony in environmental matrices from terrestrial and limnic ecosystems. *Journal of Environmental Monitoring* 1 (5), 477-481.
- Lappalainen, J., Juvonen, R., Vaajasaari, K., Karp, M. (1999) A new flash method for measuring the toxicity of solid and colored samples. *Chemosphere* 38 (5), 1069-1083.
- Lappalainen, J., Juvonen, R., Nurmi, J., Karp, M. (2001) Automated color correction method for Vibrio fischeri toxicity test. Comparison of standard and kinetic assays. *Chemosphere* **45**, 635-641.
- Lawler, A. B., Mandel, J. S., Schuman, L. M., Lubin, J. H. (1985) A retrospective cohort mortality study of iron ore (hematite) miners in Minnesota. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 27 (7), 507-517.
- Lebsack, M. E., Anderson, A. D., DeGraeve, G. M., Bergman, H. L. (1981) Comparison of bacterial luminescence and fish bioassay results for fossil-fuel process waters and phenolic constituents. In D. R. Branson, and K. L. Kickson, Eds. Aquatic Toxicology and Hazard Assessment: Fourth Conference, ASTM STP 737, *American Society for Testing and Materials*, 348-356.
- Li, X., Zhu, J., Guo, P., Wang, J., Qiu, Z., Lu, R. (2003) Preliminary studies on the source of PM10 aerosol particles in the atmosphere of Shanghai city by analyzing single aerosol particles. *Nucl Instrum Methods Phys Res B Beam Interact Mater Atoms* 210, 412-417.

- Lin, S., Munsie, J. P., Hwang, S. A., Fitzgerald, E., Cayo, M. R. (2002) Childhood asthma hospitalization and residential exposure o state route traffic. *Environmental Research* **88**, 73-81.
- Lin, T-C., Chao, M-R. (2002) Assessing the influence of methanol-containing additive on biological characteristics of diesel exhaust emissions using microtox and mutatox assays. *The Science of the Total Environment* 284, 61-74.
- Liu, Y., Lin, C., Wu, Y. (2007a) Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous Materials* 146 (1-2) 255-261.
- Liu, C-J., Li, Y-Z., Luan, Z-K., Chen, Z-Y., Zhang, Z-G., Jia, Z-P. (2007b) Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *Journal of Environmental Sciences* 19, 1166-1170.
- Liu, Y., Naidu, R., Ming, H. (2011) Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma* **163**, 1-12.
- Llano, J. J., Rosal, R., Sastre, H., Diez, F. V. (1994) Catalytic hydrogenation of anthracene oil with red mud. *Fuel* **73**, 688-694.
- Lorenzo, R., Kaegi, R., Gehrig, R., Grobéty, B. (2006) Particle emissions of a railway line determined by detailed single particle analysis. *Atmospheric Environment* 40, 7831-7841.
- Lowenthal, D. H., Zielinska, B., Chow, J. C., Watson, J. G., Gautam, M., Stevens, K. D. (1994) Characterization of heavy-duty diesel vehicle emissions. *Atmospheric Environment* 28, 731-743.
- Lu, X., Wang, L., Li, L. Y., Lei, K., Huang, L., Kang, D. (2010) Multivariate statistical analysis of heavy metals in street dust of Baoji, NW China. *Journal of Hazardous Materials* 173, 744-749.
- Manno, E., Varrica, D., Dongarra, G. (2006) Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily. *Atmospheric Environment* 40, 5929-5941.
- Manoli, E. Voutsa, D., Samara, C. (2002) Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greec. *Atmospheric Environment* 36, 949-961.
- Marple, V. A., Willeke, K. (1976) Impactor design. *Atmospheric Environment* **10**, 891-896.
- Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V., Hammond, S. K. (1999) Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions. *Environmental Science and Technology* 33, 3091-3099.
- Martuzevicius, D., Kliucininkas, L., Prasauskas, T., Krugly, E., Kauneliene, V., Strandberg, B. (2011) Resuspension of particulate matter and PAHs from street dust. *Atmospheric Environment* 45, 310-317.
- Matti Maricq, M. (2007) Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science* **38**, 1079-1118.

- McLennan, S. M. (2001) Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, geophysics, geosystems,* Volume 2.
- Medeiros, P. M., Simoneit, B. R. T. (2007) Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1141** (2), 271-278.
- Merešová, J., Florek, M., Holý, K., Ješkovský, M., Sýkora, I., Frontasyeva, M. V., Pavlov, S. S., Bujdoš, M. (2008) Evaluation of elemental content in air-borne particulate matter in low-level atmosphere of Bratislava. *Atmospheric Environment* 42, 8079-8085.
- Mészáros, E. (1993) Légkörtan. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém
- Mészáros, E. (1997) Levegőkémia. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém
- Mészáros, E. (1999) Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. *Akadémiai Kiadó*, Budapest
- Morgan, W. K. C. (1997) Occupational lung disease. In *Merck Manual of Medical Information*, 2nd Home Online ed., Beers, M. H. e. a., Ed., Pocket Books: New York, 195-201.
- Mortimer, M., Kasemets, K., Heinlaan, M., Kurvet, I., Kahru, A. (2008) High throughput kinetic Vibrio fischeri bioluminescence inhibition assay for study of toxic effects of nanoparticles. *Toxicology in Vitro* **22**, 1402-1417.
- Nadaroglu, H., Kalkan, E., Demir, N. (2010) Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination* **251**, 90-95.
- Nagy, G., Hancsók, J. (2007) Diesel-üzemű gépjárművek korszerű utóátalakító katalizátorai I. Magyar Kémikusok Lapja 62 (11), 373-378.
- Papadimitriou, C. A., Haritou, I., Samaras, P., Zouboulis, A. I. (2008) Evaluation of leaching and ecotoxicological properties of sewage sludge-fly ash mixtures. *Environmental Research* 106, 340-348.
- Patel, M., Padhi, B. K., Vidyasagar, P., Pattnaik, A. K. (1992) Extraction of titanium dioxide and production of building bricks from red mud. *Research and Industry* 37, 154-157.
- Patra, A., Colvile, R., Arnold, S., Bowen, E., Shallcross, D., Martin, D., Price, C., Tate, J., ApSimon, H., Robins, A. (2008) On street observations of particulate matter movement and dispersion due to traffic on an urban road. *Atmospheric Environment* 42, 3911-3926.
- Pearce, D., Crowards, T. (1996) Particulate matter and human health in the United Kingdom. *Energy Policy* **24** (7), 609-619.
- Pilter, Z. (2001) Kristályszerkezet-meghatározás és finomítás röntgen pordiffrakcióval. *Doktori (PhD) értekezés*. Veszprém.
- Pollumaa, L., Kahru, A., Manusadzianas, L. (2004) Biotest- and chemistry-based hazard assessment of soils, sediments, and solid wastes. *Journal of Soils and Sediments* 4 (4), 267-275.

- Pöschl, U. (2005) Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 44, 7520.
- Pósfai, M., Axisa, D., Tompa, É., Freney, E., Bruintjes, R., Buseck, P. R. (2013) Interactions of mineral dust with pollution and clouds: An individual-particle TEM study of atmospheric aerosol from Saudi Arabia. *Atmospheric Research* 122, dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.12.001.
- Pulford, I. D., Hargreaves, J. S. J., Ďurišová, J., Kramulova, B., Girard, C., Balakrishnan, M., Batra, V. S., Rico, J. L. (2012) Carbonised red mud – A new water treatment product made from a waste material. *Journal of Environmental Management* 100, 59-64.
- Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Torseth, K., Wiedensohler, A. (2004) A European Aerosol Phenomenology – 2: physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579-2595.
- Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birrnili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Hermann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F. (2010) A European Aerosol Phenomenology 3: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment* 44, 1308-1320.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Preunkert, S., Legrand, M., Pio, C. A. (2007) Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research* 112, doi: 10.1029/2006JD008114.
- Qadir, M. A., Zaidi, J. H., Ahmad, S. A., Gulzar, A., Yaseen, M., Atta, S., Tufail, A. (2012) Evaluation of trace elemental composition of aerosols in the atmosphere of Rawalpindi and Islamabad using radio analytical methods. *Applied Radiation and Isotopes* **70**, 906-910.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Rockens, E., Bleux, N., Bergmans, P., Van Grieken, R. (2006) Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771-785.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Grieken, R. V. (2008) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921.

- Ringwood, A. H., DeLorenzo, M. E., Ross, P. E., Holland, A. F. (1997) Interpretation of the Microtoxs solid-phase toxicity tests: the effect of sediment composition. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 1135-1140.
- Rodríguez, S., Xavier, Q., Alastuey, A., Viana, M., Alarcón, M., Mantilla, E., Ruiz, C. R. (2004) Comparative PM10-PM2.5 source contribution study at rural, urban and industrial sites PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment* 328, 95-113.
- Rowland, S. J., Gough, M. A. (1990) Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, 344.
- Salma, I., Balásházy, I., Winkler-Heil, R., Hofmann, W., Záray, Gy. (2002a) Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. *Aerosol Science* 33, 119-132.
- Salma, I., Maenhaut, W., Záray, Gy. (2002b) Comparative study of elemental mass size distributions in urban atmospheric aerosol. *Journal of Aerosol Science* **33**, 339-356.
- Salma, I., Ocskay, R., Raes, N., Maenhaut, W. (2005) Fine structure of mass size distributions in an urban environment. *Atmospheric Environment* 39, 5363-5374.
- Salma, I., Weidinger, T., Maenhaut, W. (2007) Time-resolved mass concentration, composition and sources of aerosol particles in a metropolitan underground railway station. *Atmospheric Environment* **41**, 8391-8405.
- Salopek, B., Strazisar, J. (1993) The influence of red mud impoundments on the environment. *Journal of Light Metals*, 41-44.
- Santona, L., Castaldi, P., Melis, P. (2006) Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials B* **136**, 324-329.
- Schauer, J. J., Lough, G. C., Shafer, M. M., Christensen, W. F., Arndt, M. F., DeMinter, J. T. (2006) Characterization of metals emitted from motor vehicles. *Health Effects Institute*.
- Schecter, A., Birnbaum, L., Ryan, J. J., Constable, J. D. (2006) Dioxins: an overview. *Environmental Research* 101, 419.
- Shrivastava, M. K., Subramanian, R., Rogge, W. F., Robinson, A. L. (2007) Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models. *Atmospheric Environment* 41, 9353-9369.
- Sicre, M. A., Marty, J. C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaiges, J. (1987) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21, 2247-2259.
- Siegel, F. R. (2002) Environmental geochemistry of potentially toxic metals. *Springer*, Berlin, 217 pp.
- Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., Lioy, P. J. (1999) Source apportionment and source/sink relationship of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* 33, 5071-5079.

- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., Cass, G. R. (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33, 173-182.
- Simoneit, B. R. T. (2002) Biomass burning a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17, 129-162.
- Simoneit, B. R. T., Elias, V. O., Kobayashi, M., Kawamura, K., Rushdi, A. I., Medeiros, P. M., Rogge, W. F., Didyk, B. M. (2004) Dominant water soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. *Environmental Science and Technology* 38, 5939-5949.
- Singh, A. P., Singh, P. C., Singh, V. N. (1993) Cyclohexanethiol separation from kerosene oil by red mud. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 56, 167-174.
- Smith, D. J. T., Harrison, R. M. (1998) Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles. In: Harrison, R. M., Van Grieken, R. (Eds.), *Atmospheric Particles*, Wiley.
- Snars, K., Gilkes, R. J. (2009) Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science* **46** (1), 13-20.
- Stelson, A. W., Friedlender, S. K., Seinfeld, J. H. (1979) A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atmospheric Environment* 13, 369-371.
- Sternbeck, J., Sjödin, A., Andréasson, K.. (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.
- Summers, R. N., Guise, N. R., Smirk, D. D. (1993) Bauxite residue (red mud) increases phosphorus retention in sandy soil catchments in Western Australia. *Fertility Research* 34, 85-94.
- Suter, G. W. (1993) Ecological risk assessment. Lewis Publishers.
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X. Y., Tamura, K. (2005) PAH and nitro-PAH in urban air particulates and their relationship to emission sources in the PAN-Japan Sea Countries. *Atmospheric Environment* 39, 5817-5826.
- Triolo, L., Binazzi, A., Cagnetti, P., Carconi, P., Correnti, A., De Luca, E., Di Bonito, R., Grandoni, G., Mastrantonio, M., Rosa, S., Schimberni, M., Uccelli, R., Zappa, G. (2008) Air pollution impact assessment on agroecosystem and human health characterization in the area surrounding the industrial settlement of Milazzo (Italy): a multidisciplinary approach. *Environment Monitoring and Assessment* 140, 191-209.
- Tsapakis, M., Stephanou, E. G. (2002) Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. *Atmospheric Environment* 37, 4935-4944.
- Tung, K. K., Scheibner, B., Miller, T., Bulich, A. A. (1990) A new method for testing soil and sediment samples. Presented at the SETAC Conference, November 1990.

- USEPA, 2002. SPECIATE. EPA's repository of total organic compound (TOC) and particulate matter (PM) speciated profiles for a variety of sources for use in source apportionment studies. The United States Environmental Protection Agency, Technology Transfer Network Clearinghouse for Inventory & Emission Factors Website. Available from: http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate>.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.-P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., Harrison, R. M., Hüglin, C., Jones, A. M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., ten Brink, H., Tunved, P., Torseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wahlin, P. (2004) A European Aerosol Phenomenology 1: physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background site sin Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2561-2577.
- Vaughan, D. J., Wogelius, R. A. (2013) Environmental Mineralogy II. University Textbook, European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London.
- 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, 4033-4039.
- Verma, S. K., Deb, M. K., Suzuki, Y., Tsai, Y. I. (2010) Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in an urban area of eastern central India. *Atmospheric Research* 95, 65-76.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wåhlin, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzenberger, R. (2008) Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science* **39**, 827-849.
- Vidékfejlesztési Minisztérium 4/2011. rendelete a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről.
- Vouitsis, E., Ntziachristos, L., Pistikopoulos, P., Samaras, Z., Chrysikou, L., Samara, C., Papadimitriou, C., Samaras, P., Sakellaropoulos, G. (2009) An investigation on the physical, chemical and ecotoxicological characteristics of particulate matter emitted from light-duty vehicles. *Environmental Pollution* **157**, 2320-2327.
- Waldman, J. M., Munger, J. W., Jacob, D. J. (1992) Measurement methods for atmospheric acidity and acid deposition. *Atmospheric Acidity. Sources, Consequences and Abatement* (eds.: Radojevic, M., and Hamson, R. M.). 205-243., Elsevier Appl. Sci., London and New York.
- Walker, C. H., Hopkin, S. P., Sibly, R. M., Peakall, D. B. (2006) Principles of ecotoxicology. Thirds edition. *Taylor and Francis*, *Boca Raton*.
- Wang, S., Ang, H. M., Tadé, M. O. (2008) Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere* 72, 1621-1635.

- Wang, D. G., Yang, M., Jia, H. L., Zhou, L., Li, Y. F. (2009) Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: comparisons of concentration, profile, and source. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56, 173-180.
- Warneck, P. (1999) Chemistry of the Natural Atmosphere. Academic Press, San Diego
- Watson, J. G., Chow, J. C., Houck, J. E. (2001) PM2.5 chemical source profiles for vehicle exhaust vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43, 1141-1151.
- Weber, S., Weber, K. (2008) Coupling of urban street canyon and backyard particle concentration. *Meteorologische Zeitschrift* **17**, 251-261.
- 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, 147-152.
- Whitby, K. T. (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment* **12**, 135-159.
- Winchester, J. W., Lu, W., Ren, L., Wang, M., Maenhau, W. (1981) Fine and coarse aerosol composition from a rural area in Northern China. *Atmospheric Environment* 15, 933-937.
- Woodcock, A. H. (1953) Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force. *Journal of Meteorology* **10**, 362-371.
- World Health Organization (WHO) (1998) Selected non-heterocyclic polycyclic hydrocarbons. In: WHO International Programme on Chemical Safety (IPCS): 1998. *Environmental Health Criteria* 202, WHO, Geneva.
- Yatkin, S., Bayram, A. (2007) Elemental composition and sources of particulate matter int he ambient air of a Metropolitan City. *Atmospheric Research* **85**, 126-139.
- Yatkin, S., Bayram, A. (2008) Determination of major natural and anthropogenic source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey. *Chemosphere* 71, 685-696.
- Zhang, Y., Qu, Y., Wu, S. (2001) Engineering geological properties and comprehensive utilization of the solid waste (red mud) in aluminium industry. *Environmental Geology* 41, 249-256.
- Zhao, P., Feng, Y., Zhu, T., Wu, J. (2006) Characterizations of resuspended dust in six cities of North China. *Atmospheric Environment* **40**, 5807-5814.
- Zouboulis, A. I., Kydros, K. A., Matis, K. A. (1993) Removal of toxic metal ions from solution using industrial solid by-products. *Water Science and Technology* 27 (10), 83-93.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

Cikkek:

Jancsek-Turóczi, B., Hoffer, A., Nyírő-Kósa, I., Gelencsér, A. (2013) Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust. *Journal of Aerosol Science* 65, 69-76. IF: 2,686

Ács, A., Ferincz, Á., Kovács, A., Jancsek-Turóczi, B., Gelencsér, A., Kiss, Gy., Kováts, N. (2013) Ecotoxicological characterisation of exhaust particulates from dieselpowered light-duty vehicles. *Central European Journal of Chemistry* 11 (12), 1954-1958. IF: 1,167

Kováts, N., Ács, A., Ferincz, Á., Kovács, A., Horváth, E., Kakasi, B., Jancsek-Turóczi, B., Gelencsér, A. (2013) Ecotoxicity and genotoxicity assessment of exhaust particulates from diesel-powered buses. *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (10), 8707-8713. IF: 1,592

<u>Turóczi, B.</u>, Hoffer, A., Tóth, Á., Kováts, N., Ács, A., Ferincz, Á., Kovács, A., Gelencsér, A. (2012) Comparative assessment of ecotoxicity of urban aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 7365-7370. IF: 5,510; Független SCI hivatkozás: 3

Kováts, N., Ács, A., Kovács, A., Ferincz, Á., <u>Turóczi, B.</u>, Gelencsér, A. (2012) Direct contact test for estimating the ecotoxicity of aerosol samples. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 33, 284-287. IF: 2,005; Független SCI hivatkozás: 2

Gelencsér, A., Kováts, N., <u>Turóczi, B.</u>, Rostási, Á., Hoffer, A., Imre, K., Nyírő-Kósa, I., Csákberényi-Malasics, D., Tóth, Á., Czitrovszky, A., Nagy, A., Nagy, Sz., Ács, A., Kovács, A., Ferincz, Á., Hartyáni, Zs., Pósfai, M. (2011) The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potencial health effects of fugitive dust. *Environmental Science Technology* 45 (4), 1608-1615. IF: 5,228; Független SCI hivatkozás: 22

Idegen nyelven tartott előadások:

<u>Jancsek- Turóczi, B.</u>, Hoffer, A., Gelencsér, A. (2014) Characterization of resuspended and respirable road dust. *International Conference on Atmospheric Dust (DUST 2014)* 1-6. June, Castellaneta Marina, Italy

Jancsek-Turóczi, B., Hoffer, A., Tóth, Á., Kováts, N., Ács, A., Gelencsér, A. (2013) Ecotoxicity of various types of urban particulate matter. *European Aerosol Conference* (*EAC 2013*) 1-6. September, Prague, Czech Republic

<u>Turóczi, B.</u>, Hoffer, A., Nyírő-Kósa, I., Kováts, N., Ács, A., Gelencsér, A. (2011) Characterization of resuspended and respirable urban particulate matter. *European Aerosol Conference (EAC 2011)* 4-9. September, Manchester, England

<u>Turóczi, B.</u>, Hoffer, A., Nyírő-Kósa, I., Kováts, N., Ács, A., Gelencsér, A. (2011) Sampling and characterization of resuspended and respirable urban particulate matter. *II. International Conference on Air Pollution and Control (CAPAC-II 2011)* 19-23. September, Antalya, Turkey – teljes szövegű megjelenés

Gelencsér, A., Hoffer, A., Kováts, N., <u>Turóczi, B.</u>, Rostási, Á., Imre, K., Nyírő-Kósa, I., Tóth, Á., Czitrovszky, A., Nagy, Sz., Nagy, A., Ács, A., Kovács, A., Ferincz, Á., Hartyáni, Zs., Pósfai, M. (2011) Ajka (Hungary): characterization and potential health effects of fugitive dust from red mud. *Asia-Pacific Partnership Workshop – Bauxite Residue and High Silica Bauxites Perth* 23. March, Australia

Rostási, Á., Gelencsér, A., Kováts, N., <u>Turóczi, B.</u>, Hoffer, A., Imre, K. (2011) The red mud accident in Ajka (Hungary): characterization and potential health effects of fugitive dust. *FIMIN Spring School*, 6-11 March, Córdoba, Spain

Idegen nyelvű poszterek:

<u>Turóczi, B.</u>, Hoffer, A., Kováts, N., Gelencsér, A. (2011) Ecotoxicity of urban particulate matter. *10th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere (ICCPA 2011)* 26-29. June, Wien, Austria <u>Turóczi, B.</u>, Hoffer, A., Tóth, Á., Kováts, N., Ács, A., Gelencsér, A. (2011) Source apportionment and health effects of winter urban atmospheric aerosol. *European Aerosol Conference (EAC 2011)* 4-9. September, Manchester, England

Magyar nyelven tartott előadások:

Jancsek-Turóczi B., Hoffer A., Gelencsér A. (2014) Reszuszpendált városi aeroszol ásványi összetétele. 9. Téli Ásványtudományi Iskola, január 17-18. Tihany

Jancsek-Turóczi B., Hoffer A., Tóth Á., Kováts N., Ács A., Gelencsér A. (2013) Különböző aeroszolforrás-típusok ökotoxicitása. XI. Magyar Aeroszol Konferencia, október 28-30. Debrecen

Jancsek-Turóczi B., Hoffer A., Tóth Á., Kováts N., Ács A., Gelencsér A. (2013) Különböző aeroszolforrás-típusok ökotoxicitása. XI. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, október 2-4. Hajdúszoboszló

<u>Turóczi B.</u>, Hoffer A., Nyírő-Kósa I., Kováts N., Gelencsér A. (2011) A reszuszpendált és belélegezhető városi aeroszol mintavétele és jellemzése. *X. Magyar Aeroszol Konferencia*, október 20-21. Galyatető

<u>Turóczi B.</u>, Hoffer A., Nyírő-Kósa I., Kováts N., Gelencsér A. (2011) A reszuszpendált és belélegezhető városi aeroszol ökotoxikológiai jellemzése. *A Környezetgeokémiai Albizottság Jubileumi Ülése – A környezetgeokémia eredményei az ezredfordulón hazánkban*, december 2. Budapest

Tóth A., Hoffer A., <u>Turóczi B.</u>, Gelencsér A. (2011) A PM10 aeroszol főbb forrásainak azonosítása Budapesten magas téli légszennyezettségi helyzetekben. *X. Magyar Aeroszol Konferencia*, október 20-21. Galyatető

Hoffer A., Gelencsér A., <u>Turóczi B.</u>, Kováts N., Rostási Á., Imre K., Nyírő-Kósa I., Tóth Á., Nagy Sz., Hartyáni Zs., Pósfai M. (2011) Vörösiszap kiporzásából származó aeroszol tulajdonságai és potenciális egészségügyi hatásai. *X. Magyar Aeroszol Konferencia*, október 20-21. Galyatető Rostási Á., Gelencsér A., Kováts N., <u>Turóczi B.</u>, Hoffer A., Imre K., Pósfai M. (2011) A kiömlött vörösiszap ásványtani és geokémiai jellemzői. *MTA-VEAB Földtani és Bányászati Munkabizottsága és MFT Közép- és Észak-dunántúli Területi Szervezete közös előadóülése*, április 6. Veszprém

Rostási Á., Gelencsér A., Kováts N., <u>Turóczi B.</u>, Hoffer A., Imre K. (2011) A kiömlött vörösiszap ásványtani és geokémiai jellemzői. *Téli Ásványtudományi Iskola*, január 21-22. Balatonfüred

<u>Turóczi B.</u>, Hoffer A., Hartyáni Zs., Pósfai M., Gelencsér A. (2009) A cementpor, mint a PM₁₀ sőt PM_{2.5} aeroszol egyik lehetséges forrása. *IX. Magyar Aeroszol Konferencia*, április 27-28. Balatonfüred

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsőként szeretnék köszönetet mondani *Férjemnek*, *Szüleimnek* és *Testvéremnek* kitartásukért és támogatásukért, ami nélkül ez a doktori disszertáció nem készülhetett volna el.

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, *Gelencsér Andrásnak* a dolgozat elkészítése során nyújtott segítségéért, a kifogyhatatlan ötleteiért, és a munkám elvégzéséhez szükséges feltételek biztosításáért.

Külön köszönettel tartozom *Hoffer Andrásnak* a mintavételek elvégzésében és a mérési eredmények kiértékelésében nyújtott segítségéért.

Köszönettel tartozom *Imre Kornéliának*, *Kováts Nórának*, *Nyírő-Kósa Ilonának*, *Pósfai Mihálynak* és *Kiss Gyulának* a mérések során nyújtott szakmai tanácsaikért.

Köszönet illeti doktorandusz társaimat, *Bécsi Zsuzsannát* és *Tóth Ádámot*, akik hasznos baráti tanácsaikkal átsegítettek a nehezebb időszakokon.

Köszönöm a *Pannon Egyetem Környezettudományi Intézetének minden dolgozójának*, hogy közöttük ösztönző és baráti légkörben dolgozhattam.

Jancsek-Turóczi Beatrix

A reszuszpendált és belélegezhető városi aeroszol jellemzése

MELLÉKLETEK

I. melléklet. Veszprémben gyűjtött reszuszpendált városi aeroszol mintákról készített diffraktogramok: a) Egyetem utca, b) Cholnoky utca, c) Jutasi út.






II. melléklet. Budapesten gyűjtött reszuszpendált városi aeroszol mintákról készített diffraktogramok: a) Pesthidegkút, b) Széna tér, c) Dózsa György út, d) Teleki tér, e) Kosztolányi tér, f) Budatétény, g) Csepel, h) Gilice tér, i) Kőrakás park, j) Gergely utca.



















