

Városi aeroszol PM10 frakciójának kémiai jellemzése

Doktori (Ph.D.) értekezés

Muránszky Gábor

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Doktori Iskola
Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program

Doktori iskola vezetője: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

Konzulens: Dr. Óvári Mihály, egyetemi adjunktus



Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi kar

Kémiai Intézet

Budapest, 2011

Köszönetnyilvánítás

Őszinte köszönettel tartozom mindazoknak, akik disszertációm elkészítésében segítségemre voltak:

Dr. Zárny Gyula egyetemi tanárnak az Analitikai Kémiai Tanszék tanszékvezetőjének, hogy kutatómunkámat lehetővé tette, és mint témavezetőmnek, iránymutatásáért, önzetlen segítségéért, bátorításáért és tanácsaiért,

Dr. Óvári Mihály egyetemi adjunktusnak, konzulensemnek a mintavételek, elemanalitikai vizsgálatok során és a kemometria területén nyújtott segítségéért.

Köszönöm a Közép-Duna-völgyi Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség munkatársainak (Hizsnyik Géza, Fehérvári Mihály), hogy lehetővé tették az aeroszol mintavételek elvégzését.

Köszönöm az Észak-magyarországi Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség kromatográfiai vizsgálatok elvégzésében nyújtott segítségét, különös tekintettel Csiba Péternek és Dobai Rolandnak.

Köszönöm családomnak és munkatársaimnak támogatásukat és türelmüket, mellyel doktori munkám során mellettem álltak.

Budapest, 2011. április 18.

Muránszky Gábor

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. A légköri aeroszolok	7
2.1. Az aeroszolok tulajdonságai	8
2.2. Az aeroszolok részecskeméret-eloszlása	9
2.3. Az aeroszolok eredete, összetétele	11
2.3.1. Természetes aeroszolok.....	13
2.3.2. Antropogén eredetű aeroszolok	14
2.4. Az emisszió, transzmisszió, immisszió fogalma	17
2.5. Az aeroszolok hatása a környezetre.....	17
2.5.1. Az aeroszolok hatása az épített környezetre és az élőlényekre	18
2.5.2. Az aeroszolok hatása az emberre	19
3. Aeroszolminták vizsgálata.....	24
3.1. Aeroszol-mintavétel.....	24
3.2. Nyomelem-koncentrációk meghatározása aeroszolókból.....	25
3.2.1. Mintaelőkészítési eljárások nyomelemek vizsgálatához.....	25
3.2.2. A nyomelemek analizésére használt analitikai módszerek	26
3.3. A szénformák meghatározása.....	28
3.4. A policiklusos aromás szénhidrogének és az extrahálható alifás szénhidrogének meghatározása.....	29
4. Vizeletminták platinatartalmának meghatározása	30
5. Kísérleti módszerek.....	32
5.1. Mintavételi eljárások	32
5.1.1. Aeroszol-mintavétel Budapesten	32
5.1.2. Aeroszol-mintavétel Wuhanban (Kína).....	35
5.1.3. Aeroszol-mintavétel San Nicolás-ban (Argentína)	35
5.1.4. Bécsi és budapesti villamosvezetők vizelet-mintavétele.....	36
5.2. Mintaelőkészítés	36
5.2.1. Nyomanalitikai vizsgálatok során használt előkészítések	36
5.2.1.1. Mikrohullámmal támogatott királyvizes extrakció.....	37
5.2.1.2. Vizes kioldás ultrahangos fürdő segítségével.....	40
5.2.2. Előkészítés a szénformák meghatározásához	43

5.2.3. Előkészítés a kromatográfiai vizsgálatok elvégzéséhez	44
5.2.4. Vizeletminták előkészítése platinakonzentráció meghatározására	45
5.3. Mérési módszerek	46
5.3.1. Nyomelemek meghatározása ICP-MS készülékkel	46
5.3.1.1. Nyomelemek aeroszolimintákból történő meghatározása.....	46
5.3.1.2. Platinafémek vizeletből történő meghatározása és minőségbiztosítás.....	49
5.3.2. Szénformák meghatározása	51
5.3.3. Az extrahálható szénhidrogén-tartalom és policiklusos aromás szénhidrogén- koncentrációk meghatározása során használt gázkromatográfiai rendszerek.....	52
6. Eredmények és értelmezésük.....	55
6.1. A meteorológiai paraméterek és gázszennyezők koncentrációjának alakulása a hároméves mintavételi időszak alatt.....	55
6.2. A PM10-es portterhelés alakulása a mintavételi időszak alatt.....	59
6.3. Az elemanalitikai vizsgálatok eredményei	63
6.3.1. Királyvizes feltárással kapott nyomelem-koncentrációk.....	63
6.3.2. Vizes extrakcióval kapott nyomelemkoncentrációk	69
6.3.3. Vizeletmintákból meghatározott platinakonzentrációk vizsgálata	73
6.4. Szénformák	76
6.5. Kromatográfiai vizsgálatok alapján kapott eredmények	79
6.5.1. Extrahálható szénhidrogén-tartalom meghatározása.....	79
6.5.2. Policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) vizsgálata	79
6.6. A budapesten mért aeroszol adatok kemometriai értékelése	87
6.7. Nemzetközi együttműködések keretén belül végzett aeroszol-vizsgálatok.....	91
7. Összefoglalás	93
8. Summary.....	94
9. Irodalom	95
10. Az értekezés anyagából készült dolgozatok, posztterek és szakmai előadások	114
10.1. Referált tudományos folyóiratban megjelent dolgozatok	114
10.2. Konferenciakiadványokban megjelent kivonatok	115

1. Bevezetés

Az ipari forradalom óta az egész világ rohamos fejlődésnek indult, viszont ezen fejlesztések kezdetén még nem foglalkoztak a környezetet érintő problémákkal. Az első környezetvédelmi felvetések csak az 1960-as években jelentek meg. Azóta egyre nagyobb hangsúlyt fektetnek a környezetbarát technológiák kifejlesztésére és a környezet összefüggéseinek megértésére. Az utóbbi években egyre inkább a figyelem központjába kerül, levegő minőségének kérdésére is. A levegőszennyezést a gázhalmazállapotú (NO_x , SO_2 , CO , O_3) és illékony szerves komponensek (VOC) mellett az aeroszolok és az aeroszolon adszorbeálódott szerves illetve szervetlen vegyületek okozzák. Az élőlények köztük az emberek számára nagyon fontos, hogy megfelelő minőségű és mennyiségű környezeti elemhez jussanak. Ezekben belül is kiemelt jelentőségű a levegő.

A doktori disszertációmban is ezzel az elemmel, pontosabban a levegőben található diszpergált cseppfolyós és szilárd anyagokkal – az aeroszolokkal foglalkoztam. Az aeroszolok rendkívüli jelentőséggel bírnak a levegő minőségének megítélése szempontjából, hiszen ezek a részecskék felelnek a láthatósági hatásokért, asztmás vagy egyéb légúti megbetegedésekért és sok antropogén eredetű, az emberre potenciálisan veszélyes vegyület is ilyen formában lehet jelen a légkörben. Forgalmas nagyvárosok közelében, mint amilyen Budapest is a megnövekedett járműforgalom és az ipari tevékenységek hatására az aeroszolok az egyik legfontosabb légszennyező anyaggá váltak [1, 2]. Az egészségügyi hatások mellett nem lehet elhanyagolni az aeroszolok épített környezetre gyakorolt hatását sem. A ma érvényben lévő rendeletek és szabályozások az aeroszolat alkotó vegyületek illetve komponensek teljes koncentrációjához tartozó egészségügyi határértékeket írnak elő, viszont mind a biológiai hozzáférhetőség, mind az épített környezetre gyakorolt hatásuk szempontjából elsősorban ezen komponensek vízoldható frakciója jelentős.

Célkitűzésem a városi aeroszol nyomkomponenseinek kémiai jellemzése volt. A munkám során elsősorban a budapesti városi aeroszolokkal foglalkoztam, de emellett nemzetközi együttműködések keretein belül argentin és kínai aeroszolminták elemzését is elvégeztem. A példamintákból ICP-MS készülékkel az aeroszolban található nyomelemek királyvizes és vizes extraktumainak minőségi és mennyiségi elemzését végeztem, különös tekintettel a platina meghatározására. Mivel a katalizátoros autók megjelenésével a benzin ólomtartalmát egészségügyi és technikai okokból csökkenteni kellett, így az utóbbi években az

ólomkibocsátás jelentősen csökkent, viszont a katalizátorok használata miatt új szennyezés jelent meg a platinafémek formájában, melyek egészségügyi hatásai még nem teljesen tisztázottak. Ezért az aeroszolokból történő humán platinafelvételt villamosvezetők vizeletmintáin keresztül vizsgáltam. A szerves komponensek mellett nem szabad megfeledkezni a széntartalmú alkotókról sem, amelyek városi környezetben különösen fontosak, hiszen a PM10-es frakció 30-50% százalékát is kitehetik. A budapesti aeroszoliminták szervesanyag-tartalmát az aeroszol teljes szerves széntartalmával és a vízoldható szerves széntartalommal jellemeztem. Az aeroszolban előforduló szerves vegyületekről a mai ismereteink elég hiányosak, melynek egyik oka a mintavételezés bizonytalanságai, a másik az aeroszolokban található szerves vegyületek nagy száma és eltérő tulajdonságai, amelyek megnehezítik a minták előkészítését a kromatográfias elválasztás elvégzéséhez, ezáltal az alkotók egy része kimaradhat az elemzésből [3-5]. A szerves komponensek közül részletesebben csak a poliaromászénhidrogén-tartalommal és az extrahálható olajszerű szénhidrogének meghatározásával foglalkoztam, GC-MS illetve GC-FID módszerek alkalmazásával, ezen vegyületek vízoldható hányadát nem vizsgáltam.

A vizsgálatom céljai között szerepelt a mért komponensek koncentráció-változásának megfigyelése szezonális illetve éves léptékben. Továbbá a mért komponensek aeroszoltömeghez való járulékának meghatározása, valamint a Budapesten mért koncentrációértékeknek a világ egyes más nagyvárosaiban mért értékekkel történő összehasonlítása és a budapesti levegő minőségének jellemzése az adatok alapján.

2. A légekőri aeroszolok

A Föld levegője kolloid diszperz rendszer, mely a gázhalmazállapotú összetevők mellett cseppfolyós és szilárd összetevőket is tartalmaz. A levegő ezen alkotóelemeit aeroszoloknak nevezzük.

Légekőri aeroszol: levegőben finoman elosztatott szilárd részecskék vagy folyadékcseppek 0,001 – 100 μm átmérővel. A részecskék térfogatukhoz képest jelentős felülettel rendelkeznek, aminek következtében szerves és szerves vegyületek adszorbeálódhatnak a szemcséken, és ezért az aeroszolok rendkívüli jelentőséggel bírnak egészségügyi szempontból. A légekörbe kerülő aeroszolok nagy része természetes forrásból származik, azonban az ipar fejlődésével az ember által kibocsátott mennyiség is egyre jelentősebb. Az antropogén kibocsátásra viszont egyes esetekben igaz, hogy olyan összetevőket bocsátanak ki, amelyek a természetben csak kis mennyiségben fordulnak elő vagy nincsenek is jelen. Ezen elemek, vegyületek már kis mennyiségben is környezetkárosodáshoz vezethet.

Környezetszennyezés: a környezet valamely elemének olyan mértékű terhelése, amely környezetkárosodást idézhet elő. A levegőszennyezés tehát nem más, mint a levegőben bekövetkező környezetszennyezés. [6]

Levegőszennyező anyagok csoportosítása többféle képen történhet:

- szerves, biológiai
- gázhalmazállapotú (CO_2 , CO , SO_2 , NO_x , N_2O , NH_3 , O_3 , VOC, ...)
- aeroszol (folyadékcseppek, szilárd anyagok, vírusok, baktériumok, spórák, pollenek)
- eredet szerint (természetes, antropogén)
- jelleg szerint (helyhez kötött vagy mozgó; pontszerű, vonal vagy kiterjedt)
- időbeni lefolyás szerint (folyamatos vagy időszakos; egyenletes vagy időben változó)

2.1. Az aeroszokok tulajdonságai

Az aeroszokok légköri folyamatokban betöltött szerepét számos tulajdonsága befolyásolja, például a részecskék méreteloszlása, tömeg- és számszerinti koncentrációja, kémiai összetétele és optikai tulajdonságai. Az aeroszokok igen sokféle minőségű és méretű részecskéből tevődnek össze, ezért egységes jellemzésük nem biztos, hogy jó eredményre vezet. A különböző mérettartományba eső aeroszokok mind fizikai, mind kémiai tulajdonságaikban erősen különbözhetnek. Ez már a keletkezésük módjából is adódik. Ezek a részecskék kis méretük következtében igen változatos tulajdonságokkal rendelkeznek. [7]

Az aeroszol jellemezhető:

- kémiai összetétellel, speciáció
- szemcseméret eloszlással:
 - valamely aeroszol tulajdonság eloszlása a méret függvényében
 - részecskeszám, felület, térfogat, tömeg méreteloszlás
- a diszpergáló közeg jellemzőivel (nyomás, hőmérséklet, sűrűség)
- légköri tartózkodási idővel
- vízdíhatósággal
- optikai tulajdonságaikkal
- morfológia alapján

Az aeroszokok a légkörből száraz-(turbulens diffúzió), nedves ülepedéssel illetve kémiai reakciók révén kerülhetnek ki [8]. A részecskék levegőben való tartózkodási idejét a szemcseméreten kívül a tömegük, valamint a légmozgás sebessége és a csapadék is befolyásolja. A részecskék ülepedési sebességét a Stokes-törvénnyel lehet leírni az 1 μm -nél nagyobb részecskékre. A kisebb részecskékre a Brown-féle hőmozgás nagy hozzájárulása miatt ez az összefüggés nem alkalmazható.

Stokes-törvény: $v_p = \frac{2 r_p^2 g (\rho_p - \rho_g)}{9 \eta}$, ahol r_p a részecske aerodinamikai sugara, g a gravitációs állandó ($9,81 \text{ m/s}^2$), ρ_p a részecske sűrűsége, ρ_g a gáz (levegő) sűrűsége ($1,20 \text{ g/dm}^3$; 20°C , 101 kPa), η a gáz (levegő) dinamikus viszkozitása ($1,81 \cdot 10^{-5} \text{ Pas}$; 20°C , 101 kPa)

A részecskék mozgása következtében fellépő tehetetlenségi hatások elhanyagolhatóak, ha a Reynolds-féle szám kisebb, mint egy.

Reynolds-féle szám: $Re = \frac{\rho_g v_p r_p}{\eta} < 1$, ahol ρ_g a gáz (levegő) sűrűsége, v_p a részecske sebessége, r_p a részecske sugara, η a gáz (levegő) dinamikus viszkozitása

A részecske aerodinamikai sugara (μm)	Az ülepedési sebessége (cm/s)
1	0,012
10	1,2
30	10
50	30 (Re = 1)
100	120

1. táblázat: Részecskék ülepedési sebessége az aerodinamikai átmérő függvényében [9]

2.2. Az aeroszolok részecskeméret-eloszlása

Az aeroszolok jellemzésére szolgáló tulajdonságok közül talán az egyik legfontosabb a részecskék mérete, mert ez nem csak forrásuk, képződésük jellegére utal, de jelentősen befolyásolja egészségügyi és éghajlati hatásait is. Az aeroszolban a részecskék a legváltozatosabb méretben és alakban fordulnak elő, így egységes fizikai jellemzésük nem lehetséges. Ezért vezették be a különböző egyenértékű gömbátmérő- és alakú tényezők fogalmát, miáltal a részecskéket gömb alakúnak lehet felfogni és ezáltal a számítások leegyszerűsödnek. A leggyakrabban használtak ezek közül:

- aerodinamikai átmérő: d_{ae} azon egységnyi sűrűségű gömb átmérője, amelynek az ülepedési sebessége megegyezik a vizsgált részecskéjével.

- egyenértékű felületátmérő: d_s azon gömb átmérője, amelynek a részecskével azonos külső felülete van
- egyenértékű térfogatátmérő: d_v azon gömb átmérője, amelynek a részecskével azonos térfogata van (gömb alakú részecske esetén 1.00 szorzófaktor, kocka esetén 1.08 szorzófaktor)
- egyenértékű területátmérő: d_A azon gömb átmérője, amelynek legnagyobb keresztmetszetének ugyanaz a területe, mint a részecske áramlási irányára merőleges vetületének területe

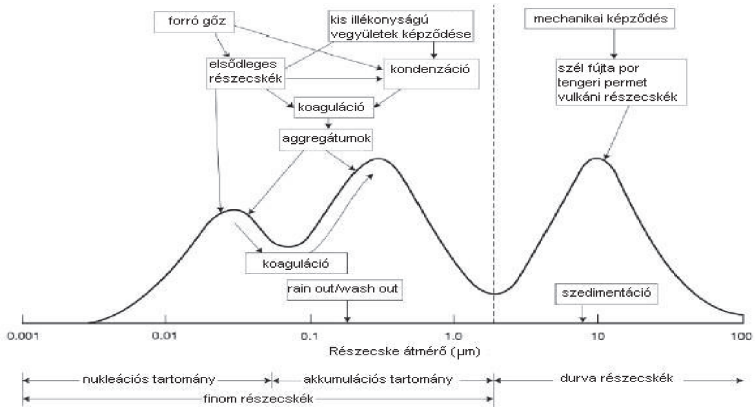
Mivel az adott aeroszolon belül a részecskék a legkülönbözőbb méretben fordulhatnak elő ezért érdemes tudni, hogy az egyes mérettartományba eső szemcsék milyen arányban fordulnak elő. Ezt a méreteloszlással jellemezhetjük a legjobban. A méreteloszlást a sűrűségfüggvénnyel szemléltethetjük, amely logaritmikusan normális eloszlású [7]:

$$\frac{dN}{d \ln D} = \frac{1}{D} \frac{dN}{dD} = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp \left[-\frac{(\ln D - \ln D_{mk})^2}{2(\ln \sigma)^2} \right],$$

ahol N – részecskeszám, D_{mk} a részecskék átmérőjének mértani középértéke, σ a mértani középérték szórása.

Ennek következtében az összetartozó méreteloszlásokat azonos geometriai szórás jellemzi, az egyik típusú eloszlás jellemzőiből a többi eloszlás kiszámítható. A légköri aeroszolk méreteloszlását általánosságban három illetve négy módussal jellemezhetjük (1. ábra), melyek logaritmikusan normális eloszlásfüggvényekkel írhatók le. A részecskék aerodinamikai átmérője (d_{ae}) alapján a következő tartományokat különböztethetjük meg: durva tartomány $d_{ae} > 1 \mu\text{m}$, akkumulációs tartomány $d_{ae} \approx 0,1 - 1 \mu\text{m}$, Aitken tartomány $d_{ae} \approx 0,01 - 0,1 \mu\text{m}$, és nukleációs tartomány $d_{ae} < 0,01 \mu\text{m}$ [8], az utóbbi két tartományt régebben egy tartományként kezelték. A légköri aeroszolt két, egymástól jól elkülöníthető, finom és durva méretfrakciójú osztályokba is sorolhatjuk: a két méretfrakció között a vágási érték $\sim 1\text{-}2 \mu\text{m}$. Az egyes

részecskék méretüktől függően különböző forrásokkal illetve képződési mechanizmussal jellemezhetőek. A durva és finom frakció részecskéi között kémiai összetételben jelentős eltérések lehetnek, ezáltal egészségügyi jelentőségük is eltérő lehet.



1. ábra: Aeroszolok részecskeméret szerinti osztályozása [10]

2.3. Az aeroszolok eredete, összetétele

Az aeroszlrészecskék eredetük szerint származhatnak természetes vagy antropogén forrásból, közvetlenül is kikerülhetnek a levégőbe (elsődleges részecskék), valamint a kibocsátott gázfázisú elővegyületek fotokémiai reakcióját követő nukleációval, illetve kondenzációval a légkörben is képződhetnek (másodlagos részecskék). [8,11,12]. A természetes aeroszolkibocsátás adja az összes aeroszolok jelentős részét. Az aeroszolok fő forrásait és évenként keletkező becsült mennyiségeit a 2. táblázatban tüntettem fel. Ezek az adatok az összes aeroszol kibocsátás átlagait tartalmazzák. Az aeroszolkoncentrációk és -kibocsátások a vizsgált helyszínektől jelentősen függenek.

Az aeroszolok fő természetes forrásai:

Forrástípus	Emisszió (Tg/év)	Tipikus méret
Elsődleges		
ásványi / talaj por	1500	durva
tengeri permet	1300	durva
vulkanikus por	30	durva
biológiai törmelék	50	durva
Másodlagos		
biogén szulfát	130	finom
vulkanikus szulfát	20	finom
biogén szerves anyag	60	finom
nitrát NO _x -ből	30	durva és finom
Összes természetes	3100 (kb. 86%)	

Az aeroszolok fő antropogén forrásai:

Forrástípus	Emisszió (Tg/év)	Tipikus méret
Elsődleges		
ipari por (kivéve korom)	100	durva és finom
korom	10	finom
Másodlagos		
szulfát antropogén SO ₂ -ből	190	finom
biomassza égetés	90	finom
nitrát antropogén NO _x -ből	50	főleg durva
szerves aeroszol, antropogén	10	finom
Összes antropogén	450 (kb. 14%)	

Összes aeroszol	3600	
-----------------	------	--

2. táblázat: Az aeroszolok forrásai [7]

Légköri aeroszolk általános kémiai összetétele:

Fő komponensek: NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3

Szárazföld felett: szilikátok, oxidok (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Ti)

Óceánok felett: NaCl, KCl, MgSO_4

Kisebb koncentrációjú összetevők: korom, szerves vegyületek, fluorid, Ba, Pb, Zn, V, Mn, Ni, Sn, Cu, Zr, Sr, Cr, Bi, Co, Be, Cd, Li, Rb, egyéb fémek [9].

Városi aeroszolk esetén a szerves összetevők mennyiségének növekedésével kell számolni, míg a fent említett fő komponensek kisebb koncentrációban fordulnak elő.

2.3.1. Természetes aeroszolk

A természetes aeroszolk földi vagy kozmikus eredetűek lehetnek. Kozmikus aeroszolk meteoritok, üstökösök, kisbolygók becsapódása révén kerülhetnek a Föld légkörébe.

A földön keletkező aeroszolk eredete:

- diszperziós aeroszolk:

A durva részecskék általában mechanikai úton, szárazföldi környezetben elsősorban a felszíni kőzet, talaj diszperziójával képződnek, erre jó példa a porviharok keletkezése. A talajeredetű részecskék elsősorban szilikátokból, oxidokból (vízben oldhatatlan vegyületekből) és szulfátokból állnak és viszonylag nagy méreteik miatt gyorsan kiülepedhetnek a forrás közelében, de a szél hatására jelentős távolságokra is eljuthatnak. Az óceáni területeken az aeroszolk a szél által létrehozott tengeri permetből keletkeznek. A szárazfölkdek és az óceánok területeinek arányát figyelembe véve, globális méretekben a durva frakcióban a tengeri permetből keletkező só dominál [10].

- kondenzációs aeroszolk:

A finom részecskék elsősorban másodlagos aeroszolk-komponenseket, szervesen ionokat (szulfátot, nitrátot és ammóniumot) és szerves vegyületeket (pl. telített és telítetlen alifás és aromás vegyületeket és azok származékait, karbonsavakat, aldehideket, szerves nitrátokat és szulfátokat valamint humuszszerű anyagokat) tartalmaznak.

Légköri gázok kémiai reakcióiból jönnek létre részecskékondenzációval, tipikusan

$d_p < 1 \mu\text{m}$ átmérővel (pl. NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3).

- vegetáció által termelt aeroszolk: izoprének, terpének

-egyéb források: vulkáni tevékenység, égési folyamatok, vírusok, baktériumok, pollenek, spórák.[7,9]

2.3.2. Antropogén eredetű aeroszolok

Az ember által kibocsátott aeroszol túlnyomó része az ipari tevékenységből származik, kiemelt fontosságú ezek közül az energiaipar (erőművek). Az ipar mellett a világban egyre nagyobb mértékű közlekedés is jelentősen hozzájárul az aeroszol kibocsátás növekedéséhez. Az antropogén eredetű aeroszolkibocsátás jelentős része a finom méretfrakcióban található, ahol a potenciálisan veszélyes/káros elemek (átmeneti fémek, pl. Zn, V, Ni, Cr és Pb, Cd, As) jelentős része is [13,14].

Az antropogén aeroszolkibocsátás fő forrásai:

Energia-, papíripar, bányászat, vegyipar, mezőgazdaság (biomassza égetés), szénfeldolgozás, fémkohászat, közlekedés, üveg-, építőanyag-ipar, fafeldolgozás, textilipar.

Forrás	Fajta	Fő alkotórészek
energia-előállítás	pernye, korom	SiO ₂ , 2 CaO · SiO ₂ , CaO, CaSO ₄ szén, kalcium-aluminátok
szénfeldolgozás	szénpor	szén
fémkohászat	szálló por	fém-oxidok, fémek adalékanyagok, ércpor
kémiai iparok	ipari porok	szulfát, klorid, foszfát, kokszpor CaO, fém-oxidok, műanyag szemcsék
építőanyag-ipar	szálló por	cement, mész, salakrészcsekék
üvegipar	szálló por	kvarc, szilikátok, fém- és nemfém-oxidok
közlekedés	szálló por	olaj-, korom- és gumimaradványok szénhidrogén aeroszolok, ólomvegyületek
mezőgazdaság	műtrágya-, termény és tápanyag szálló por	műtrágya, növényvédőszer
fáfeldolgozás	fűrészpor	cellulóz
textilipar	a szálanyagok pora	pamut, műanyag

3. táblázat: Az antropogén porok forrásai, fajtái és fő alkotórészei [10]

Fém	Forrás	Hatás
Ni	ásványolaj- és szénfeldolgozás	belélegzés esetén karcinogén hatás
Be	szénfeldolgozás, nukleáris technológia	akut és krónikus mérgezés
B	szénfeldolgozás, üvegyártás	nagyobb koncentrációk esetén mérgező
As	szénfeldolgozás, biocidok és detergensek előállítás	mérgező
Se	szén- és kénkémia	mérgező és karcinogén hatás
Hg	kémiai ipar, elektrotechnika	erősen toxikus
V	ásványolajipar, kémiai ipar (katalizátorok)	mérgező
Cd	szénfeldolgozó ipar, nem vas fémek metallurgiája	anyagcsere zavarok, vesekárosodás, enzimblokkoló hatás
Pb	(közlekedés), festékek	krónikus mérgezés
Cu	füstgázok, fémkohászat	mérgező
Mn	bányászat, ipar	
Cr	galvántechnika	Cr(VI) karcinogén hatás
Ag	fényképészet	bőrelszíneződés
Zn	kohászat, füstgázok	a biológiai rendszerek működéséhez alapvetően szükséges, nagyobb koncentrációk esetén káros

4. táblázat: Az atmoszféra nyomelem-szennyezőinek forrásai és biológiai hatása [6,10]

2.4. Az emisszió, transzmisszió, immisszió fogalma

A légszennyezés folyamata három elkülöníthető szakaszból áll: emisszió, transzmisszió, immisszió.

Emisszióknak nevezzük a különböző forrásokból, időegység alatt a környezeti levegőbe kibocsátott szennyezőanyag mennyiségét. Az antropogén kibocsátást az emisszió szabályozás írja elő, helyhez kötött, illetve mozgó forrásokra vonatkozó kibocsátási határértékekkel.

Transzmisszióknak nevezzük a levegőbe került szennyezőanyagok terjedését időben és térben. A levegőbe került anyagok keverednek, hígulnak, ülepednek, fizikai és kémiai változásokon esnek át.

A szennyezőanyagok forrásától távolabb, talajközeli levegőben kialakult koncentrációjukat nevezzük immisszióknak [9].

2.5. Az aeroszolok hatása a környezetre

A légköri aeroszol az ipar gyors fejlődése következtében egyre több az egészségre, környezetre káros komponens tartalmaz és ez nem hagyható figyelmen kívül, főleg azért nem, mert a részecskék nagy részét be tudjuk lélegezni ($d_{ae} < 100 \mu\text{m}$) és ezáltal potenciálisan mérgező anyagok kerülhetnek a tüdőnkbe, majd onnan felszívódva szétterjedhetnek a testünkben.

Az aeroszolok a napfény szórásával csökkentik a Föld felszínére érkező napsugárzás mértékét (mérséklék az üvegházhatást) [15], de ezzel egyidejűleg látási zavarokat is okozhatnak. Közvetett módon az aeroszolok, mint nukleációs magvak, által elősegített felhőképződés növelheti a Föld albedóját. Az óceánok felett a megnövekedett aeroszolkoncentráció elősegíti az alacsony szintű felhőzet kialakulását, miközben a felhőket alkotó cseppek méretét is csökkenti, ez a felhők optikai vastagságának növekedését idézi elő, ezáltal megnövelve azok albedóját [16,17]. Figyelembe kell venni azonban, hogy az aeroszolok légköri tartózkodási ideje viszonylag rövid és az emberiség tiszta légkör utáni törekvése miatt (aeroszolkoncentráció csökkentése) ez a hűtő hatás a jövőben előre láthatólag csökkenni fog [18]. Két fontos, jelentős természetes forrásokkal rendelkező aeroszolfajta a szulfát és szerves aeroszolok szoros kapcsolatban állnak a környezeti és ökológiai

paraméterekkel és a globális méretű változások ezen aeroszolkok képződésére is kihatnak. Az aeroszolkok heterogén reakciókban is részt vesznek, a tengeri-só részecskéken bekövetkező reakciók befolyásolhatják a tengeri határreteg oxidációs folyamatait halogéntartalmú gyökök keletkezése által, míg a szárazföldön a lejátszódó reakciók befolyásolhatják a nitrogén, kén és a légköri oxidálószerkek körforgását [15].

Normális esetben a troposzférában (a légkör alsó 8-18 km vastag része) a hőmérséklet a magassággal csökken ($-1^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$), ilyen esetekben a szennyezések gyorsan eloszlanak, hígulnak. Azt az esetet, amikor a hőmérséklet a magasság emelkedésével nő, inverzióknak nevezzük, ilyenkor vertikális áramlás nem tud kialakulni és a szennyezőanyagok, köztük az aeroszolkok talajközeli koncentrációja megnövekszik. Ilyen esetekben alakulhat ki a London-típusú füstköd (szmog), ehhez kis hőmérséklet és borult idő szükséges. Jellemzői a magas kén-dioxid koncentráció, kénssav illetve kénsav tartalmú aeroszol, magas por- és koromkoncentráció. A szmog kialakulása igen veszélyes lehet az élő szervezetekre, erre jó példa a londoni 1952-es „disasterweek”, aminek során egy hét leforgása alatt 3500-4000 ember halt meg a városban kialakult szmog miatt [19,20].

2.5.1. Az aeroszolkok hatása az épített környezetre és az élőlényekre

Az aeroszol a mesterséges környezetre is kártékonyan hat mind közvetlen, mind közvetett módon. Az épületeken lerakódó por és a dízeljárművekből származó korom esztétikai hatásán kívül, korrozív hatást fejt ki a légkörben megtalálható egyéb gázokkal egyetemben. A dízelüzemű járművekből származó vastartalmú por, korom gyorsíthatja a kén-dioxid oxidációját a felületeken. Az épített környezet szempontjából a legjelentősebb károsító anyag a kén-dioxid és a belőle keletkezett szulfát aeroszol. A hatását láthatjuk szobrokon, műemlékeken, épületeken (pl. Parlament). Az aeroszolkokból képződő szervetlen és szerves savak a fém szerkezetekre fejthetnek ki korrozív hatást. Egyes fémek (pl. réz, vas, mangán) és szerves vegyületek (pl. peszticidek, poliaromás szénhidrogének) katalizátorként viselkedhetnek fotokémiai folyamatok során. [21,22]. Az aeroszolkok által okozott környezetrombolás óriási anyagi károkat okozhat, a károsított szerkezetek folyamatos felújításra szorulnak és emellett a megrongált műemlékek egy része nem pótolható. Az aeroszolkok ezen hatása nagymértékben függ az időjárástól is (pl. rain out – eső általi kimosódás).

Az élőlények számára elengedhetetlen a jó minőségű, tiszta levegő megléte, amely azt jelenti, hogy a levegő nem tartalmazhat semmilyen, az élő szervezetre rövid vagy hosszú távon káros komponenset.

A növények kitűnő indikátor szervezetek, mivel nagyon érzékenyek a környezetükben bekövetkező változásokra. Számukra elsődlegesen a porszennyezés jelent nagy veszélyt, mivel a leveleken lerakódott nagy mennyiségű por gátolja a növény fotoszintézisét. Ennek következtében a növény nem tud megfelelően fejlődni, esetleg lelassul a szaporodási üteme, csökken az élettartama és legrosszabb esetben a növények elpusztulhatnak. Az aeroszolban található toxikus elemek (fémek) feldúsulhatnak a növényben és emellett, hogy ez a növény pusztulását idézheti elő, a táplálékláncban magasabban helyet foglaló élőlények az adott növényt elfogyasztva a levegőben előforduló koncentrációhoz képest nagyobb dózist kapnak az adott szennyező anyagból.

Az aeroszolak hatását állatokon sokkal nehezebb megfigyelni, csak a levegő minőségére fokozottan érzékeny fajok számának csökkenéséből, eltűnéséből lehet következtetni a levegő minőségének romlására [19].

2.5.2. Az aeroszolak hatása az emberre

A mérgező anyagok három fő útvonalon juthatnak a szervezetbe: orális úton (tápcsatornán keresztül), dermális úton (bőrön át felszívódva), inhalációs úton (a légzőrendszeren keresztül).

Az aeroszolak által okozott egészségügyi problémák elsősorban a belélegzésükből származnak, ez a szervezetbe kerülésük legfőbb módja, de nem szabad megfeledkezni a testünket érő külső behatásokról sem. A nagy mennyiségű por irritálhatja a szemet, esetleg hámsérülést okozhat (homokvihár). Egészségügyi szempontból elsősorban a PM10-es frakciónak van jelentősége, mivel az ebben a mérettartományba található részecskék már képesek lehatolni a tüdőbe, ahol kiüledve az aeroszolon adszorbeálódott vegyületek kioldódhatnak és felszívódást követően a test bármely részére eljuthatnak.

A légúti expozíció sajátosságai:

- egy ember egy óra alatt $0,4-4 \text{ m}^3$ levegőt használ fel, ez egy év alatt $3,5-35 \text{ t}$. Az életünk 60 éve során tehát $200 - 2000 \text{ t}$ levegőt áramoltatunk át a tüdőnkön.
- a tüdőnk felülete $50-100 \text{ m}^2$, amely felületen a mérgező anyagok belekerülhetnek a véráramba
- a mérgező anyag lehet gáz, gőz, folyadék (permet, köd), szilárd (por, füst)

A különböző méretű részecskék a légzőrendszerünk különböző pontjain és eltérő mennyiségben rakódhatnak le. A kiülepedést befolyásolhatják a részecskék fizikai tulajdonságai (méret, sűrűség, elektromos töltés és higroszkóposság), a belélegzés módja (belélegzési térfogat és légzési ciklus) és a légúti geometria is. A tüdő felépítéséből adódóan, egyes részeken a kiülepedett aeroszol szemcsék feldúsulhatnak és ezáltal lokálisan fokozott expozíciónak tehetik ki a tüdőszövetet. Mivel nincs két egyforma felépítésű tüdő és a dúsulások pontos helyét, és mértékét nem lehet megállapítani, valamint a légzés intenzitása és a belélegzett levegő térfogata függ a nemtől, az életkortól és a fizikai aktivitástól, így az egészségügyi határértékeket a szennyező teljes koncentrációjára lehet csak vonatkoztatni feltételezve egy átlagos felépítésű tüdőmodellt, ebből következően az egészségügyi kockázat az egyes emberekre nézve eltérő lehet [23,24].

Aeroszolak felosztása a szervezetbe való behatolási képességük alapján [7]:

- belélegezhető frakció: $d_{ae} < 100 \text{ }\mu\text{m}$
- az orrüregben kiszűrődik $20 < d_{ae} < 100 \text{ }\mu\text{m}$
- extrathorakális frakció: a gégnél nem hatol lejjebb, $d_{ae} > 10 \text{ }\mu\text{m}$
- thorakális frakció: a gégnél lejjebb hatol, $d_{ae} < 10 \text{ }\mu\text{m}$
- respirábilis frakció: lejut egészen az alveolusokba, és egy részük ott is marad $0,1 < d_{ae} < 5 \text{ }\mu\text{m}$
- az $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék többsége a kilégzés során visszajut a légterbe, de bizonyos része a tüdőszöveten átjutva közvetlenül a véráramba kerülhet

A test bonyolult védelmi rendszerek sorával van felszerelve a nagyobb méretű szemcsék kiszűrésére. Ezek közül az első az orrban található szőrszálak, majd az ornyálkahártya, amelyben ezek a részecskék fennakadnak. Amelyek itt még nem a rakódtak le azok a felső

légút nyálkahártyájában akadhatnak fenn, ahol gyulladást is okozhatnak. A garat felett lerakódott szennyeződésektől a szervezet különféle módokon próbál megszabadulni (köhögés, tüsszentés, orrfolyás, köpetképzés). Azok a részecskék, melyek ezeket a védelmi rendszereket elkerülték, az alsó légutakba, a tüdőbe jutnak és ott gyulladást esetleg rákos elváltozásokat okozhatnak.

Az aeroszolok egészségkárosító hatását befolyásolja:

- a részecskék kémiai összetétele (főalkotók, nyomelemek, savtartalom)
- a részecskék fizikai tulajdonságai (méreteloszlás)[20]
- a részecskék mennyisége
- a szervezet ellenállóképesége, egészségi állapota, nem, életkor, testtömeg, táplálkozás, genetikai tényezők

A porok osztályozása az egészségügyi szempontok alapján:

- inert porok, a szervezetre nem jelentenek veszélyt
- allergén porok, a szervezetbe bekerülve vagy a bőrfelszínnel érintkezve allergiás reakciókat válthatnak ki (pl. virágpór)
- radioaktív porok, radioaktív izotópot tartalmaznak (pl. urán, tórium, rádium)
- karcinogén porok, a szervezetbe bekerülve rákos elváltozást okozhatnak (pl. azbeszt, kátrány, As, Be, Cr, Ni és vegyületeik)
- toxikus porok, ólom, réz, szelén, vanádium és vegyületeik
- fibrinogén porok, szilikózist, azbesztózist okozhatnak, rendellenes szövete képződéssel járnak

Az aeroszol krónikus légúti megbetegedéseket, daganatos légzőszervi betegségeket okozhat, fokozza az asztma kialakulásának kockázatát és súlyosságát.

A por által okozott leggyakoribb betegségek: portüdő (pneumoconiosis, idült szöveti reakció). Például szilikózis, azbesztózis, sziderózis (vastartalmú részecskék hatására), antrakózis (szénpor felhalmozódása a tüdőben), talkózis. Ezekre a betegségekre különböző tünetek jellemzőek, előfordulhat a tüdő nyálkahártyájának izgatása, a tüdő szöveteinek rendellenes képződése, rostosodása, amely során a szövet elveszti rugalmasságát és ezáltal képtelen ellátni a légzés funkcióját, megnő a szív terhelése.

A port alkotó vegyületek teljes koncentrációjának mérése nem lehet kielégítő, a biológiai rendszerekre gyakorolt hatás nagymértékben függ attól, hogy az adott elem milyen formában van jelen az aeroszol részecskékben [25]. A kioldódott vegyületek a léghólyagocskák sejtmembránján áthatolva a véráramba juthatnak, az egész testben szétterjedhetnek és komoly betegségek kialakulásához vezethetnek (mutagén-, teratogén-, karcinogén hatás) [26].

Az utóbbi években egyre kevesebb figyelem fordítódott a nyomelemek összkoncentrációjának vizsgálatára, azonban egyre nagyobb szerephez jut ezen elemek speciációjának vizsgálata, valamint az egyes elemek egymással szembeni kölcsönhatásának megismerése (pl. szinergikus hatás) [27,28]. Előzöre jó példa, hogy a vas(II)-ion a Fenton reakció során vas(III)-ionná alakul és mellette hidroxil-gyök keletkezik, ami az egyik legerősebb oxidáló ágensként irreverzibilis változásokat idéz elő a sejt makromolekuláiban [20,29]. Az aeroszolok jelentős mennyiségű szerves összetevőt tartalmaznak, különösen igaz ez a városi környezetre, ahol a teljes PM10-es frakció több mint 50%-át is kitehetik. Ezeknek a szerves vegyületeknek a vizsgálata két ok miatt is fontos:

a, néhány szerves komponens karcinogén vagy toxikus hatással rendelkezik (pl. benzol, 1,3-butadién)

b, fontos szerepet játszanak a troposzférikus fotokémiai ózonzépződésben, mint prekursorok. Ezen szerves vegyületek egyik csoportját a poliaromás szénhidrogének (PAH) alkotják, melyek némelyike erősen karcinogén. A PAH-ok nem megfelelő égés során keletkeznek kisebb szénatomszámú láncokból a láng tüzelőanyagban dús részében, amennyiben a láng hőmérséklete túl alacsony, a keletkezett vegyületek nem bomlanak el és kijutva a lángból lecsapódnak vagy az aeroszol részecskék felületén adszorbeálódnak. Jelentős PAH-koncentrációkat mértek az alábbi esetekben: gázolaj, szén és fa égetése során keletkező koromban [30], valamint dohányfüstben, ami egészségügyi szempontból különösen nagy jelentőséggel bír [31].

Az utóbbi években egyre inkább a figyelem középpontjába került az ultrafinom (<0,1 μm) részecskék frakciója. Az ebben a tartományban található részecskék epidemiológiai kutatások szerint megnövekedett toxicitással rendelkeznek és a toxicitásuk a méret csökkenésével nő [20,32]. Ennek az egyik oka az lehet, hogy ezek a részecskék méretükből adódóan már képesek keresztülhatolni a tüdő szövetein és így közvetlenül a véráramba kerülhetnek [33,34].

Ez az eddigi expozíciós hatások újragondolását eredményezheti és felvetődik ezen frakciók analitikájának problémája, hiszen a kis mintatömegek miatt ez a frakció különösen nehezen kezelhető, illetve vizsgálható.

A szervezetbe jutott xenobiotikumok (az élőlény anyagcseréjéhez nem szükséges anyag) sorsa:

- felszívódás: a mérgek a vérbe, illetve a nyirokáramba kerülnek
- transzport: a vérből, illetve a nyirokrendszerből a szövetekbe kerülnek (passzív, aktív transzport, facilitált diffúzió (a molekulák élő sejtek plazmamembránján keresztül történő transzportja), endocitózis, exocitózis révén)
- megoszlás: a mérgek különböző koncentrációban lesznek jelen a különböző szövetekben, szervekben, szelektív felhalmozódásban jelentős szerepet játszanak: máj, vese, tüdő, raktározó szövetek (zsírszövet (apoláris nehezen lebomló vegyületek), csontszövet (nehézfémek))
- biotranszformáció, méregtelenítés: a mérgező anyagok átalakítása vízoldható anyagokká, legfontosabb szerve a máj
- kiürülés: különböző utakon történhet, vizelet, széklet, kilélegzett levegő, nyál, verejték, anyatej

3. Aeroszolminták vizsgálata

3.1. Aeroszol-mintavétel

Az aeroszol mintavételre általában nagy-, közepes-, vagy kis térfogatáramú készülékeket használnak melyek egy légszivattyúból és egy részecskeméret szerinti elválasztást végző rendszerből állnak. A készülékek elnevezése az egységnyi idő alatt beszívott levegő mennyiségéből ered.

A méretszelektív mintavevők tipikusan elő-elválasztást használnak arra, hogy a kívántnál nagyobb átmérővel rendelkező részecskéket eltávolítsák. A leggyakrabban használt elő-elválasztók az impaktorok és ciklonok.

A szűrő megválasztását az szabja meg, hogy milyen további analízist szeretnének végezni a mintával. A szálas-, membrán- és pórusszűrők különböző anyagokból készülhetnek [22, 32, 33].

A portterhelés mérésére általában üvegszálás szűrőket szoktak használni, de az elemek meghatározását a benne található szennyezések megnehezítik. Általánosságban más szűrőt (teflon, cellulóz-acetát/-nitrát, polikarbonát, kvarc) érdemes használni, ha specifikus analízis is kell a mintából végezni. Kvarcszálás szűrővel jobb eredményeket lehet elérni, bár néhány elemre ennek a típusú szűrőnek is nagy lehet a vakértéke (Al, Ba, Fe, K, Mg, Na és Zn) [34].

Mikroanalitikai vizsgálatokra a legalkalmasabbak a cellulóz-észter- és polikarbonátszűrők, mivel kisebb vakértékkel rendelkeznek a legtöbb elemre, mint az előbb említett két szűrő típus [35,40]. Amennyiben a pormintából szénformák is meghatározásra kerülnek, a felsorolt szűrőtípusok közül csak a kvarcszálás szűrő tekinthető alkalmasnak, hiszen a szűrő vakértéke szerves anyagra nézve igen alacsony és kibírja az esetleges szerves szennyeződés izzítás általi eltávolítását a mintavétel előtt, valamint a szénmeghatározások során alkalmazott akár 950°C-os hőmérsékletet is, míg az üvegszálás szűrő ezen a hőmérsékleten már megolvad.

3.2. Nyomelem-koncentrációk meghatározása aeroszolokból

3.2.1. Mintaelőkészítési eljárások nyomelemek vizsgálatához

A környezeti minták nyomelem-koncentrációjának és biológiai hozzáférhetőségének meghatározásához a több lépcsős kioldások, feltárások alkalmazása a legcélravezetőbb [41]. A porminták analízise során leggyakrabban alkalmazott atomspektrometriai készülékek a minták oldatba vitelét igénylik az analízis elvégzése előtt. Ezeknek a készülékek túlnyomó része a minta bevitelére különféle típusú porlasztókat használ.

Az előkészítés hátrányai:

- az előkészítés a minta roncsolásával jár
- megnő a minta elszennyeződésének veszélye
- a minta szükségszerűen hígul
- veszteségek léphetnek fel
- Az előkészítés előnyei:
 - jobban reprezentálja a mintát, mint szilárd mintavételezésű technikák, amelyek a szűrőnek csak kis részét használják fel az analízisre (pl.XRF).
 - a zárt edényben végrehajtott mikrohullámú feltárás megakadályozza az illékonyabb elemek veszteségét, mint az As, Cd, Sb és Zn.
 - a hígított mintákban várható interferenciák lehetősége kisebb

A minták feltárására sok eljárást fejlesztettek ki. Leggyakrabban különböző savakat, savkeverékeket használnak. Az aeroszolminták esetében a következő feltáró elegyeket alkalmazzák a leggyakrabban:

- cc. HNO_3 [42,43]
- cc. HNO_3 + cc. HCl [44-51]
- cc. HNO_3 + cc. HF [52,53]
- cc. HNO_3 + cc. HF (HCl) + cc. HClO_4 [54-56]
- cc. HNO_3 + (cc. HF) + cc. H_2O_2 [57-61]
- cc. HNO_3 + cc. HF + cc. HCl [62,63]

A salétromsav roncsolja a szerves komponenseket, oxidálja a fémeket, vagyis a legtöbb elemmel vízzoldható sókat alkot. Amennyiben a mintákat ICP-MS-sel analizálják a salétromsav ajánlott, mivel csak a H, N és O lesz jelen a plazmában a mintában található elemek mellett.

Sósav és kénsav alkalmazása esetén az ICP-MS-sel végzett elemzés során jelentős molekulaion-interferenciával kell számolni, főleg az utóbbi használata kerülendő, mivel a minták porlaszthatóságát és a plazmában való deszolvatálását is rontja. A nedveskémiai feltárások elvégezhetőek nyitott edényekben vagy zárt rendszerben mikrohullámú feltáróban vagy nagy nyomású kemencében. A hagyományos eljárásokkal szemben a mikrohullámú technika használata ajánlott, mivel csökkenti a felhasznált vegyszerek mennyiségét, az előkészítési időt és a minta kevesebbet érintkezik a környezettel. Újabban a mikrohullámú módszerek mellett megjelentek az ultrahangos fürdőben végzett minta-előkészítési technikák is [44].

3.2.2. A nyomelemek analizésére használt analitikai módszerek

Számos analitikai technika jelent meg az elmúlt évtizedekben a fémek azonosítására és mérésére az atmoszférius kémia területén. A legfontosabbak az atomspektrometriás technikák.

A fémek és félfémek meghatározására elterjedten alkalmazzák az alábbi technikákat:

láng atomabszorpciós spektrometria (FAAS) [43,44,49,51,52,64], elektrotermikus atomabszorpciós spektrometria (ETAAS) [51,62,65,66], atomfluoreszcens spektrometria (AFS) [67], induktív csatolású plazma-atomemissziós spektrometria (ICP-AES) [47,49,50,55-57,59,62,63,68-70] és induktív csatolású plazma-tömegspektrometria (ICP-MS) [42,45,46,48,53,54,58,60,61,71,72]. A megfelelő technika kiválasztása több tényezőtől is függ.

Ezek a tényezők lehetnek: a vizsgált elemek száma, a koncentrációjuk a mintában, a gyűjtött levegőminta térfogata (porminta mennyisége), detektálhatóság, interferenciák, a szükséges pontosság és precízitás, dinamikus tartomány, multielemes mérési lehetőség, izotóp analízis lehetősége, a készülék üzemeltetési- és karbantartási költségei.

A fent említett módszerek közül az ICP-MS-sel elérhető kimutatási határok a legalacsonyabbak, viszont ez a módszer nem mentes a különböző spektrális zavarásoktól. Az elektrotermikus atomabszorpciós spektrometria mintaignéye jelentősen kisebb, mint az ICP-technikáké oldatbeporlasztásos mintabevétel esetén.

A készülékek fejlődése során megjelentek új technikák, mint a hidrid-generálás (HG), amely az alábbi fémek analízisekor használható: As, Bi, Cd, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te [73-75]. Egy másik technika a hideggőzös eljárás, amely jól alkalmazható Hg vizsgálatának esetében [76].

Ennek a két módszernek az előnyei:

- sok elem esetében a hatékonyság közelít a 100 %-hoz,
- a vizsgált elem elválasztható a mátrixtól, ezáltal nő a szelektivitás,
- lehetőséget nyújt a dúsításra és
- javul a detektálhatóság.

Atomabszorpciós spektrométer:

A készülék pontos és precíz (0,1-1 %) mérések elvégzésére alkalmas. Hátránya, hogy egyszerre csak egy elemet tud mérni. Tipikus kimutatási határa oldatokban $1-10^3 \mu\text{g/l}$, ami a légköri aeroszolokban található egyes elemek esetén nem eléggé alacsony. Emellett a FAAS szűkebb dinamikus tartománnyal rendelkezik és fellép a mérések során a mátrixhatás. Az ETAAS készülékek megjelenésével kis mintamennyiségek is mérhetővé váltak ($5-40 \mu\text{l}$) és a kimutatási határok is csökkentek. Ezekkel a készülékekkel egyidejűleg akár négy-hat elemet is lehet mérni, mindazonáltal ilyen esetekben a hőmérsékletprogram megválasztása kompromisszumot igényelhet.

Plazmaalapú technikák:

Fő jellemzői: egyszerre akár 60-70 elemet is képes vizsgálni, érzékeny, széles a dinamikus tartománya (akár 5 nagyságrend), lehetséges kis térfogatú minták analízise (flow injection technika, elektrotermikus elpárolgatás és lézeralbáció alkalmazása esetében). Kimutatási tartománya 10^{-2} -tól $10 \mu\text{g/l}$ -ig terjed és a pontossága 0,3-2 %-os. A savak és savkeverékek nagy részét jól tolerálja az ICP-AES készülék, kivételt képeznek a nehezen illó savak (pl.kénsav).

Az ICP-MS megjelenésével a készülék képességei tovább javultak. A kimutatási határ ($10^{-3} \mu\text{g/l}$ oldatban) a legtöbb elem esetében lehetővé tette kistömegű aeroszol minták analízisét. A fémeket, félfémeket és néhány nemfém elemet akár 1 pg/m^3 koncentrációban is ki lehet

mutatni, legalább 100 m³ levegőminta esetén. 1-2 %-os pontosságot lehet elérni ezzel a típusú készülékkel. Ezeken felül képes információt nyújtani az izotópokról.

Atomfluoreszcens spektrometria:

Az AFS alkalmas technika nyomelemek vizsgálatára köszönhetően a nagy érzékenységének és széles dinamikus tartományának (4-6 nagyságrend), egyszerűségének és alacsony árának. A legnagyobb előnye az abszorpciós mérésekkel szemben, hogy alacsonyabb kimutatási határ érhető el, mivel a fluoreszcens jelnek kicsi a háttere. Mivel az aeroszolok mennyisége az AFS-sel direkt módon mérhető mennyiségeknél kisebb, ezért kimutatási határának javítása érdekében hidridgenerátorhoz lehet kapcsolni. A fent leírtakhoz képest ezt a technikát kevesebbet alkalmazzák aeroszoliminták analizisére.

A fent említett atomspektrometriás eljárások mellett alkalmaznak más módszereket is, pl. roncsolásmentes eljárásokat, mint a XRF, TXRF, PIXE és a NAA, amelyek sokkal egyszerűbb mintaelőkészítést igényelnek [70,77-96]. Aeroszolvizsgálatok esetében az utóbbi technikák alkalmazása körülményesebb a rosszabb kimutatási határ (XRF) ill. drága és bonyolult üzemeltetés miatt (PIXE, NAA).

3.3. A szénformák meghatározása

Az első rendszeres aeroszorból történő szénmeghatározásokra az 1970-es években került sor [97]. A városi aeroszolban mérhető széntartalmat többféleképpen definiálják. A két fő széntartalmú összetevő egyike a grafit jellegű szén, amelyet a mérési metodikától függően elemi szénnek (termikus-optikai mérési módszer, elemental carbon, EC) vagy feketeszénnek (korom) neveznek (optikai tulajdonságok alapján, black carbon, BC). A másik összetevő, pedig a szerves anyag (organic matter, OM). A szerves anyag tömegét általában a szerves széntartalommal (organic carbon, OC) fejezzük ki. Az elemi széntartalom, a szerves széntartalom és a szervesetlen széntartalom összegeként megkapjuk a teljes széntartalmat ($TC=OC+EC+TIC$).

Egy másik megközelítés alapján definiálhatjuk a teljes szerves széntartalmat (total organic carbon, TOC) és a teljes szervesetlen széntartalmat is (total inorganic carbon, TIC), a kettő összegzésével szintén a teljes széntartalmat (total carbon, $TC=TOC+TIC$) kapjuk meg.

Ebben az esetben a mintában lévő szénből oxigénatmoszférában történő elégetés során keletkező szén-dioxid infravörös elnyelése alapján történik a meghatározás, készüléktől függően egy ill. két lépésben. Amennyiben a készülék felfűtése programozható, a két szénforma a megfelelő hőmérsékletek megválasztásával egymás után mérhető, amennyiben a készülék csak egy rögzített hőmérsékleten működik, abban az esetben csak a teljes széntartalmat lehet meghatározni, majd ebből kivonva a teljes szerveszéntartalmat (melyet foszforsavas reakcióval lehet meghatározni) kaphatjuk meg a teljes szerves széntartalmat.

Mivel a különböző szénformák definíciója az alkalmazott vizsgálati módszerektől jelentősen függ, ennek következtében az irodalomban található eredményeket csak megfelelő körülményekkel lehet összehasonlítani [98].

3.4. A policiklusos aromás szénhidrogének és az extrahálható alifás szénhidrogének meghatározása

Az irodalmi adatokat áttekintve kitűnik, hogy a policiklusos aromás szénhidrogének és alifás szénhidrogének pormintákból történő meghatározásának első lépése minden esetben egy szilárd-folyadék extrakció. A két legelterjedtebb minta-előkészítési eljárás a Soxhlet-extrakció [99-105] és az ultrahangfürdővel támogatott extrakció [69,106-125] alkalmazása, de található példa gyorsított oldószeres extrakcióra (accelerated solvent extraction) is [126,127]. Az irodalom alapján jól látható, hogy a két eljárás extrakciós hatásfoka hasonló, de míg az ultrahangos fürdővel támogatott eljárás ritkán tart egy óránál tovább, addig a Soxhlet-eljárás időigénye általában 6-24 óra. Emellett nem elhanyagolható, hogy az ultrahangos eljárás során a felhasznált extrahálószer mennyisége jóval kisebb, ami megkönnyíti az extraktumok bepárlását és kisebb környezeti terhelést is eredményez. A leggyakrabban alkalmazott extrahálószer a diklór-metán [100-102,107-117,119,121-124,126]. Egyes cikkekben az extrakció során a diklór-metán mellett n-hexánt [99], metil-alkoholt [106,118,128] illetve acetont [103,127] is használnak. Az említett extrahálószerrel mellett használnak még ciklohexánt [69,125] illetve acetonitrilt [120] a PAH-ok porokból történő kinyerése során.

Az extrakciós lépés után be kell iktatni egy tisztítási lépést is a zavaró szerves komponensek eltávolítására. Ez leggyakrabban egy szilika (SiO₂), szilika-alumínium-oxid

($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) illetve különböző szilárd fázisú extrakciós (SPE) oszlopokon történő frakcionálást foglal magába. A frakcionálás során az oldószerek helyes megválasztásával az extrahálható alifás szénhidrogének és a PAH-ok elválaszthatóak egymástól. Az alkalmazott oszloptípustól függően az alifás szénhidrogének leoldására általában n-hexánt, míg a PAH-ok leoldására diklór-metánt, diklór-metán + hexán elegyet, benzol-hexán elegyet illetve metanolt használnak. Az így kapott PAH-tartalmú oldatokat óvatosan szárazra párolják vákuumbepárló, illetve N_2 -gáz segítségével, majd az alkalmazandó analitikai eljárás függvényében újra oldatba viszik.

Az extrahálható alifás szénhidrogének meghatározására gázkromatográfiát alkalmaznak, lángionizációs (GC-FID) [69,129,130], illetve tömegspektrometriás (GC-MS) [99-101,103-118,121-123,125] detektálással. A gázkromatográfia mellett folyadékkromatográfiát [102,118-120,124,126,127] is alkalmaznak a PAH-ok meghatározására. Ebben az esetben detektorként leggyakrabban fluoreszcens detektort használnak.

Extrakciós minta-előkészítési eljárások alkalmazása nélkül is meghatározható a porminta PAH-tartalma direkt termikus deszorpció (DTD) alkalmazásával. A módszer Schnelle-Kreis és munkatársai fejlesztették ki DTD-GC-TOF-MS készülékre [131]. Előnye, hogy nem szükséges hozzá oldószert, lerövidíti a meghatározáshoz szükséges időt és nem kell számolni a minta-előkészítésből adódó hibákkal.

4. Vizeletminták platinatartalmának meghatározása

Az iparilag fejlett országokban közlekedő gépjárművek káros szennyezőanyag-kibocsátásának csökkentése érdekében a katalizátorok használata a kilencvenes évek óta általánossá vált. A gépkocsikba szerelt katalizátorok hordozóblokkja zömében $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ összetételű lyukacsos kerámia, amelynek felületén cérium-oxidral adalékolt Al_2O_3 vékonyréteg helyezkedik el, magában foglalva a platina, palládium és ródium különböző arányú ötvözetéből álló szemcséket. A gépjárművekben használt katalizátorok működésük közben fellépő termikus és mechanikai roncsolódás hatására platinafémeket bocsátanak ki, melyek a légző rendszeren keresztül az emberi szervezetbe kerülhetnek. Bár ennek mértéke csekély, mégis felvetődik a kérdés, hogy a növekvő Pt-fém-tartalom a különböző biológiai rendszerekben milyen biológiai folyamatokat indukál. Állatkísérletek

során a platínát kimutatták véréből, vizeletből és az összes fontos belső szervből [132,133]. Ennek tisztázása érdekében több európai országban vizsgálatok indultak a városi aeroszolok és a nagyvárosokban élő emberek vizeletében valamint vérszérumban kimutatható Pt-fémek koncentrációjának követésére.

Tehát ez egy olyan probléma, amelyet nem hagyhatunk figyelmen kívül, figyelembe véve a katalizátorral ellátott gépjárművek számának növekedését. A CEPLACA [134,135] projekt keretében különböző katalizátorokkal felszerelt Ford és Seat gépjárműveket vizsgálva a platina kibocsátás új autók esetében 43-133 ng/km, míg legalább 80000 km futási teljesítménnyel rendelkező gépjárművek esetében 5,7-162 ng/km értékek között változott. Azonban fontos megemlíteni, hogy a vízoldható hányad minden esetben kisebb volt, mint 10%. A vizsgálat másik fontos megfigyelése, hogy a platinakibocsátás huzamos működés során növekedett, különösen dízelüzemű gépjárművek esetében. A belélegzett platina szervezetbeli útjának követésére Caroli és munkatársai [136] Róma belvárosi és külvárosi részéről származó, 6 és 10 év közötti kisiskolások vizeletmintájából határozták meg a platinkoncentrációt szektorteretes induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel (SF-ICP-MS). Az átlagos, kreatininre vonatkoztatott Pt koncentráció $0,9 \pm 1,1$ ng/g-nak adódott. A vizeletből mért Pt-koncentráció és a forgalom közötti összefüggést nem találták. Schierl [137] adszorpciós voltametriás technikával 178 különböző foglalkozású alany vizeletéből határozta meg a platinkoncentrációt. A vizsgálatok során kapott átlagérték 6,5 ng/g kreatinin volt. Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Analitikai Kémia Tanszékén egy korábbi vizsgálat [132] során 100-100 budapesti és bécsi klinikai beteg vizeletéből történt meg a Pt-koncentráció meghatározása. Az akkori mérések során kapott medián értékek 7,8 ng/g kreatinin illetve 3,2 ng/g kreatinin voltak a budapesti illetve bécsi minták tekintetében. A platina induktív csatolású tömegspektrométerrel történő meghatározását zavarhatja a HfO^+ molekula ion spektrális átlapolása. Ez a zavarás matematikai úton korrekcióba vehető [138], biológiai minták esetében pedig figyelmen kívül hagyható [133]. Lehetőség van a zavaró mátrix komponensek kromatográfiás [139] illetve elektrotermikus elpárolgatással történő eltávolítására is [140].

5. Kísérleti módszerek

5.1. Mintavételi eljárások

5.1.1. Aeroszol-mintavétel Budapesten

A doktori munkám során vizsgált PM10-es frakcióba tartozó aeroszokok mintavételére 2004 szeptemberétől 2007 augusztusáig került sor. Havi rendszerességgel egy- illetve négy napos minták vételét végeztem el. A mintavétel helyszínül Budapesten, a Széna-téren található levegőtisztaság-védelmi mérőállomás szolgált (WGS98 koordináták: É 47°29'; K 19°04'; tengerszint feletti magasság: 114 m, 2. ábra). A mintavételi helyszín az elhelyezkedéséből adódóan elsősorban a közlekedési eredetű szennyeződések vizsgálatára alkalmas. A mintavételi hely előtt naponta átlagosan 80000 gépjármű és 300000 utas halad el. A nagy-térfogataramú mintavevő készülék beszívó-nyílása az állomás tetején helyezkedik el, a földtől számított 4 méter magasságban. A mintákat Whatman QM-A típusú kvarcszálás szűrőkre vettük, melyeket előzőleg 550°C-on legalább 8 órán keresztül izzítottunk, az esetleges szerves szennyezők eltávolítása céljából. Az így előkészített lapokat behelyeztük a mintatartókba. A mintákat lezárt petricsészékben szállítottam és szobahőmérsékleten tároltam, az elszennyeződés elkerülése érdekében.



2. ábra: Széna-téri monitoring állomás

A mintavevő használatát a Közép–Duna-völgyi Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség tette lehetővé.

A Greenlab DHA-80 digitális nagy-térfogatárámú porminta-vevő (3. ábra) olyan rendszer része, amely por- és aeroszol részecskéket gyűjt későbbi analízis céljából. A mintagyűjtő üzemi tartománya normál körülmények esetén 100 és 1000 liter/perc között van.[141]

A beszívott levegőben lévő részecskéket 150 mm széles kerek szűrő fogja fel. A használt szűrőterület átmérője 140 mm, tehát a felhasznált területe 154 cm^2 .

A légáramlás egy rotaméter segítségével szabályozható. Levegőszűrés közben a pumpa szívóerejét dinamikusan irányítja a készülék, így ez az érték hosszú távon is stabil lesz. Erre a használt szűrő ellenállásának változása, valamint a beszívott környező levegő hőmérsékletének és nyomásának változása miatt van szükség.

A PM10/PM2,5 fűvókák együttemű virtuális impaktorként működnek, óránként 500 l/perc áramlási sebességre vannak tervezve. A PM-10 frakció mintavételezésére alkalmas mintavevő eszköz a $10 \mu\text{m}$ aerodinamikai átmérőjű részecskéket 50%-os hatékonysággal mintavételezi (letérési pont). A virtuális impaktorok esetében a részecskéket szállító levegőáram nem egy impakciós felületnek ütközik, hanem gyorsító fűvókák után kiterjedő levegőáramban mozgó részecskék eltérő kinetikai viselkedése alapján történik a szeparáció. Egy adott vágási értéknél kisebb aerodinamikai átmérőjű részecskék követik a levegőáramot, a nagyobb részecskék tehetetlenségük miatt fogva egyenesen haladnak és a vékony vákuumszűrővel bekent terelőlemezekbe ütköznek. Ezért a lemezek felületén a zsírréteget rendszeresen (Apiezon H vákuumszír, 14 mintavételi naponként) meg kell újítani, hogy elkerüljük a nagyobb részecskék szűrőre kerülését. A mintavevő fejek alumíniumból készültek, mely felületét „Ematal” eljárással kezelték. Alacsony hőmérsékletek esetén a terelőlemez felszínének jegesedését elkerülendő, a mérőfej felszerelhető fűtéssel.

A mintavételek során a levegő térfogati áramlási sebessége $30 \text{ m}^3/\text{h}$ volt, tehát egynapos mintavétel esetén 720 m^3 , míg négynapos mintavétel esetén 2880 m^3 levegő áramlott át a szűrőkön.

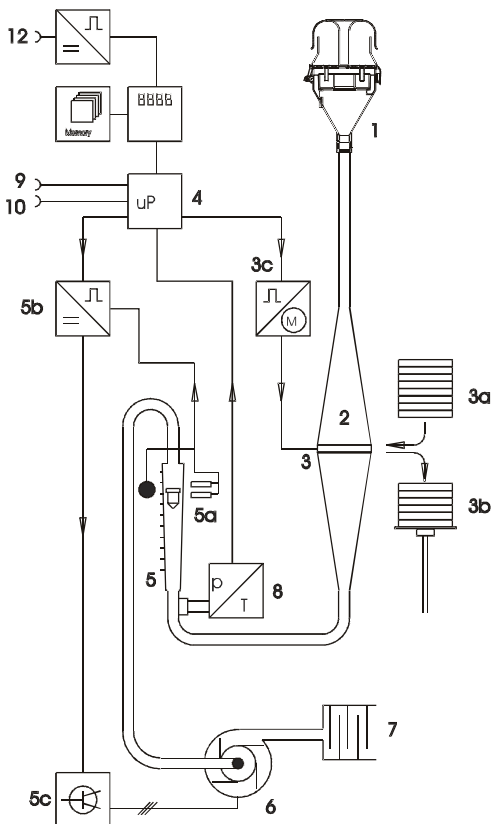
A mintavevő főbb műszaki adatai:

Hőmérsékleti tartomány: 5 – 50°C, 10 – 90%-os relatív páratartalom mellett

-20 – 50°C, 10 – 95%-os relatív páratartalom mellett,

ha a készülék rendelkezik belső fűtéssel

Áramlási (szívási) sebesség: 100 – 1000 l/ perc



1-PM10-es előszeparátor

2-szeparator tér

3-használatban lévő szűrő

3a-szűrőtár

3b-használt szűrők

3c-cserélő elektronika

4-mikroprocesszor

5-áramlás mérő

5a-áramlás érzékelők

5b-áramlás vezérlés

5c-frekvencia konverter

6-szívó turbina

7-zajcsökkentő

8-nyomás- és

hőmérsékletérzékelő

9-nyomató interfész

10-RS232 interfész

12-szél adat interfész

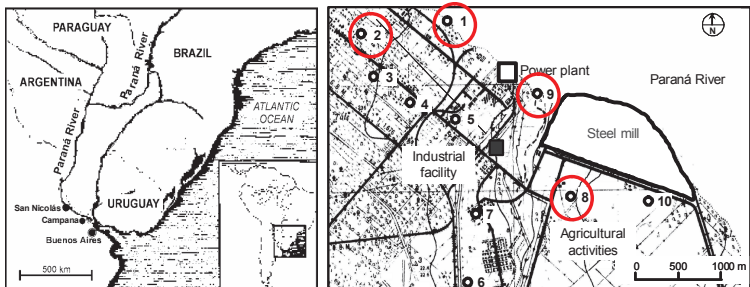
3. ábra: A mintavevő szerkezeti felépítése [141]

5.1.2. Aeroszol-mintavétel Wuhanban (Kína)

Wuhan (É 29°58', K 113°53') Kína harmadik legnagyobb városa 9,7 milliós lakosággal. Wuhan Kína gazdasági, pénzügyi, kulturális, oktatási és szállítási központjaként tartják számon, ahol különböző ipari ágazatok is megtelepültek, pl. acél-, gépjármű-gyártás és gyógyszeripar. A mérőhelyszín a Luxiang téren volt található, ahol a közlekedés a jellemző szennyezőforrás. Ezt a fontos közlekedési csomópontot naponta kb. 120000 gépjármű és 500000 utas keresztezi. A mintavevő a főút és egy buszpályaudvar közelében került felállításra, a mintavevőegység feje 4 m magasan helyezkedett el. A mintavétel 2005 szeptember és 2006 augusztusa között havi rendszerességgel történt. A mintavételre használt szűrők típusa, előkészítése és tárolása budapesti minták esetében leírtakkal megegyezik. A mintavétel EPAM-5000 típusú hordozható mintavevővel történt, az alkalmazott áramlási sebesség $1 \text{ m}^3/\text{h}$ volt.

5.1.3. Aeroszol-mintavétel San Nicolás-ban (Argentína)

San Nicolás (Argentína) ipari városa 250 km-re-északnyugatra található Buenos Aiestől, az ország fővárosától. San Nicolás népessége több mint 100000 fő, a települést mezőgazdasági területek veszik körül. A legfontosabb helyhez kötött porkibocsátási források a városban egy széntüzelésű erőmű és egy acélgvár. Ezen forrásokon kívül számtalan időszakos forrást is számításba lehet venni, ezek a szélerózió, a közlekedési eredetű szennyeződés és egyéb ipari kibocsátási források. A mintavétel nagy térfogatáramú mintavevővel történt (SIBATA HVC 100N, Japán), melynek áramlási sebessége $72 \text{ m}^3/\text{h}$ volt. A PM10-es frakció mintavétele üvegszálás szűrőre történt (ADVANTEC, GB100R). A mintavételre négy helyszínen került sor (4. ábra). Télen és nyáron, 1-1 hetes időszakban 7-7 mintavétel történt. Szállítás és raktározás során a mintákat polietilén zsákokban tárolták. Használat előtt az üvegszálás szűrőket vákuum szárítoszekrényben tartották két órán keresztül $110\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ -on. A szűrők tömegét lemérték mintavétel előtt és után a porterhelés mérése érdekében. A szűrőket tömegmérés előtt 24 órán keresztül kontrollált körülmények között tartották ($20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \pm 5 \%$ relatív páratartalom). A mérések elvégzéséig a szűrőket hűtőszekrényben tárolták.



4. ábra: Mintavételi helyek elhelyezkedése San Nicolás-ban

5.1.4. Bécsi és budapesti villamosvezetők vizelet-mintavétele

A vizeletminták megvételére műszak előtt és után került sor. A mintákat 15 ml-es polipropilén csövekben tároltam, melyeket előzőleg 2 mol/L-es salétromsavval és nagy tisztaságú vízzel öblítettem ki. A mérést megelőzőleg a mintákat -20°C-on tároltam. Minden minta három 15 ml-es részmintából állt össze. Az egyik részletből történt a Pt koncentrációjának meghatározása, a másodikból a kreatinin meghatározása és a harmadik tartalékként szolgált.

5.2. Mintaelőkészítés

5.2.1. Nyomanalitikai vizsgálatok során használt előkészítések

A rendelkezésre álló szűrőkből meghatároztam az általam vizsgált nyomelemek királyvízzel kioldható frakciójának koncentrációját, illetve a biológiai hozzáférhetőség szempontjából sokkal jelentősebb vízoldható koncentrációkat.

A mintaelőkészítés során használt vegyszerek, eszközök:

- nagy tisztaságú víz, ($R = 16,8 \text{ M}\Omega/\text{cm}$), PURITE (Purite, Thame, Oxfordshire, Egyesült Királyság)
- 65%-os salétromsav, Merck Suprapur, (Merck, Darmstadt, Németország)
- 30%-os sósav, Merck Suprapur, (Merck, Darmstadt, Németország)

- In, Au belső standard törzsoldat, 50 ppm-es (Merck egyetemes standardokból keverve), (Merck, Darmstadt, Németország)
- műanyag csipesz
- porcelán szike
- analitikai mérleg
- mikropipetták (finnpipetta)
- 50 cm³-es mérőlombik (savazott)
- műanyag edények (savazott)
- 0,22 µm pórusméretű fecskendőszűrő (Millipore, Millex)

5.2.1.1. Mikrohullámmal támogatott királyvizes extrakció

A királyvizes feltárás során az Anton Paar GmbH Multiwave típusú mikrohullámú minta-előkészítő berendezést használtam [142]. A multiwave készülék lehetővé teszi szerves ill. szervetlen anyagok nedveskémiai roncsolását kvarc- vagy teflonedényzet alkalmazásával, nagy hőmérsékleten és nyomáson.

A készülék fontosabb előnyei:

- pulzálásmentes mikrohullámú teljesítményvezérlés melynek következtében a bombák fűtése egyenletesebb, a kémiai reakciók jobban kézben tarthatóak, rövidebb feltárási idők szükségesek és a feltárás biztonságosabban elvégezhető
- nagy feltárási hőmérséklet
- hőmérsékletmérés és nyomásérzékelés minden edényben

A készülék előnyösen alkalmazható vizes és egyéb poláris anyagok felfűtésére. A készülékhez különböző típusú feltárásedények alkalmazhatók, melyek különböznek anyagukban, méretükben, hőmérséklettel és nyomással szembeni ellenálló képességükben. A feltárás során a HQ 50-es típusú edényt használtunk. Az edény kvarcból készült, 75 bar nyomást és 300°C hőmérsékletet tud elviselni. Amint a rendszer a 72 bar nyomást eléri a mikrohullámú energia leszabályozásra kerül, ha a nyomás 75 bar felé emelkedik a magnetron kikapcsol. A feltárásedények hőmérsékletét infravörös érzékelő méri.

A készülék paramétereit:

Gyártó:	Anton Paar GmbH., Graz
Mikrohullámú teljesítmény:	1000 W
Mikrohullámú üreg:	saválló acél TFM burkolattal 345*225*340 mm
Rotor forgási sebessége:	5 fordulat/perc
Hőmérséklet mérési tartomány:	20...300°C
Elszívó egység:	beépített, vezérelhető, négyfokozatú, nagyteljesítményű 0...100 m ³ /óra kapacitással

A feltárás megkezdése előtt a feltárodényeket 6 cm³ cc.HNO₃-val, a készülékben található tisztító program segítségével kitisztítottam, majd ioncserélt vízzel kiöblítettem. A feltárodények kiszáradása után behelyeztem a porcelán szikével felvágott lemerített tömegű mintákat, majd 2,5 cm³ ccHNO₃-at és 7,5 cm³ cc.HCl-at pipettáztam hozzá. A minták ezután a feltárodények berendezésbe kerültek és megtörtént a feltárásuk az alábbi program szerint. A feltárodény hatékonyságát NIST 1648-as bizonylatolt referencia anyaggal vizsgáltam, melynek az eredményei az 5. táblázatban láthatóak összefoglalva. Nem szabad elfeledkezni arról, hogy nem minden vegyület tárható fel tökéletesen királyvízben (pl. szilikátok, egyes oxidok), ezért néhány elemre 90%-nál kisebb visszanyerést sikerült csak elérnem. Összességében a feltárodény elfogadhatónak tekinthető, figyelembe véve, hogy a legtöbb mért elemre nézve a referencia értéktől való eltérés kisebb, mint 10 %-os volt. Az Ag, Co, Rb, és Sb esetében csak tájékoztató jellegű értékek voltak megadva és a Bi, Ga, Li, Mo, Pt, Sn, Sr, Te és Tl esetében egyáltalán nem voltak megadott koncentrációk. Viszont fő céljaim között szerepelt, hogy a Tanszéken korábban folyó vizsgálatokhoz kapcsolódva a platinafémeket is vizsgáljuk, ezen fémeket kloro-komplexek formájában lehet oldatba vinni, ezért választottam mégis a királyvízes feltárodényt. Abban az esetben, ha a platina meghatározását kihagytam volna a vizsgálatokból, a legjobb eredményt feltehetőleg HNO₃+H₂O₂+HF-os illetve HNO₃+HF+HClO₄-as feltárodénnal érhettem volna el. A másik oka a megadott értékektől való eltérésnek az lehet, hogy az előírt 100 mg referencia anyag helyett, csak 5 mg-ot tudtam bemérni, amiáltal a minta homogenitása teljes mértékben nem volt biztosítható.

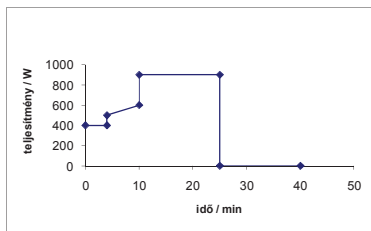
Elem	Bizonylatolt koncentráció*	Mért koncentráció	Visszanyerés(%)
Ag	(6)	6,1 ± 0,2	102
Cd	75 ± 7	72 ± 1	96
Co	(18)	17 ± 1	94
Cr	403 ± 12	352 ± 15	87
Cu	609 ± 27	566 ± 37	93
Fe	39100 ± 1100	36100 ± 900	92
Mn	786 ± 17	708 ± 16	90
Ni	82 ± 3	68 ± 3	83
Pb	6550 ± 80	6310 ± 270	96
Rb	(52)	45 ± 3	86
Sb	(45)	39 ± 1	86
U	5,5 ± 0,1	4,7 ± 0,18	85
V	127 ± 7	132 ± 4	104
Zn	4760 ± 140	4510 ± 90	95

5. táblázat: A NIST 1648 (városi por) bizonylatolt referencia anyagra mért és megadott koncentrációk (mg/kg-ban kifejezve), a visszanyerések százalékos feltüntetésével.

Három, egyenként 10 mérésből álló ismétlés eredményeiből.

***A zárójelben feltüntetett adatok nem bizonylatolt értékek**

A feltáró program:



5. ábra: A feltárás teljesítmény-idő grafikonja

Az 5. ábrán látható feltáró program során a minták átlagosan kb. 210°C-ra melegedtek fel, a feltáróedényben a nyomás elérte a maximális megengedhető nyomásértéket (72 bar), ezért a készülék a fűtési teljesítményt a program teljes lefutása előtt korlátozta.

A feltárás után a kapott oldatokat ioncserélt vízzel 50 cm³-es mérőlombikokba mostam át és jelig töltöttem. A mérés előtt az oldatokat 0,22 µm pórusátmérőjű fecskendőszűrőn átszűrtem, majd 10 cm³-t műanyag edényekbe pipettáztam és 10 µl In, Au belső standard oldatot (50 µg/L) pipettáztam hozzá. Minden egyes feltárási körben egy vak mintát is feltártam.

5.2.1.2. Vizes kioldás ultrahangos fürdő segítségével

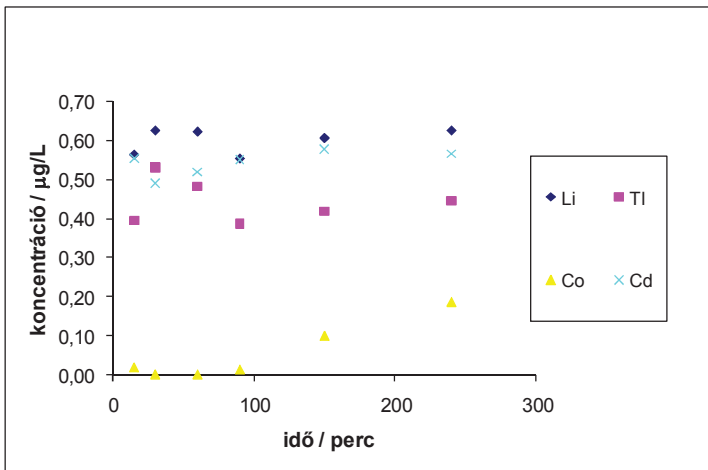
A biológiai rendszerekbe sokkal gyorsabban szívódhatnak fel a vízoldható anyagok, ezért tartottam fontosnak egy ilyen jellegű méréssorozat elvégzését, amely során következtetni tudtam arra, hogy bizonyos elemek mekkora hányada fordul elő a légköri aeroszolban vízoldható vegyületek formájában.

A kioldásos vizsgálat elvégzése előtt szükség volt a kioldás kinetikai vizsgálatára, hogy a legtöbb vizsgált elemre optimális kioldást tudjak elérni (6-10. ábra). Elég időt kellett hagyni a vegyületek kioldódására, de figyelembe kellett venni, hogy egyes elemeknél idővel a hidrolízis következtében csökken az oldatbeli koncentrációjuk.

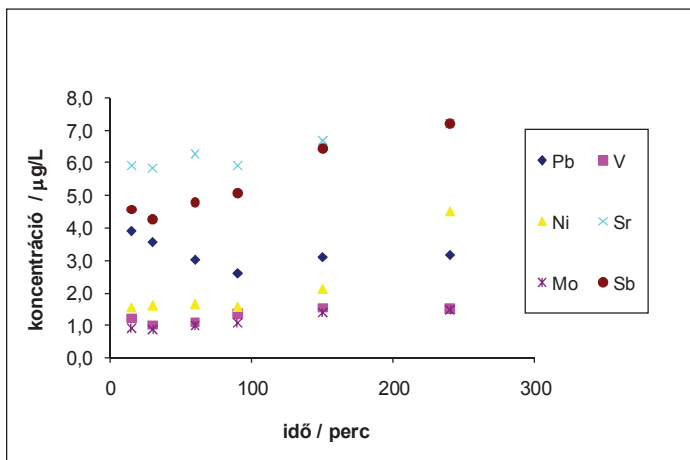
A kioldásokat szobahőmérsékleten ultrahangos fürdőben végeztem. A porcelánszikkével feldarabolt, lemért tömegű mintákat zárható műanyag edényekbe helyeztem és 50 cm³ ioncserélt vizet mértem rájuk. Az egyes mintákat különböző ideig rázattam az ultrahangos fürdőben. A kioldás után a mintákból 10-10 cm³-t 0,22 µm pórusméretű szűrőn átszűrtem és műanyag edényekbe mértem. A műanyag edényekbe belepipettáztam még 100 µl cc.HNO₃-at és 10 µl In, Au belső standard oldatot (50 µg/L).

A mintákat a mérés elvégzéséig hűtőben tároltam.

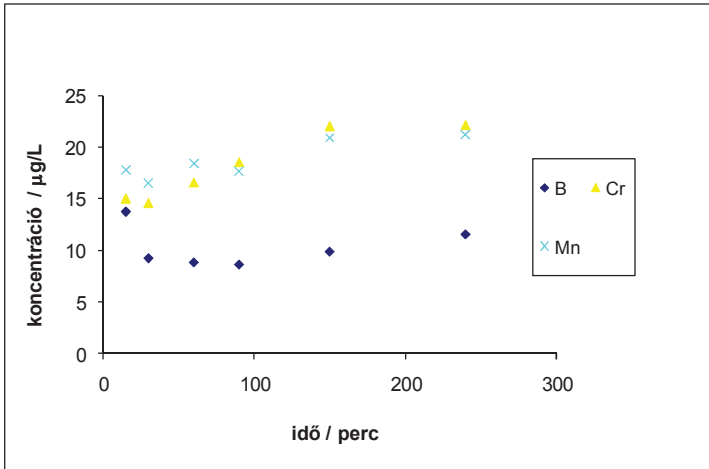
Az alkalmazott extrakciós idők 15, 30, 60, 90, 150 és 240 perc voltak.



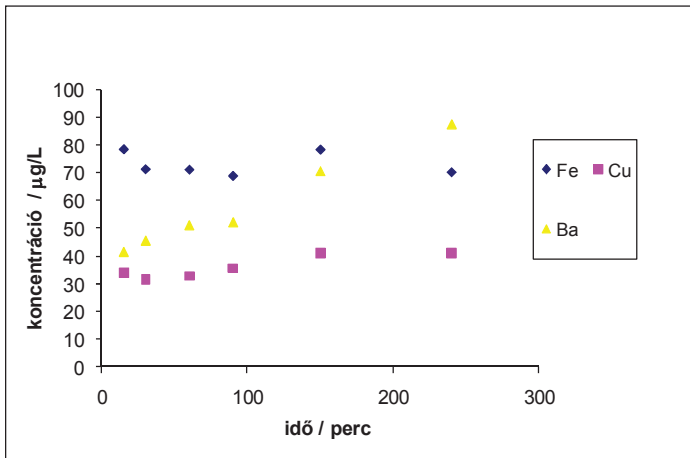
6. ábra: Kioldási görbék I.



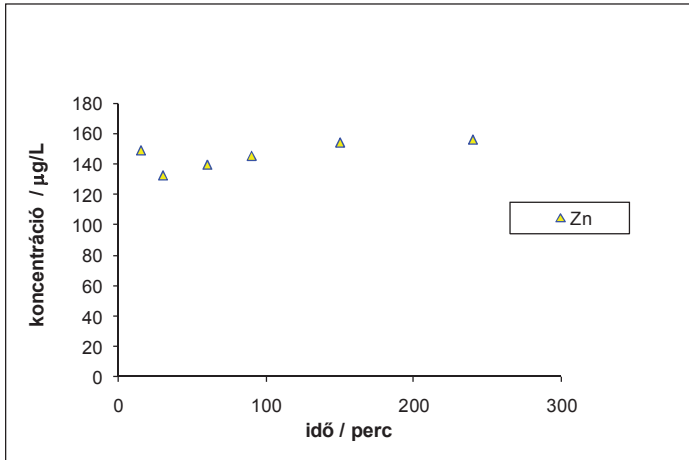
7. ábra: Kioldási görbék II.



8. ábra: Kioldási görbék III.



9. ábra: Kioldási görbék IV.



10. ábra: Kioldási görbe V.

A kioldási görbék vizsgálata után arra a megállapításra jutottam, hogy a 150 perces extrakciós idő a legmegfelelőbb a vizsgálatok szempontjából.

5.2.2. Előkészítés a szénformák meghatározásához

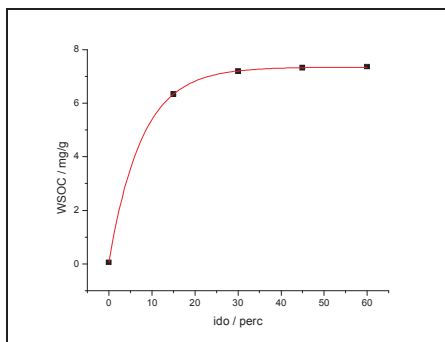
A teljes szerves széntartalom vizsgálata:

A szilárd mintákból történő szénanalízishez a mintákból megfelelő méretű darabokat vágtam ki, majd lemértem a tömegüket. A teljes széntartalom (TC) meghatározásához 0,5 cm x 2 cm-es darabokat használtam fel. A teljes szerves széntartalom a mintákban jóval kisebb volt, ezért ennek a vizsgálatához ¼ szűrőre volt szükség.

A vízoldható szerves széntartalom meghatározása:

A mérések előtt a kioldódás kinetikai vizsgálatát végeztem el (11. ábra), a teljes széntartalom alapján legszennyezettebbnek tartott mintán. A kioldást ultrahangfürdőben végeztem. A leírt tömegű és kis darabokra vágott mintákat üveg főzőpoharakba raktam, mindegyikre 20 cm³ ioncserélt vizet pipettáztam, majd a párolgást elkerülendő a poharak tetejét óraüveggel fedtem le. Az így előkészített mintákat 15, 30, 45 és 60 percre ultrahangos fürdőbe helyeztem. A rázatás után a mintákat 0,22 µm pórusméretű szűrőn átszűrtem. Az

elemzéshez Analytik Jena 2100s típusú nitrogén/szén analizátort használtam. A kioldási vizsgálatokat követően a 45 perces extrakció mellett döntöttem.



11. ábra: A szerves széntartalom kioldódásának kinetikai vizsgálata

5.2.3. Előkészítés a kromatográfias vizsgálatok elvégzéséhez

A poliaromás szénhidrogének és az olajszerű extrahálható szénhidrogének (EPH) meghatározásához az Észak-Magyarországi Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség Laboratóriumában használt egyik előkészítési eljárást alkalmaztam a mintákon. A lemért tömegű mintadarabokat még kisebb darabokra vágtam, majd 25 cm³-es dugóval ellátott üvegedényekbe helyeztem. A mintákhoz hozzáadtam 10 µL 200 µg/µL koncentrációjú 1-Cl-oktadekán kísérő std-et az EPH-k meghatározásához és 10 µL 20 ng/µL koncentrációjú deuterált PAH-standard oldatot. A mintákat ultrahangos fürdőn 2 x 30 percig rázattam, először 14, majd 10 mL pentán hozzáadása után. A két kirázás után a kivonatokat egyesítettem, majd nitrogéngáz segítségével a mintákat közel szárazra pároltam és újraoldottam 500 µL n-hexánban. A poliaromás szénhidrogéneket IST ISOLUTE PAH HC szilárd fázisú extrakciós oszlopon választottam el. A minta oszlopra juttatását megelőzően 8 ml hexánnal kondicionáltam az oszlopot. A minta felvitele után az alifás vegyületeket 2 x 1,5 mL pentán segítségével mostam le az oszlopról köztük az EPH-kal. A poliaromás szénhidrogéneket 3,4 % izopropil-alkoholt tartalmazó n-hexánnal eluáltam. Mind a pentános (EPH-t tartalmazó), mind a hexános (PAH-t tartalmazó) oldatokat nitrogéngázzal betöményíttem 1 mL-re. A PAH-

okat tartalmazó mintarészlethez 10 μL 20 ng/ μL koncentrációjú 4,4'-difluoro-bifenil belső standard oldatot, az EPH-t tartalmazó mintákhoz pedig 10 μL 10 ng/ μL koncentrációjú n-oktanol belső standard oldatot adtam. Az analízist ezekből az oldatokból végeztem el. Az alkalmazott előkészítési eljárás miatt a kis molekulatömegű PAH-ok egy része (naftalin, 1-metil-naftalin, 2-metil-naftalin, acenaftilén, acenaftén, fluorén) a pentános részlettel eluálódott és nem volt elvégezhető a mennyiségi elemzésük.

5.2.4. Vizeletminták előkészítése platinakoncentráció meghatározására

Az alkalmazott mintaelőkészítési módszer a Caroli és munkatársai [136] által publikált módszer átalakított változatának felel meg. A mintákat kiolvasztás után homogenizáltam. A szerves mátrix elroncsolása érdekében a mintából 5 mL-t polipropilén csőbe mértem, majd 2 mL 30%-os H_2O_2 (Suprapur grade, Merck, Darmstadt, Németország) és 1 mL 65 %-os HNO_3 (Suprapur grade, Merck, Darmstadt, Németország) került hozzáadásra. A salétromsavat hozzáadás előtt forráspont alatti desztillációval tisztítottam. A savazott mintákat 75°C -on tartottam 16 órán keresztül, míg végül tiszta oldatot kaptam. A feltárt minták 1 mL-éhez 10 μL 50mg/L koncentrációjú, Au belső standard oldat és 8,99 mL nagy tisztaságú víz (vezetőképesség: 16,8 M Ωcm , PURITE still plus) került hozzáadásra. Három vak készült a fent leírt mintaelőkészítési eljárás felhasználásával. A kalibrációs oldatok 1000 mg/L-es Pt egy elemes standardból (Merck, Darmstadt, Németország) naponta frissen készültek. A kreatinin meghatározására a klinikai laboratóriumokban került sor, az ott rendszeresített validált módszer alkalmazásával.

5.3. Mérési módszerek

5.3.1. Nyomelemek meghatározása ICP-MS készülékkel

5.3.1.1. Nyomelemek aeroszolmintákból történő meghatározása

A mérések elvégzéséhez a Thermo Finnigan cég ELEMENT2 típusú nagyfelbontású ICP-MS berendezését használtuk. A készüléket sokelemes analízishez tervezték, a tömegtartománya 5 – 260 Daltonig terjed. A készülék három különböző tömegfelbontással ($m/\Delta m$) képes dolgozni, ezek értéke >300 (LR), >4000 (MR), >10000 (HR). A kimutatási határok a $\mu\text{g/L}$ és ng/L tartományba esnek. A tömegspektrométer működéséhez szükséges vákuumot (amely az ionok szabad mozgását biztosítja) öt lépcsős vákuumszivattyú-rendszer állítja elő, amely a nyomást 10^{-7} mbar nyomásra csökkenti. A pumpák vízűtés mellett dolgoznak. A készülékben lévő nyomást Pirani- és Penning-típusú nyomásmérők mérik.

Analizátor egységek: a felépítése alapján fordított Nier-Johnson-elrendezésű analizátor (első a mágneses, második az elektrosztatikus szektor)

- mágneses szektortér analizátor:

- a különböző m/z -ű ionok mágneses térben különböző sugarú körpályára állnak. A mágneses tér erősségét változtatva csak adott ionok juthatnak át az analizátoron.

- elektrosztatikus szektortér analizátor:

- az analizátorba belépő ionokat energiájuk szerint szeparálja és fókuszálja. Az elektromos tér elhajlítja az ionok pályáját és fókuszálja az ionokat az energiájuk ($1/2 m \cdot v^2$) szerint. Ezután két kvadrupol helyesbíti a fókuszálást és irányítja az ionnyalábot a kilépő réshez.

A két analizátor együttesen fókuszálja az ionokat belépési szögük (első fókuszálás) és energiájuk (második fókuszálás) szerint is, az ilyen felépítésű tömegspektrométereket kettős fókuszálásúnak nevezzük.

- iondetektor:

- a fent említett kilépő rés után egy tereelő lemez az ionnyalábot a konvertáló dinódára irányítja, amelynek a felületéről másodlagos elektronok lépnek ki, melyeket a másodlagos elektronszorzó (Secondary Electron Multiplier,

SEM) magához vonzza és felerősíti a jelüket. A kapott jelet a jelfeldolgozó egységbe továbbítja.

- az ionokat tömeg/töltés szerint detektáljuk (m/z)

A feltárt mintákat Thermo Finnigan Element2 típusú ICP-MS – sel analizáltam. A működési paramétereket a 6. táblázat tartalmazza.

Plazmateljesítmény		1180 W
Külső gáz (Ar)		1,00 L/min
Közbülső gáz (Ar)		16,0 L/min
Aeroszol-vivőgáz (Ar)		0,83 L/min
Mintabeadógalás		0,30 mL/min
Porlasztó típusa		Meinhard
Ködkamra		double pass
Sampler kónusz		Ni, 1,0 mm átmérőjű furat
Skimmer kónusz		Ni, 0,7 mm átmérőjű furat
Analitikai izotópok	R =300	${}^7\text{Li}$, ${}^{85}\text{Rb}$, ${}^{88}\text{Sr}$, ${}^{120}\text{Sn}$, ${}^{121}\text{Sb}$, ${}^{125}\text{Te}$, ${}^{203}\text{Tl}$, ${}^{208}\text{Pb}$, ${}^{209}\text{Bi}$, ${}^{238}\text{U}$
	R = 4000	${}^{51}\text{V}$, ${}^{52}\text{Cr}$, ${}^{55}\text{Mn}$, ${}^{57}\text{Fe}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{60}\text{Ni}$, ${}^{65}\text{Cu}$, ${}^{66}\text{Zn}$, ${}^{69}\text{Ga}$, ${}^{95}\text{Mo}$, ${}^{107}\text{Ag}$, ${}^{112}\text{Cd}$, ${}^{195}\text{Pt}$
Belső standardok	R =300	${}^{197}\text{Au}$
	R = 4000	${}^{115}\text{In}$
Adatgyűjtési mód		peak jumping
Integrálási idő		0,1 s
Ismétlések száma		15

6. táblázat: Az ICP-tömegspektrométer működési paraméterei.

A vizsgálatok során használt kalibráló oldatsorozat elkészítése:

Merck, ICP Multi Element Standard Solution VI típusú standardból az elemekre nézve 10, 20 és 50 µg/L-es oldatokat készítettem (kivételem As, B, Be, Fe, Se, Zn amelyekre nézve a standard sor 100, 200 és 500 µg/L-es volt).

A Pt, Pd, Rh, Sn és Sb esetében külön standard sort kellett készítenem az eredeti standardoldatok eltérő mátrixa miatt (a multielemes standardban található Ag a Pt, Pd, Rh, Sn és Sb standardokban található sósav miatt kicsapódott volna).

Pt-ra, Pd-ra és Rh-ra nézve a standard oldatok 0,1; 0,5 és 1 µg/L koncentrációjúak voltak, míg az Sn-ra és Sb-ra nézve 5, 25 és 50 µg/L koncentrációjúak.

A kalibráló vakból és a standard sor elemeiből 10-10 cm³-t készítettem, amelyek a mintákhoz hasonlóan tartalmaztak 100 µL cc.HNO₃-at és 10 µL In, Au belső standard oldatot (50 µg/L).

A vizsgált elemek túlnyomó részénél a mennyiségi kiértékelést az indium belső standarddel végeztem, kivéve a platinát, ahol az arany volt a belső standard [143].

A mintákból végül az alábbi elemek meghatározását tudtam elvégezni:

- V, Cd, Zn, Cu, Ni, Sb, Sn, Cr, Pt, Pb, Te, Tl, U, Mn, Fe, Co, Ga, Rb, Sr, Mo, Ag, Bi, Li

A ródiumot és palládiumot közepes felbontáson sem tudtam spektrális zavarástól mentesen meghatározni, nagy felbontás használata esetében a készülék érzékenysége pedig már túl alacsony volt ezen fémek koncentrációjának meghatározásához. Az alumíniumot azért hagytam ki a mérendő elemek közül, mert izzítás során a szűrőket alumíniumfóliában tartottam és az esetleges elszennyeződés meghamisíthatta volna az elemzést. A bárium esetében a meghatározástól a nagy vakértékek miatt kellett eltekintennem, mivel a kvarcszálás szűrők gyártása során töltőanyagként bárium-vegyületeket is használnak. Az arzén és szelén esetében szintén a nagy vakértékek miatt nem tudtam elvégezni a meghatározást. A bór meghatározását az első éves vizsgálatok után elvettem, mert minden alkalommal a kimutatási határ alatti koncentrációval lehetett jellemezni ezt a nyomelemet. Az argentin aeroszol minták esetében a Sr meghatározását nem tudtuk elvégezni, mert a mintavétel során használt üvegszálás szűrőben a Sr-ra nagy vakértékeket mértem. A 7. táblázatban összefoglalom a kimutatási és meghatározási határokat különböző szűrők és feltárások esetében. A kimutatási és meghatározási határokat 3σ illetve 10σ módszerrel számítottam ki. A vakminta jeléhez képest mért alacsony szórás értékek miatt a kimutatási és meghatározási határ értékei egyes elemeknél nagyon közel esnek egymáshoz.

5.3.1.2. Platinafémek vizeletből történő meghatározása és minőségbiztosítás

A pg/l - ng/l koncentrációtartományban történő elemanalízis csak induktív csatolású plazma-tömegspektrométerrel (ICP-MS) valósítható meg, de az argonplazmában képződő molekulaionok miatt a spektrális zavarásokat tisztázni kellett. Megállapítottam, hogy a Pd⁻ és a Rh⁺-ionok mérése még a nagyfelbontású rendszerrel sem valósítható meg zavarásmentesen a Cd⁺, ArCu⁺ és ArZn⁺ ill. ArCu⁺, SrO⁺, SrOH⁺, YN⁺ molekulaionok képződése miatt. A vizeletből történő Pt-meghatározás során használt működési paraméterek megegyeznek az aeroszol-vizsgálatnál ismertetett, a 6. táblázatban feltüntetett értékekkel. Mivel a Pt vizeletből történő meghatározásához nem állt rendelkezésre hitelesített referencia minta, ezért csak a standard addíciós módszerrel kapott visszanyerés-adatok alapján lehetett a mérés jóságát ellenőrizni. Erre a célra ismert mennyiségű Pt-t adtam egy kevert vizeletmintához. A hozzáadott mennyiségek 10, 20 és 30 ng/L Pt koncentrációnak feleltek meg. A visszanyerések 89, 92 és 94%-nak adódtak.

nyomelem	királyvizes feltárás				vizes extrakció	
	QM-A kvarcszálás szűrő		GB100R üvegszálás szűrő		QM-A kvarcszálás szűrő	
	kimutatási határ	meghatározási határ	kimutatási határ	meghatározási határ	kimutatási határ	meghatározási határ
Li	0,04	0,05	1,6	2,0	0,02	0,02
Be	0,01	0,01	0,03	0,034	0,008	0,01
Rb	0,03	0,04	0,34	0,40	0,001	0,002
Sr	0,14	0,18	24	29	0,03	0,03
Sn	0,03	0,035	0,13	0,15	0,006	0,008
Sb	0,03	0,04	0,05	0,05	0,03	0,04
Te	0,001	0,001	0,01	0,012	0,0003	0,0003
Tl	0,001	0,002	0,003	0,004	0,001	0,0014
Pb	0,06	0,08	0,003	0,003	0,0002	0,0002
Bi	0,002	0,003	0,010	0,013	0,001	0,001
U	0,0001	0,0001	0,06	0,062	0,00002	0,00003
Ag	0,09	0,11	0,003	0,00	0,002	0,002
Cd	0,002	0,002	0,004	0,006	0,0001	0,0002
Pt	0,0001	0,0001	0,003	0,004	0,0001	0,0001
V	0,006	0,008	0,08	0,1	0,0004	0,0006
Cr	0,36	0,45	0,06	0,07	0,08	0,11
Mn	0,08	0,11	0,7	0,84	0,005	0,006
Fe	2,8	3,5	14	16	0,02	0,02
Co	0,007	0,01	0,010	0,012	0,002	0,003
Ni	0,2	0,27	0,10	0,11	0,003	0,004
Cu	0,4	0,52	0,05	0,055	0,005	0,006
Zn	2,2	2,7	1,7	2,0	0,4	0,5
Ga	0,007	0,01	0,03	0,03	0,001	0,0007
Mo	0,04	0,05	0,03	0,04	0,02	0,02
Rh	0,0003	0,0004	0,004	0,006	0,0001	0,0002
Pd	0,08	0,10	0,10	0,14	0,001	0,002
As	28	35	18	24	0,07	0,1
Se	99	124	35	40	0,3	0,4

7. táblázat: A vizsgált nyomelemek kimutatási és meghatározási határai különböző feltárások és szűrők esetében ng/m³-ben megadva.

Mérések során felhasznált vegyszerek:

- Linde 5.0 tisztaságú argon
- Pt, Pd, Rh 0,1 mg/L-es kombinált standard, sósavas oldatban (Merck egyelemes standardokból keverve)
- Merck, ICP Multi Element Standard Solution VI CertiPUR, 1 mol/l-es salétromsavas oldatban, (Merck, Darmstadt, Németország)
- Sb és Sn egyelemes standard 1000 mg/l, 5 mol/l-es sósavas oldatban

5.3.2. Szénformák meghatározása

A szénformák meghatározását Analytik Jena, Multi N/C 2100s (Németország) típusú nitrogén/szén analizátorral végeztem. A mérés elve mind a szilárd-, mind a folyadék beviteli módszer esetén hasonló. A mintából keletkező szén-dioxid infravörös elnyelésének mérése alapján adja meg a készülék a koncentráció adatokat.

Szilárd minták vizsgálata esetében mivel az adott készülék változtatható fűtési programmal nem rendelkezik és csak egy rögzített hőmérsékleten dolgozik, nincs mód a teljes szerves széntartalom (TOC) és teljes szervesetlen széntartalom (TIC) egymás melletti közvetlen meghatározására csak a kettő összegét, a teljes széntartalmat (TC) lehet meghatározni, (TOC+TIC=TC). A szilárd mintás mérésekre 400 mL/perc-es oxigénáram mellett, 950°C hőmérsékleten került sor. A minta szervesetlen széntartalmának mérésére külön egység csatlakoztatható a készülékhez. Az ebbe az egységbe helyezett mintára 20%-os foszforsavat lehet adagolni, miközben a mintát kevertetjük és a hőmérsékletét körülbelül 60°C-on tartjuk. A mintákban található szervesetlen szénformák (karbonát, hidrogénkarbonát) a sav hatására bomlanak, a keletkező szén-dioxidot oxigén árammal a készülékbe vezetve mérhető a szervesetlen széntartalom.

Folyadékállapotú minták mérése esetében a készüléken két cella található, az egyikben csak foszforsav-adagolás lehetséges szobahőmérsékleten, itt valósul meg a teljes szervesetlen széntartalom meghatározása, míg a másik reakciócellában, ami egy katalizátorral töltött magas hőmérsékleten tartott kvarcső, folyik a teljes széntartalom meghatározása. A szoftver a két mérés eredményének különbségéből számolja a teljes szerves széntartalmat. A vizoldható szerves széntartalom (WSOC) meghatározása során a reakciócella 850°C hőmérsékleten

üzemelt, 160 mL/perc-es oxigénáram mellett, a bemért mintamennyiség mindkét cella esetében 500 µL volt.

A készülék kalibrálását nátrium-hidrogénftaláttal ill. nátrium-karbonáttal végeztem. Szilárd mintabevitel esetében a kalibrálást nagyobb koncentrációk esetében szilárd beméréssel végeztem, míg kisebb koncentráció-tartományban ismert koncentrációjú oldatokból végeztem, olyan módon, hogy az oldatokból előzetesen kiizzított kvarcszűrő lapkákra cseppentettem és ezeket juttattam a készülékbe. A külső szervesetlen széntartalom meghatározására szolgáló egység és a folyadékbeviteli módszer esetében a kalibrálást ismert koncentrációjú oldatokkal végeztem. A készülék kimutatási határértéke mintabeviteli módszertől függetlenül kb. 50 mg/L-nek adódott. A készülék kalibrációjának jószágát szintetikus szén kalibráló standarddal (LECO, Part No. 502-029) ellenőriztem. A visszanyerés 99±1 %-os volt, ami kitűnőnek nevezhető. Minden mintát három párhuzamossal mértem, ezek átlagának relatív bizonytalansága minden esetben kisebb, volt mint 3%.

5.3.3. Az extrahálható szénhidrogén-tartalom és policiklusos aromás szénhidrogén-koncentrációk meghatározása során használt gázkromatográfias rendszerek

Az extrahálható alifás szénhidrogén tartalom meghatározása az MSZ 21470-94:2001 szabvány alapján történt.

A használt készülék adatai, mérési körülmények:

Készülék: HP 5890 típusú gázkromatográf, lángionizációs detektorral felszerelve

Vivőgáz: He

Áramlási sebesség: 1,5 mL/perc

Oszlop típusa: Rtx-1MS

Oszlop hossza: 15 m

Oszlop belső átmérője: 0,32 mm

Filmvastagsága: 0,25 µm

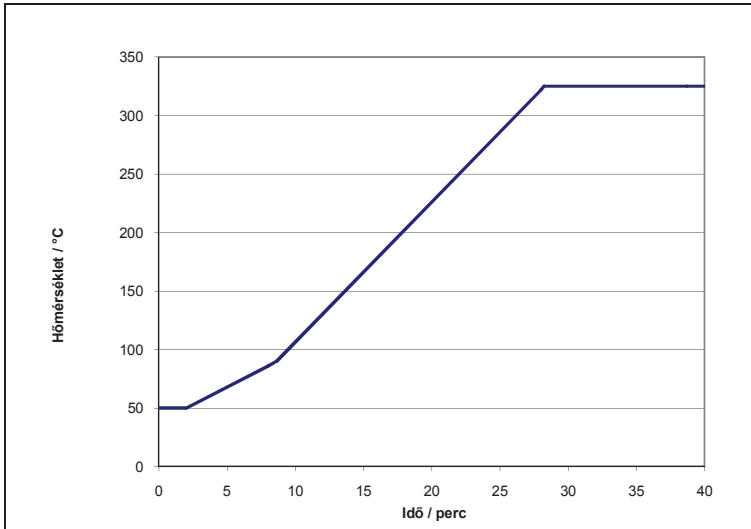
Injektált térfogat: 1 µL, split injektálás (split arány: 1:65)

Injektor hőmérséklete: 260 °C

Oszloptér maximális hőmérséklete: 350 °C

Detektor hőmérséklet: 340 °C

A 12. ábrán látható az alkalmazott hőmérsékletprogram:



12. ábra: Az EPH-tartalom meghatározása során használt hőmérséklet program

A policiklusos aromás szénhidrogén-tartalom meghatározása az MSZ 21470-84:2002 szabvány alapján történt.

A használt készülék adatai, mérési körülmények:

Készülék: Agilent 6890 típusú gázkromatográf, Agilent 5973 típusú tömegszelektív detektorral felszerelve

Vivőgáz: He

Áramlási sebesség: 1,5 mL/perc

Oszlop típusa: Agilent 122-5562, DB-5ms

Oszlop hossza: 60 m

Oszlop belső átmérője: 0,25 mm

Filmvastagsága: 0,25 μ m

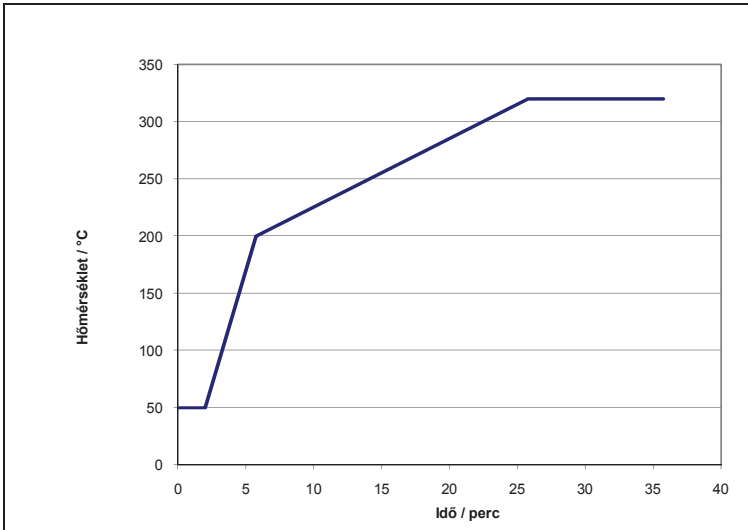
Injektált térfogat: 1 μ L, nyomáspulzusos splitless injektálás

Injektor hőmérséklete: 260 °C

Oszloptér maximális hőmérséklete: 350 °C

Ionforrás hőmérséklete: 230 °C, kvadrupól hőmérséklete: 150 °C

A 13. ábrán látható az alkalmazott hőmérsékletprogram:



13. ábra: A PAH-ok meghatározása során használt hőmérséklet program

Az alkalmazott módszer 19 PAH meghatározására alkalmas, azonban a mintavétel során alkalmazott nagy áramlási sebesség és az alkalmazott nem validált minta-előkészítési eljárás miatt csak 13 PAH esetében volt mód kvantitatív kiértékelésre. A mennyiségi kiértékelés a fenantrén, antracén, fluorantén, pirén, benzo(a)antracén, krizén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(e)pirén, benzo(a)pirén, indeno(1,2,3-cd)pirén, dibenzo(a,h)antracén és benzo(g,h,i)perilén esetében volt megoldható. Ezen PAH-ok esetében a visszanyerések 85-107% között változtak, a mintákhoz ismert mennyiségben hozzáadott deuterált PAH-standardekre kapott koncentráció adatok alapján. A kiértékelés során a visszanyeréseket számításba vettem a koncentrációk megadásánál.

6. Eredmények és értelmezésük

6.1. A meteorológiai paraméterek és gázszennyezők

koncentrációjának alakulása a hároméves mintavételi időszak alatt

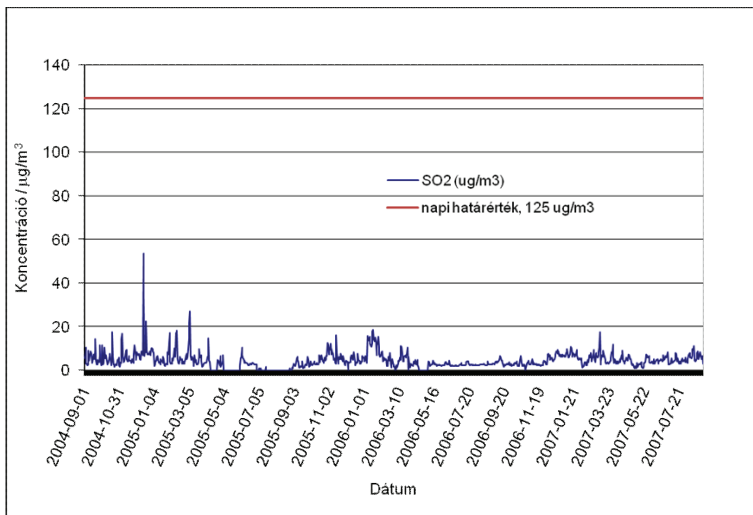
A Széna téren található monitoring állomáson a PM10-es porterhelés mellett a meteorológiai paramétereket és gázszennyezők koncentrációinak változását is nyomon követik. A mért paraméterek a következők voltak: szélesebesség, páratartalom, hőmérséklet és napsugárzás. A mintavételi alkalmak során a szélesebesség napi átlagértéke 2,8 és 8,3 km/h között változott, a páratartalom 43,1 és 89,3 % között ingadozott. A hőmérséklet széles tartományon belül -8,3 és 27,0 °C között változott, a leghidegebb 2006 januárjában, míg a legmelegebb 2006 júliusában volt. A napsugárzás napi átlag mennyisége is tág határok között ingadozott, a legkisebb érték 2004 decemberében volt 24,0 W/m² értékkel, míg a legmagasabb mért adat 2005 májusában 220,4 W/m² -nek adódott. Az állomáson a szerves gázszennyezők közül az alábbiak mérését végzik: SO₂, NO, NO₂, NO_x, CO, O₃ valamint szerves szennyezők közül a benzol, toluol, etil-benzol és a xilolokat. A felsorolt vegyületek közül napi vagy éves egészségügyi határértékkel rendelkeznek (a 14/2001. (V.9.) KöM-EüM-FVM együttes rendelet alapján) az alábbiak: SO₂, NO₂, NO_x, CO, O₃ és a benzol (8.táblázat).

gázszennyező	napi határérték / µg/m ³	éves határérték / µg/m ³
SO ₂	125	50
NO ₂	85	40
NO _x	150	70
CO	5000	3000
benzol	10	5
O ₃	120*	-

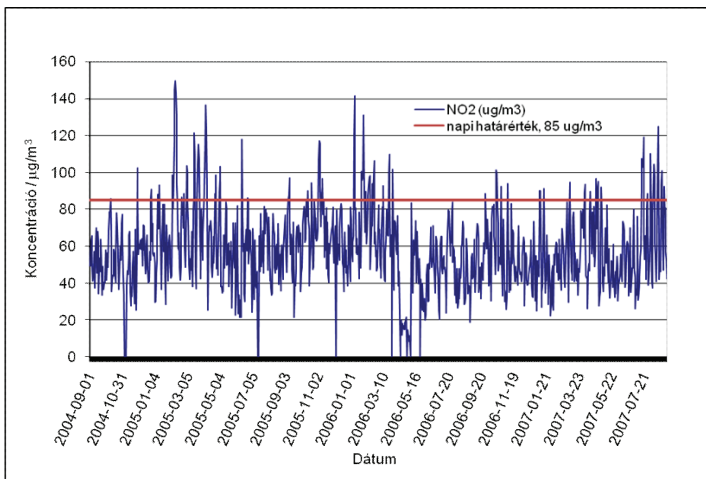
8. táblázat: Kiemelt jelentőségű légszennyező anyagok egészségügyi határértékei

* az ozon esetében napi határérték helyett 8 órás mozgóátlagokra adják meg a határértéket

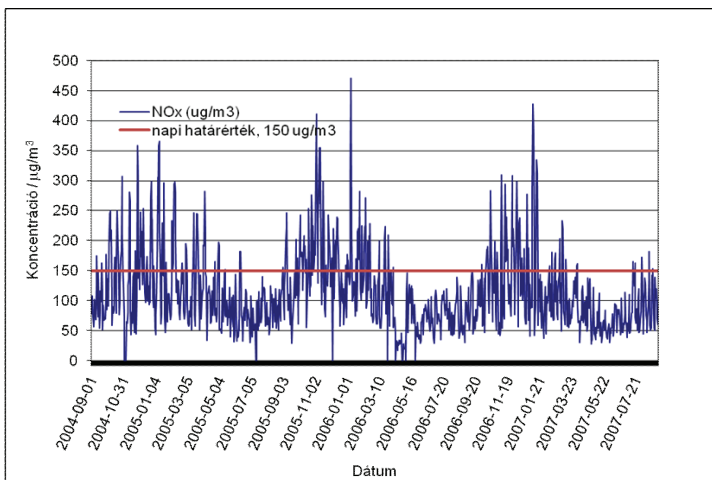
A mintavételi alkalmak során a felsoroltak közül csak két paraméter esetében történt határérték-túllépés. A nitrogén-dioxid koncentrációja a napi határértéket 2006 januárjában haladta meg, míg az éves határértéket mind a három mintavételi évben túllépte. Az NO_x koncentrációja a napi határértéket öt alkalommal haladta meg (2004. december, 2005. január és október, 2006. január és november). A NO_2 -hoz hasonlóan az NO_x koncentrációja is mind a három évben meghaladta az éves egészségügyi határértéket. A gázszennyezők koncentrációjában a szezonális változások jól követhetőek (14-18. ábra).



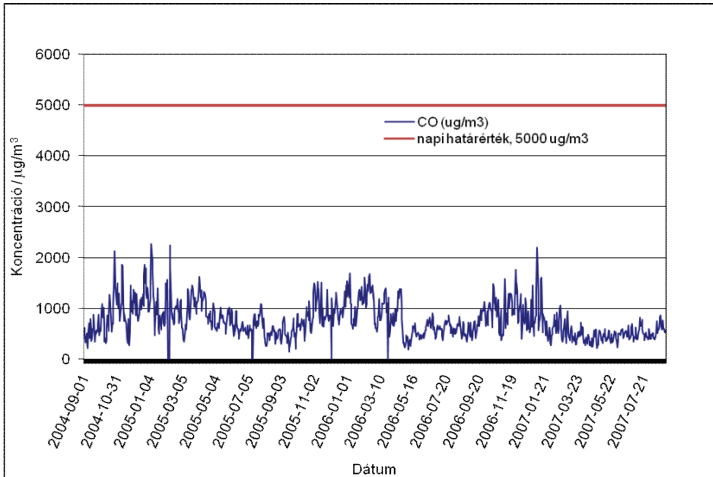
14. ábra: A kén-dioxid koncentrációjának változása a mintavételi időszak alatt



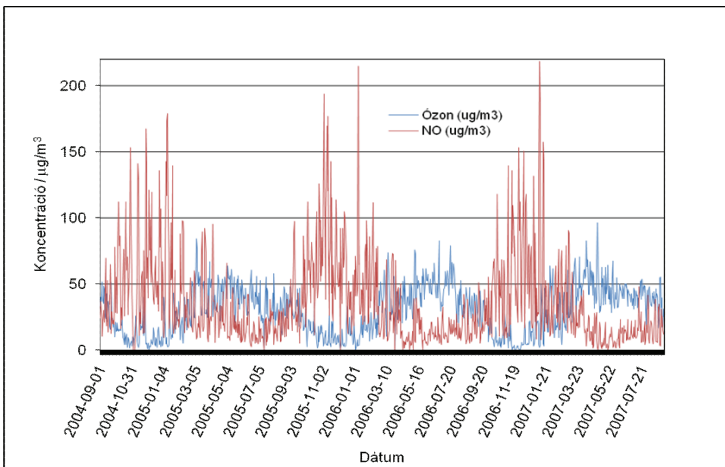
15. ábra: A nitrogén-dioxid koncentrációjának változása a mintavételi időszak alatt



16. ábra: Az NOx koncentrációjának változása a mintavételi időszak alatt



17. ábra: A szén-monoxid koncentrációjának változása a mintavételi időszak alatt



18. ábra: Az ózon és nitrogén-monoxid koncentrációjának változása a mintavételi időszak alatt

Az ábrák alapján jól látható, hogy a fűtési szezonban a CO koncentrációja jelentősen emelkedik, nem túllépve az egészségügyi határértéket és jól megfigyelhető a NO és az ózon között fellépő negatív korreláció is, amely a légkörben lejátszódó fotokémiai és oxidációs folyamatokra vezethető vissza.

6.2. A PM10-es porterhelés alakulása a mintavételi időszak alatt

Az országos levegőminőségi mérőhálózat Széna téren található megfigyelő-állomása a PM10-es aeroszol frakció porterhelését folyamatosan méri. Az általam végzett négy napos porterhelés méréseket összevetve az állomáson mért, a mintavétel időszakára vonatkozó adatokkal csak néhány esetben tapasztaltam jelentős eltérést (9. táblázat).

Mivel az általam végzett aeroszol vizsgálat elsősorban a hosszú távú tendenciákkal foglalkozik, így havonta csak öt napot fordíthattam mintavételre. Az állomáson mért éves illetve hároméves átlag értékeket a saját adataimmal összehasonlítva megállapítható, hogy bár az értékek között található eltérés, de az általam végzett mintavétel alapján is lehetőség nyílik a porterhelés megfelelő jellemzésére (10. táblázat).

mintavétel időpontja	PM10-koncentráció $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	mért	megfigyelőállomás
04. 09	41,52	41,29
04. 10	42,72	40,74
04. 11	21,23	22,27
04. 12	30,21	29,46
05. 01	36,10	40,44
05. 02	30,00	28,27
05. 03	34,63	33,02
05. 04	27,44	25,60
05. 05	28,21	25,47
05. 06	29,14	29,83
05. 07	18,09	18,85
05. 08	19,39	20,56
05. 09	19,87	21,11
05. 10	23,62	23,76
05. 11	16,24	16,46
05. 12	12,77	12,76
06. 01	50,04	51,40
06. 02	29,26	26,65
06. 03	27,96	27,97
06. 04	35,33	38,26
06. 05	29,40	32,71
06. 06	32,80	33,90
06. 07	34,60	35,91
06. 08	14,20	13,35
06. 09	49,00	49,54
06. 10	25,00	17,22
06. 11	38,20	39,44
06. 12	24,00	22,92
07. 01	19,00	21,22
07. 02	19,00	21,99
07. 03	17,80	18,44
07. 04	21,20	22,42
07. 05	24,40	15,32
07. 06	21,80	23,65
07. 07	35,80	21,96
07. 08	19,20	27,09
átlag	27,75	27,53

9. táblázat: Az általam mért és a megfigyelőállomás PM10-es adatainak összehasonlítása

mintavétel	PM10-koncentráció $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	mért adatok	megfigyelőállomás
átlagos porterhelés 2004-2007	27,75	30,07
átlagos porterhelés 2004-2005	29,89	34,92
átlagos porterhelés 2005-2006	27,17	29,59
átlagos porterhelés 2006-2007	26,20	25,69

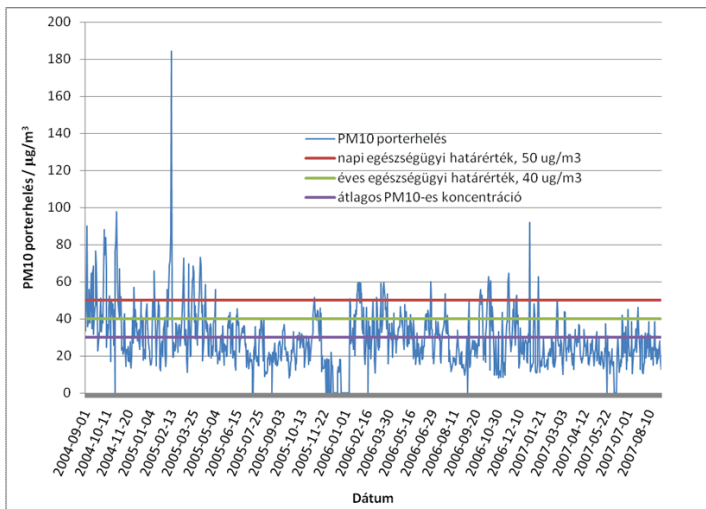
10. táblázat: az általam mért és a megfigyelőállomás éves átlagos PM10-es adatainak összehasonlítása

A monitoring hálózat adatai alapján a mintavételi időszak alatt a napi egészségügyi határértéket, amelyet a 14/2001. (V.9.) KöM-EüM-FVM együttes rendelet szabályoz és melynek értéke $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a PM10-es porkoncentráció 83 alkalommal haladta meg. A határérték túllépések eloszlása mintavételi évenként a következő volt:

2004. szeptember 1 – 2005. augusztus 31 között 50 alkalommal,

2005. szeptember 1 – 2006. augusztus 31 között 20 alkalommal,

2006. szeptember 1 – 2007. augusztus 31 között 13 alkalommal haladta meg a napi PM10-es porkoncentráció a határértéket. A jelenleg érvényben lévő szabályozás alapján a határérték túllépést évente összesen 35 naptári napon még elfogadhatónak tekintik. Látható, hogy a Széna téren ez csak az első mintavételi évben nem valósult meg. Az adatokból is egyértelmű, hogy Budapest belterületén a porterhelés valós és jelentős problémát jelent. A porterhelés és a por egészségügyi hatásainak megítélése Európán belül sokkal jelentősebb, ezért alakult ki a szigorúbb európai szabályozás, míg az Amerikai kontinensen a napi porkoncentrációra vonatkozó egészségügyi határérték az európai értéknek a háromszorosa, vagyis $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [53]. Az Európában érvényes porterhelési értékek betartása nem csak Budapesten jelent problémát, hanem sok más európai nagyvárosban is. A rendelet szabályozza továbbá az éves átlagos porterhelésre vonatkozó egészségügyi határértéket is. Ezt $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -ben állapították meg, míg Amerikában ez az érték $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A vizsgált három év átlagos porkoncentrációi minden esetben jelentősen a határérték alatt maradtak (25 - $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Megállapítható, hogy a rendelet alapján az éves porterhelés elfogadhatónak tekinthető.



19. ábra: A PM10-es portyerhelés napi változása a mintavételi időszak alatt

Megvizsgáltam a határérték-túllépések szezonális eloszlását a megfigyelőállomáson mért adatok alapján. A portyerhelés évszakonkénti megoszlása a 3 éves periódus alatt a következő volt:

- legnagyobb portyerhelés ősszel (szeptembertől-novemberig) volt mérhető átlagosan $33,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ koncentrációval
- következő a tél (decembertől-februárig), átlagosan $31,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ koncentrációval
- tavasz (márciustól-májusig), átlagosan $30,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ koncentrációval
- végül nyáron (júniustól-augusztusig) volt mérhető a legkisebb portyerhelés, átlagosan $24,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ koncentrációval.

A határérték-túllépések évszakonkénti eloszlásának vizsgálatát elvégezve látható volt, hogy a legtöbb túllépésre ősszel került sor, a három év alatt 38 alkalommal, télen és tavasszal ezen alkalomok száma 20 körül volt, míg a nyári hónapokban csak elvétve fordult elő, összesen két alkalommal. A túllépések számának hónaponkénti értékelése alapján, egy két maximummal jellemezhető eloszlást kaptunk. A túllépések száma ősszel október és tavasszal március körül volt a legjelentősebb.

6.3. Az elemanalitikai vizsgálatok eredményei

6.3.1. Királyvizet feltárással kapott nyomelem-koncentrációk

A vizsgálataim során nyert légköri koncentráció adatokat a 12. táblázat tartalmazza. A táblázatban összefoglalom a mért adatokat évenkénti bontásban, a mért legkisebb és legnagyobb koncentrációkat, valamint az átlagos nyomelem-koncentrációt és a koncentrációk medián értékét is, mivel ez jobban jellemzi az adat középértékét [145], mert az adatok nem normáloszlásúak és aszimmetrikus eloszlásokra a medián kevésbé érzékeny.

A mért koncentrációk alapján a nyomelemeket négy csoportba tudtam osztani:

1. Fe (1000-4000 ng/m³)
2. Pb, Mn, Zn, Cu, Sn (10-60 ng/m³)
3. V, Mo, Cd, Rb, Ni, Sr, Li, Sb, Cr (0,5-8 ng/m³)
4. Co, Ga, Bi, Be, Ag, Te, Tl, U, Pt (n.k.-0,4 ng/m³)

Összességében a mért nyomelemek a teljes PM10-es portterhelés kb. 5%-át teszik ki a budapesti aeroszolban. A legnagyobb átlagos koncentrációt a vizsgált elemek közül a vas esetében figyeltem meg, melyet a cink, ólom, réz, ón és mangán követ. Az összes nyomelem-koncentráció kb. 87%-át a vas teszi ki. A többi komponens, annak ellenére, hogy a teljes mért nyomelem-koncentrációnak csak 13%-át teszi ki, fontos szerepet játszik az emberi egészség szempontjából. A mintavételi időszak alatt a nyomelem-koncentrációk egyszer sem haladták meg a Magyarországon jelenleg érvényben lévő egészségügyi határértékeket (11. táblázat). Csak a kadmium közelítette meg az 5 ng/m³-es éves egészségügyi határértéket.

	24 órás	éves
As	-	0,01
Be	-	0,05
Cd	-	0,005
Cr	-	0,05
Pb	-	0,3
Ni	-	0,025
Sb, kivéve Sb₂O₃	1	-
Zn	10	-
Co	0,1	-
Mn	1	-
Sn	20	-
Cu	1	-
V	1	-

11. táblázat: Az egészségügyi illetve tervezési határértékek $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -ben megadva. A 14/2001. (V. 9.) KöM-EüM-FVM együttes rendelet alapján.

A mért komponensek évenkénti változásáról (12. táblázat) sok esetben nehéz egyértelmű következtetést levonni, mivel a minta típusából adódóan jelentős szórásokkal kell számolnunk. Az éves tendenciák vizsgálata esetében célszerű eltekinteni a szórásértékektől és csak az átlagértékeket figyelembe véve levonni a következtetéseket. A legtöbb mért komponens esetében a három mintavételi év során az átlagos koncentrációkat figyelembe véve csökkenés volt tapasztalható. Néhány nyomelemre nem lehetett egyértelmű tendenciát megadni (Sn, Bi, U, Fe, Zn), míg egyértelmű növekedést csak két elem esetében lehetett megfigyelni (Ag, Pt). A tapasztalt nagy szórások miatt a trendek egyértelmű megadásához hosszabb mintavételi periódust tartanék ideálisnak, továbbá folyamatos mintavételt, nem csak havi 1-2, időben szigetszerűen vett mintát. Sajnos erre kutatómunkám során – a mintavevő-állomás időbeni leterheltsége miatt – nem volt lehetőségem.

nyomelem	2004-2005	2005-2006	2006-2007	minimum	maximum	átlag	medián
Li	1,3 ± 0,9	0,8 ± 0,5	0,6 ± 0,3	0,10	3,7	0,9	0,7
Be	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	n.k.	0,08	0,02	0,01
Rb	2,4 ± 1,8	1,8 ± 1,0	1,1 ± 0,6	0,27	6,4	1,8	1,4
Sr	8,0 ± 6,0	4,6 ± 2,7	3,0 ± 1,5	0,89	22	5,2	3,6
Sn	12,6 ± 6,3	17,0 ± 12,0	5,7 ± 2,7	2,4	48	12	8
Sb	11,6 ± 7,7	8,4 ± 5,0	4,4 ± 2,2	1,5	34	8	7
Te	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,02	0,01 ± 0,01	n.k.	0,11	0,03	0,02
Tl	0,12 ± 0,08	0,12 ± 0,07	0,04 ± 0,03	0,01	1,0	0,09	0,05
Pb	44 ± 35	30 ± 21	20 ± 14	1,8	136	30	20
Bi	0,14 ± 0,10	0,38 ± 0,16	0,28 ± 0,16	0,03	0,80	0,27	0,24
U	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,03	0,02 ± 0,01	n.k.	0,11	0,03	0,02
V	3,4 ± 2,4	3,3 ± 2,3	2,2 ± 1,1	0,71	12	3,0	2,4
Cr	9,9 ± 5,1	5,6 ± 3,6	5,0 ± 2,4	n.k.	24	6,9	6,2
Mn	30 ± 16	29 ± 14	20 ± 12	5,6	76	27	25
Fe	1560 ± 710	3570 ± 2580	1170 ± 580	396	9495	2120	1493
Co	0,40 ± 0,30	0,30 ± 0,20	0,24 ± 0,12	0,03	1,2	0,32	0,25
Ni	3,9 ± 2,1	2,3 ± 1,4	1,8 ± 0,8	n.k.	9,3	2,7	2,3
Cu	40 ± 20	40 ± 20	31 ± 15	12	98	37	33
Zn	49 ± 26	65 ± 36	50 ± 29	8,6	215	53	42
Ga	0,30 ± 0,14	0,25 ± 0,25	0,18 ± 0,09	0,01	1,0	0,24	0,22
Mo	2,8 ± 1,6	2,4 ± 1,0	2,4 ± 1,4	0,67	7,8	2,5	2,4
Ag	0,2 ± 0,2	0,2 ± 0,2	0,8 ± 0,6	n.k.	1,0	0,2	0,1
Cd	2,0 ± 1,7	0,7 ± 0,6	0,6 ± 0,5	0,12	6,4	1,1	0,6
Pt	0,002 ± 0,001	0,010 ± 0,010	0,020 ± 0,010	n.k.	0,044	0,010	0,006

12. táblázat: A királyvízes feltárással nyert nyomelem koncentrációk és az eloszlást jellemző statisztikai paraméterek ng/m³ –ben megadva
n.k.: kimutatási határ alatti koncentráció

A 13. táblázatban a mért adatok évszakonkénti eloszlása látható. A legtöbb mért komponens esetében a legnagyobb koncentrációkat tavasszal mértük. A Li, Be, Cr, Mn és Cu esetében a tavasszal és nyáron mért értékek közelítőleg megegyeztek. Te, Tl, Pb, Bi és Zn esetében pedig a koncentráció maximumot télen mértük. Egyedül az Ag esetében mértük nyáron a maximumot. A legkisebb értékeket általában ősszel illetve nyáron tapasztaltuk, kivéve a Sr, Cr, Co, Cu és Ag esetében, amikor is a legkisebb koncentrációkat télen figyeltük meg.

nyomelem	ősz	tél	tavas	nyár
Li	0,5 ± 0,2	0,7 ± 0,4	1,3 ± 0,4	1,2 ± 0,5
Be	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,01
Rb	1,3 ± 0,4	1,7 ± 0,9	2,2 ± 1,1	1,9 ± 1,3
Sr	3,2 ± 0,7	3,0 ± 1,7	8,1 ± 3,2	6,8 ± 2,8
Sn	11,6 ± 3,6	14,0 ± 6,0	15,0 ± 10,0	7,5 ± 2,7
Sb	7,0 ± 2,3	7,6 ± 3,2	11,0 ± 8,0	7,2 ± 2,7
Te	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Tl	0,08 ± 0,04	0,16 ± 0,14	0,05 ± 0,02	0,05 ± 0,02
Pb	26 ± 11	36 ± 24	34 ± 22	26 ± 16
Bi	0,27 ± 0,08	0,32 ± 0,13	0,30 ± 0,10	0,19 ± 0,06
U	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01
V	2,5 ± 1,0	3,0 ± 1,6	3,7 ± 2,2	2,8 ± 1,7
Cr	6,6 ± 2,8	5,7 ± 2,7	7,6 ± 2,0	7,7 ± 2,5
Mn	23 ± 6	26 ± 13	29 ± 10	29 ± 14
Fe	1920 ± 530	2240 ± 890	2880 ± 1530	1460 ± 540
Co	0,25 ± 0,08	0,24 ± 0,12	0,46 ± 0,18	0,31 ± 0,13
Ni	2,2 ± 0,9	2,3 ± 0,8	3,7 ± 1,7	2,6 ± 0,7
Cu	35 ± 10	35 ± 13	40 ± 15	39 ± 13
Zn	61 ± 30	74 ± 43	43 ± 20	36 ± 14
Ga	0,19 ± 0,08	0,26 ± 0,19	0,29 ± 0,12	0,21 ± 0,09
Mo	2,5 ± 0,8	2,6 ± 1,2	2,8 ± 1,5	2,2 ± 0,8
Ag	0,20 ± 0,17	0,18 ± 0,04	0,28 ± 0,07	1,40 ± 0,10
Cd	0,76 ± 0,34	1,10 ± 0,70	1,70 ± 0,90	1,10 ± 0,40
Pt	0,008 ± 0,004	0,010 ± 0,004	0,010 ± 0,005	0,006 ± 0,003

13. táblázat: a királyvizes feltárással nyert nyomelem koncentrációk szezonális változása, ng/m³-ben megadva

A Budapesten mért adatokat más nagyvárosokban mért adatokkal összehasonlítva látható, hogy a legtöbb nyomelem esetében a többi nagyvárosban mért értékekhez hasonló eredményeket kaptam, kivéve Co, Mn, Ga, Rb és Cd esetében, amelyek nagyobb koncentrációban voltak jelen a Széna-téri mintákban (14. táblázat).

Nyomelem	Budapest	Bécs	Bern	Zürich	Firenze	Madrid	Buenos Aires	Sao Paulo
	2004-2007	2000	1999	1999	1997	1999	2001	1997
Pb	30,4	22,1	49,0	50,0	53,0	118	21,0	39,0
Fe	2115	181	2048	1611	1520	1930	710	853
Co	0,32	0,11	-	-	-	-	-	-
Ni	2,70	1,60	3,00	3,60	12,0	4,00	2,50	8,20
Cu	37,3	11,0	74,0	75,0	80,0	112	20,3	15,6
Zn	53,5	35,0	-	-	60,0	93,0	62,6	145
Sb	8,2	-	5,60	8,80	-	-	3,60	-
Tl	0,09	-	0,06	0,03	-	-	-	-
V	3,00	1,83	1,40	1,60	9,00	4,00	-	16,9
Cr	6,89	0,79	-	-	11,0	-	-	4,20
Mn	26,8	6,70	25,0	17,0	19,0	22,0	16,6	21,9
Ga	0,29	-	0,10	0,07	-	-	-	-
Rb	1,78	-	0,68	0,61	-	-	-	-
Mo	2,53	-	4,46	5,00	5,00	-	0,40	-
Cd	1,15	0,44	0,26	0,26	-	-	-	-

14. táblázat: Nagyvárosokban mért nyomelem koncentrációk, ng/m³-ben megadva. A táblázatban feltüntetett évszámok a mintavételi időszakot jelölik. [42,58,68,89,144,145]

Fontos megkülönböztetni a nyomelemeket feltételezhető származásuk alapján, hiszen a nyomelemek származhatnak természetes és antropogén forrásokból is. Egy adott nyomelem (X) antropogén vagy természetes eredetének meghatározására használható módszer az úgynevezett “dúsulási faktor” (enrichment factor, EF) számítása, egy referencia elem (E) segítségével. Az 1 és 10 közötti dúsulási értékkel jellemezhető elemek rendszerint geológiai eredetű, illetve természetes forrással jellemezhető elemeknek tekinthetők, míg a 10 feletti értékkel jellemezhető elemek nagy valószínűséggel antropogén forrásból származnak. A dúsulási faktor számítása az alábbi egyenlet alapján történik:

$$EF_x = (X/E)_{\text{minta}} / (X/E)_{\text{refer}}$$

A mintában mért értéket a közetrétegben mért átlagos koncentrációhoz viszonyítva kapjuk a dúsulási faktort. Az átlagos közetrétegbeli koncentrációkhoz a Mason által meghatározott értékeket használtam [146]. Referencia elemként a számítások során a vasat használtam, bár a dúsulási faktor eredendően Al-ra vonatkozik, de azt az alkalmazott mintaelőkészítési módszer által okozott szennyezés (lásd 5.1.1. fejezet) miatt nem határoztam meg.

nyomelem	EF	nyomelem	EF
Li	3,20	Cr	5,0
Rb	1,4	Mn	2,0
Sr	1,0	Co	0,9
Sn	433	Ni	2,6
Sb	2880	Cu	49
Te	216	Zn	55
Tl	13	Ga	1,2
Pb	166	Mo	120
Bi	97	Ag	206
U	1,2	Cd	400
V	1,6	Pt	72

15. táblázat: Az egyes elemekre kapott dúsulási faktorok értékei

A 15. táblázatban található dúsulási faktorra kapott értékek alapján a vizsgált nyomelemek közül nagy valószínűséggel antropogén forrással jellemezhetőek a következő elemek:

Sb(2880) > Sn(433) > Cd(400) > Te(216) > Ag(206) > Pb(166) > Mo(120) > Bi(97) > Pt(72) > Zn (55) > Cu(49) > Tl (13).

A dúsulási faktorok szezonális összefüggéseit megvizsgálva (16. táblázat), azt tapasztaltam, hogy a legtöbb elemre nézve a legmagasabb értékeket télen kaptuk, ami rendszerint nem esik egybe a legnagyobb mért koncentráció-értékekkel, melyeket a legtöbb esetben tavasszal mértem. Ezek alapján megállapítható, hogy a tavasszal mért légköri koncentrációemelkedés valószínűleg természetes okokra vezethető vissza, hisz nem csak az antropogén szennyezők koncentrációja, hanem az elsősorban geológiai eredetű elemek koncentrációja is növekedett. Az őszi és téli időszakban bekövetkező dúsulási-faktor-növekedés valószínűleg a fűtési szezonnal hozható kapcsolatba. A legkisebb dúsulási faktor értékeket a tavasszal és nyáron mértem. Ez alól csak a Li képez kivételt, mely esetében a legkisebb értéket ősszel tapasztaltam.

nyomelem	Dúsulási faktor			
	ősz	tél	tavas	nyár
Li	2,9	4,4	3,0	3,3
Rb	1,7	2,4	1,1	1,2
Sr	1,1	1,2	0,9	0,8
Sn	680	875	347	207
Sb	4102	4750	2546	1985
Te	352	500	139	165
Tl	19	40	5	6
Pb	234	346	121	110
Bi	158	200	69	52
U	1,3	1,4	1,0	0,9
V	2,2	2,8	1,3	1,1
Cr	7,7	7,1	3,5	4,2
Mn	2,8	3,4	1,4	1,7
Co	1,2	1,2	0,9	0,7
Ni	3,4	3,8	2,3	1,9
Cu	75	80	34	39
Zn	102	132	28	28
Ga	1,5	2,2	0,9	0,8
Mo	195	217	86	81
Ag	335	321	185	1103
Cd	445	688	394	303
Pt	94	125	46	33

16. táblázat: A dúsulási faktorok szezonális változása

6.3.2. Vizes extrakcióval kapott nyomelemkoncentrációk

A vízzeloldható nyomelemkoncentrációk vizsgálata fontos ahhoz, hogy megállapíthassuk, hogy az aeroszol mekkora hányada az, ami esővízben oldódik és ezáltal a talajvízbe kerülhet, valamint a tüdőben lerakódott aeroszolban lévő biológiailag könnyen hozzáférhető elemkoncentrációk megadásához. A 17. táblázatban foglalom össze a vizes kioldás után kapott eredményeimet. A táblázat tartalmazza a mért adatokat évenkénti bontásban, a mért legkisebb és legnagyobb koncentrációkat valamint a átlagos nyomelemkoncentrációt és a koncentrációk medián értékét is, mivel ez jobban jellemzi az adat középértékét.

A vízdíható frakcióban az elemek koncentráció szerinti csoportosítása a következők szerint alakult:

1. Fe, Zn (50-85 ng/m³)
2. Mn, Cu, Pb, Sb, Sr (2-15 ng/m³)
3. V, Cr, Rb, Cd, Mo, Li, Ni (0,2-1,2 ng/m³)
4. Ga, Co, Tl, Bi, U, Ag, Pt, Te, Sn, Be (n.k.-0,17 ng/m³)

A legmagasabb átlag koncentrációkat a vas és cink esetén mértem. A budapesti légkörben a vizsgált nyomelemek átlagosan mintegy 10%-a volt vízdíható formában jelen. A vas és a cink együttesen kb. 78%-át tették ki a teljes vízdíható elem tartalomnak.

A mért komponensek évenkénti változásáról nehéz egyértelmű következtetést levonni, mivel a minta típusából adódóan jelentős szórásokkal kell számolnunk. Az éves tendenciák vizsgálata esetében célszerű eltekinteni a szórásértékektől és csak az átlagértékeket figyelembe véve levonni a következtetéseket. Néhány nyomelem kivételével (Cr, Mn, Fe, Cd, Ag és Pt) a három mintavételi év során egyértelmű tendenciát nem lehetett megfigyelni. A Cr, Mn, Fe és Cd esetében a vízdíható koncentrációk csökkentek, míg az Ag és Pt esetében volt megfigyelhető egyértelmű növekedés.

	2004-2005	2005-2006	2006-2007	minimum	maximum	átlag	medián
Li	0,21 ± 0,14	0,22 ± 0,14	0,12 ± 0,07	0,04	0,62	0,18	0,15
Be	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
Rb	0,80 ± 0,50	0,80 ± 0,60	0,50 ± 0,30	0,10	2,7	0,67	0,59
Sr	2,3 ± 1,3	2,3 ± 1,2	1,7 ± 0,9	0,52	5,4	2,1	1,8
Sn	0,15 ± 0,10	0,26 ± 0,26	0,08 ± 0,06	n.k.	1,0	0,17	0,10
Sb	2,3 ± 1,0	3,0 ± 1,9	1,9 ± 1,0	0,23	6,8	2,4	2,2
Te	0,01 ± 0,01	0,010 ± 0,004	0,004 ± 0,003	n.k.	0,03	0,01	0,01
Tl	0,08 ± 0,08	0,09 ± 0,09	0,04 ± 0,03	0,002	0,69	0,07	0,03
Pb	4,4 ± 3,2	5,2 ± 4,3	1,8 ± 1,7	0,05	32	3,8	1,2
Bi	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	n.k.	0,08	0,01	0,01
U	0,003 ± 0,002	0,004 ± 0,003	0,003 ± 0,002	0,001	0,01	0,00	0,00
V	1,0 ± 0,5	1,3 ± 1,3	0,7 ± 0,4	0,27	6,9	1,0	0,86
Cr	1,2 ± 1,0	0,7 ± 0,7	0,3 ± 0,2	n.k.	7,4	0,73	0,50
Mn	11 ± 7	10 ± 5	7 ± 5	2,1	29	9,7	8,9
Fe	83 ± 80	56 ± 53	28 ± 28	1,8	353	56	25
Co	0,07 ± 0,04	0,09 ± 0,05	0,06 ± 0,04	0,01	0,21	0,08	0,07
Ni	0,6 ± 0,4	0,8 ± 0,6	0,5 ± 0,2	0,02	2,8	0,62	0,49
Cu	13 ± 7	13 ± 8	10 ± 5	1,6	35	12	11
Zn	60 ± 37	51 ± 46	51 ± 48	1,5	207	54	44
Ga	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,04 ± 0,04	n.k.	0,09	0,012	0,005
Mo	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,06	2,4	0,40	0,38
Ag	0,002 ± 0,002	0,04 ± 0,04	0,1 ± 0,1	n.k.	0,44	0,045	0,004
Cd	0,5 ± 0,4	0,4 ± 0,4	0,3 ± 0,3	0,001	2,8	0,41	0,26
Pt	n.k.	0,0001 ± 0,0001	0,0003 ± 0,0003	n.k.	0,001	0,0002	0,0001

17. táblázat: A vizes kioldás után kapott nyomelemkoncentrációk és a jellemző statisztikai paraméterek ng/m³-ben megadva, n.k.: kimutatási határ alatti koncentráció

Az abszolút koncentrációk mellett fontos az egyes elemekre a vízdoldható és teljes koncentráció arányának számítása is. A vízdoldhatóság ($c_{\text{viz}}/c_{\text{teljes}}$) alapján a következő csoportosítást találtam:

1. Zn, Tl (70-100%)
2. Mn, Cu, Sr, Sb, Rb, V, Cd (30-50%)
3. Mo, Li, Ni, Co, Te, Pb, U, Cr, Ag (11-25%)
4. Ga, Bi, Sn, Fe, Be, Pt (<10%)

Budapesten a PM10-es frakcióban a cink és a tallium, melyek leginkább vízben jól oldódó vegyületek formájában fordulnak elő. Természetesen a vízdoldhatóság mellett az adott elem koncentrációját is figyelembe kell venni. Az erősen toxikus tallium esetében látható, hogy könnyen mobilizálható formában fordul elő, de az éves átlag koncentrációja mindössze 0,1 ng/m³ volt, ami majdnem elhanyagolható mértékű. Másfelől a kadmium koncentrációja az

egészségügyi határ közelében található és jelentős a mobilitása, ami veszélyt jelenthet a portterhelésnek kitett populációra.

A 18. táblázatban a mért adatok évszakonkénti eloszlása látható. A legtöbb mért komponens esetében a legnagyobb koncentrációkat télen mértem. A Cr, Mo és Pt esetében a vizoldható koncentráció maximuma ősze, Sr, Mn, Co és Cu esetében tavaszra, míg Te esetében nyárra esett. A legkisebb értékeket általában nyáron tapasztaltam, a Li, Fe, Sr és Te esetében, ahol a legkisebb értékeket ősszel és télen tapasztaltam. Az Ag és Pb esetében tavasszal mértem a legkisebb koncentrációkat. A királyvizet feltárással kapott adatokat a vizes kioldással kapott adatokkal összehasonlítva jól látható, hogy sok nyomelem esetében a legnagyobb koncentrációkat nem ugyanabban az évszakban mértem. Ebből arra lehet következtetni, hogy a vizoldható hányad változik az év során, tehát az egyes nyomelemek kémiai formájának is változni kell.

	ősz	tél	tavasz	nyár
Li	0,16 ± 0,07	0,20 ± 0,17	0,19 ± 0,10	0,17 ± 0,16
Be	n.k.	n.k.	n.k.	n.k.
Rb	0,7 ± 0,3	0,9 ± 0,7	0,6 ± 0,4	0,4 ± 0,4
Sr	1,7 ± 0,5	1,6 ± 0,8	3,1 ± 1,4	2,3 ± 1,2
Sn	0,13 ± 0,07	0,2 ± 0,2	0,20 ± 0,18	0,12 ± 0,12
Sb	2,4 ± 1,1	2,7 ± 1,8	2,6 ± 1,6	1,9 ± 0,9
Te	0,007 ± 0,0003	0,006 ± 0,0005	0,007 ± 0,0003	0,010 ± 0,0008
Tl	0,06 ± 0,06	0,12 ± 0,12	0,04 ± 0,02	0,03 ± 0,03
Pb	5,0 ± 5,0	6,7 ± 6,7	1,7 ± 1,7	1,8 ± 1,8
Bi	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,006 ± 0,004	0,003 ± 0,003
U	0,003 ± 0,002	0,004 ± 0,003	0,003 ± 0,002	0,002 ± 0,001
V	0,9 ± 0,6	1,4 ± 1,4	0,9 ± 0,4	0,9 ± 0,6
Cr	1,0 ± 1,0	0,7 ± 0,7	0,6 ± 0,4	0,6 ± 0,7
Mn	9 ± 5	9 ± 5	12 ± 7	9 ± 6
Fe	42 ± 42	89 ± 89	47 ± 41	47 ± 53
Co	0,07 ± 0,03	0,07 ± 0,05	0,10 ± 0,05	0,06 ± 0,04
Ni	0,6 ± 0,4	0,8 ± 0,7	0,6 ± 0,4	0,4 ± 0,2
Cu	12 ± 6	12 ± 6	13 ± 8	10 ± 8
Zn	71 ± 52	74 ± 49	36 ± 32	34 ± 34
Ga	0,005 ± 0,0005	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,007 ± 0,0007
Mo	0,5 ± 0,5	0,4 ± 0,1	0,37 ± 0,15	0,32 ± 0,15
Ag	0,05 ± 0,05	0,06 ± 0,06	0,015 ± 0,015	0,06 ± 0,08
Cd	0,6 ± 0,6	0,7 ± 0,7	0,2 ± 0,2	0,15 ± 0,14
Pt	0,0005 ± 0,0004	0,0003 ± 0,0002	0,0002 ± 0,0002	0,0001 ± 0,0001

18. táblázat: A vizes kioldás után nyert nyomelemek koncentrációk szezonális változása, ng/m³-ben megadva, n.k.: kimutatási határ alatti koncentráció

6.3.3. Vizeletmintákból meghatározott platinakoncentrációk vizsgálata

A vizsgálat célja az volt, hogy nagymértékű forgalomnak hosszú időn át kitett emberek vizeletéből a platina koncentráció meghatározásra kerüljön. További cél volt a bécsi és budapesti adatok összehasonlítása, mivel a magyarországi gépjárműpark átlagéletkora kétszerese a nyugat-európaiaknak. Olyan alanyokat választottam, akik bizonyíthatóan jelentős platinafém-terhelésnek vannak kitéve, így esett a választásom mindkét városban a villamosok vezetőire, köztük is olyanokra, akik nagy közúti gépjármű-forgalom közepette dolgoznak: a Ringen és a Nagykörúton. A vizsgálat céljára budapesti (34 fő) és bécsi (38 fő) villamosvezetők vizeletmintáit használtam. Minden villamosvezető esetében két mintavételre került sor, a műszakkezdés előtt és a műszak befejezése után, a Pt-koncentráció műszakon belüli változásának megfigyelése céljából. A vakmintákban mért koncentráció $0,3 \pm 0,1$ ng/l-nek adódott, ami jóval a valódi mintákban mért értékek alatt található. A vakérték a valódi mintákból kivonásra került. A mintavételre nyáron került sor, ezért a minták egy része eléggé sűrű volt. Mivel a vizelet-kiválasztás mértéke időben folyamatosan változik, továbbá függ a táplálkozási szokásoktól is, szükséges lehet valamilyen, a vizeletben naponta körülbelül azonos mennyiségben kiválasztott összetevőre vonatkoztatni a Pt mennyiségét [132, 136]. Ilyen vonatkoztatási alap lehet a kreatinin, amely anyagcsere-végtermék. A kreatininre vonatkoztatott platina-koncentrációk széles tartományon belül változtak, 2-74 ng/g kreatinin érték között. A korábban Budapesten és Bécsben végzett kísérletek [132] alapján nyert koncentrációkhoz képest 2,8- illetve 3,8- szoros növekedés volt tapasztalható a Pt koncentrációjában. Ennek a növekedésnek az egyik lehetséges oka, hogy a korábbi mintavételekhez képest a jelenlegi kutatás során a nagymértékű forgalom hatásának erősebben kitett alanyokat vizsgáltam. Jelen esetben is a budapesti adatok alapján kapott mediánérték mintegy 2,6-szorosa volt a Bécsben mért értékek mediánjának (19. táblázat), a korábbi vizsgálatoknak megfelelően [132].

	műszak előtt	
	Budapest	Bécs
25% kvartilis	12,9 ng/g kreatinin	4,9 ng/g kreatinin
75% kvartilis	26,4 ng/g kreatinin	16,1 ng/g kreatinin
medián	20,7 ng/g kreatinin	8,1 ng/g kreatinin
átlag	22,8 ng/g kreatinin	12,6 ng/g kreatinin

19. táblázat: A Pt-koncentráció adatok eloszlása Budapesten és Bécsben

A jelenség magyarázata minden bizonnyal a magyarországi gépkocsipark korszerűtlenebb voltában rejlik, az itt üzemelő katalizátoros autók jelentős része is régebbi konstrukciójú, amikor is a katalizátorok platinatartalma magasabb volt, továbbá az előregedett katalizátorok nagyobb mennyiségű platinatartalmú aeroszolt bocsátanak ki. Ezt a feltételezést Artelt és munkatársai [147] által végzett kutatás is alátámasztja, miszerint a katalizátorok hosszú távú használata során a platinát tartalmazó részecskék mérete csökken, ezért a légző rendszer mélyebb rétegeibe képesek lehatolni, ahonnan a szervezet könnyebben fel tudja venni. A légköri aeroszol vizsgálatok alapján is elmondható, hogy a budapesti Pt-koncentráció értékek magasabbak a Bécsben mért értékeknél. Mindehhez hozzájárul a budapesti forgalomszervezés rossz volta, a városban közlekedő gépkocsik számához képest igen sok a forgalmi dugó, ami szintén a platina kibocsátást növeli.

A műszak előtti és utáni összefüggések vizsgálatára Spearman féle rangkorrelációt használtam. A budapesti villamosvezetők esetében a korrelációs koefficiens értéke 0,42 volt, ami szignifikáns pozitív korrelációnak felel meg. A 38 mintára a szignifikancia szint 0,99 felett volt. A medián értéke a műszak alatt körülbelül 18%-kal nőtt (20. táblázat).

	Budapest	
	műszak előtt	műszak után
25% kvartilis	12,9 ng/g kreatinin	20,5 ng/g kreatinin
75% kvartilis	26,4 ng/g kreatinin	32,4 ng/g kreatinin
medián	20,7 ng/g kreatinin	24,3 ng/g kreatinin
átlag	22,8 ng/g kreatinin	25,2 ng/g kreatinin

20. táblázat: A platina-koncentrációadatok eloszlásának változása a műszak alatt Budapesten

Az adatok alapján elmondható, hogy a koncentráció-növekedés az alanyok között egyenletesen oszlott meg. Bécs esetében a korrelációs koefficiens értéke 0,34 volt, ami szignifikáns pozitív korrelációnak felel meg. A 34 mintára a szignifikancia szint 0,98 volt. A Bécsben mért mediánérték esetében a műszak alatt 48%-os növekedés volt megfigyelhető.

Ezek alapján a koncentráció változás az egyes alanyok esetében különböző volt, aminek az egyik lehetséges oka, hogy míg a budapesti villamosvezetők azonos típusú villamost használtak, addig a bécsiek különböző típusokat, eltérő szellőzőrendszerrel (21. táblázat).

	Bécs	
	műszak előtt	műszak után
25% kvartilis	4,9 ng/g kreatinin	7,1 ng/g kreatinin
75% kvartilis	16,1 ng/g kreatinin	18,4 ng/g kreatinin
medián	8,1 ng/g kreatinin	12,0 ng/g kreatinin
átlag	12,6 ng/g kreatinin	16,9 ng/g kreatinin

21. táblázat: A platina-koncentrációadatok eloszlásának változása a műszak alatt Bécsben

A két városban tapasztalható eltérő koncentráció-változás másik lehetséges oka, hogy a Pt egy része a táplálkozás során kerül a szervezetbe [148] és a táplálékban előforduló különböző ligandumok befolyásolhatják a Pt szervezetbeli sorsát. Az egyes személyek életviteléből adódó különbségek is befolyásolhatják a platina koncentrációkat.

Az adataim más városokban mért értékekkel összehasonlítva magasabbnak bizonyultak. Iavicoli és munkatársai [149] szintén villamos vezetők vizeletét vizsgálták. Az általuk mért értékek mediánja 1,23 ng/g kreatinin volt, ami jelentősen kisebb az általam mért értékeknél. Figyelembe kell venni azonban, hogy a római villamoshálózat rövidebb, és nem is érinti a legforgalmasabb belvárosi részeket. A forgalom sűrűségére nem adtak meg adatot. Olasz rendőrök vizeletében mért [150] értékekhez (4,5 ng/l) képest is jelentősen magasabbak az adataim. Ezen vizsgálatok során olyan rendőrök vizeletét vizsgálták, akik 30-40000 gépjármű/nap forgalommal jellemezhető útvonalak mellett dolgoztak. A jelentős eltérés egyik oka a sokkal nagyobb forgalomterhelés lehet, ami Budapesten a körút esetében kb. 90000 gépjármű/nap-nak felel meg.

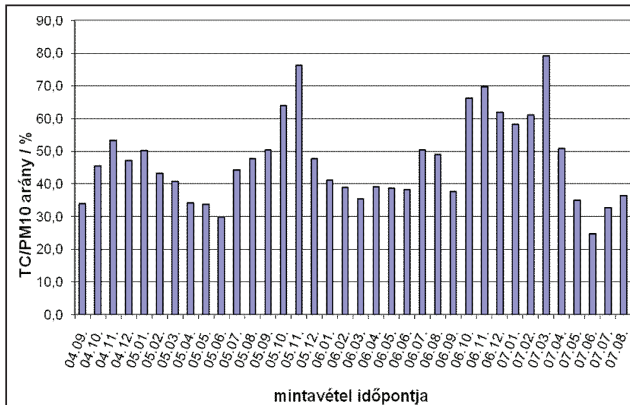
6.4. Szénformák

A szénformák vizsgálatát csak a 4 napos mintavétel során kapott mintákon végeztem el. A teljes széntartalom (TC), teljes szerves széntartalom (TOC), teljes szervesetlen széntartalom (TIC) és vízoldható szerves széntartalom (WSOC) vizsgálatok során nyert eredményeit a 22. táblázat tartalmazza.

mintavétel	PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TOC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TIC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	WSOC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TC/PM10 %	WSOC/TOC %
04. 09	41,52	14,11	13,71	0,40	1,91	34,0	13,5
04. 10	42,72	19,40	19,00	0,40	2,30	45,4	11,8
04. 11	21,23	11,29	10,93	0,36	1,98	53,2	17,6
04. 12	30,21	14,21	14,02	0,19	2,01	47,0	14,2
05. 01	36,10	18,13	18,00	0,13	3,18	50,2	17,5
05. 02	30,00	12,96	12,79	0,17	2,59	43,2	20,0
05. 03	34,63	14,05	13,83	0,23	2,89	40,6	20,5
05. 04	27,44	9,36	9,02	0,33	1,73	34,1	18,4
05. 05	28,21	9,49	9,02	0,47	2,03	33,7	21,3
05. 06	29,14	8,67	8,24	0,42	2,00	29,7	23,1
05. 07	18,09	7,99	7,63	0,36	1,70	44,2	21,3
05. 08	19,39	9,24	8,96	0,28	2,19	47,7	23,7
05. 09	19,87	9,98	9,66	0,33	1,86	50,2	18,7
05. 10	23,62	15,10	14,85	0,24	1,91	63,9	12,7
05. 11	16,24	12,37	12,26	0,11	2,02	76,2	16,3
05. 12	12,77	6,08	6,04	0,04	1,05	47,6	17,3
06. 01	50,04	20,52	20,35	0,17	4,11	41,0	20,0
06. 02	29,26	11,35	11,25	0,10	2,04	38,8	18,0
06. 03	27,96	9,90	9,63	0,28	1,87	35,4	18,9
06. 04	35,33	13,76	13,17	0,59	3,17	39,0	23,0
06. 05	29,40	11,34			2,01	38,6	17,8
06. 06	32,80	12,56			3,08	38,3	24,5
06. 07	34,60	17,43			4,40	50,4	25,3
06. 08	14,20	6,93			1,43	48,8	20,6
06. 09	49,00	18,38			4,88	37,5	26,6
06. 10	25,00	16,56			2,98	66,2	18,0
06. 11	38,20	26,60			5,32	69,6	20,0
06. 12	24,00	14,83			2,75	61,8	18,6
07. 01	19,00	11,04	TOC=TC		2,00	58,1	18,2
07. 02	19,00	11,59			1,56	61,0	13,5
07. 03	17,80	14,07			3,74	79,0	26,6
07. 04	21,20	10,78			2,70	50,8	25,0
07. 05	24,40	8,52			2,70	34,9	31,7
07. 06	21,80	5,38			1,41	24,7	26,2
07. 07	35,80	11,72			3,90	32,7	33,3
07. 08	19,20	6,98			1,67	36,4	23,9
átlag	27,75	12,57	12,12	0,28	2,23	46,8	20,5

22. táblázat: A PM10-tömegkoncentráció és a szénformák vizsgálata alapján kapott eredmények

A három mintavételi év során az átlagos TOC (TC) koncentráció $12,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a WSOC koncentráció pedig $2,53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -nek adódott. A budapesti aeroszol minták esetében a TIC koncentráció a teljes széntartalomhoz képest és emiatt a teljes szerves széntartalomhoz képest is minden mintavételi alkalommal elhanyagolhatónak adódott, kevesebb, mint 5%-át tette ki a teljes széntartalomnak. Emiatt az első mintavételi év után a TC és TOC koncentrációját a továbbiakban közel egyenlőnek tekintetem. A legmagasabb TOC és WSOC koncentrációt 2006 novemberében mértem. A szerves komponensek fő forrása a természetes források mellett a dízelüzemű gépjárművek kibocsátása, fosszilis- tüzelőanyagégetés, biomassza égetés és egyéb különböző ipari eljárások. A PM10-es frakcióban a TOC (TC) koncentrációja nagyfokú szezonális változékonyságot mutatott (20. ábra).



20. ábra: A teljes szerves széntartalom részarányának szezonális változása a PM10-es aeroszolfrakción belül

Téli mintavételek során a TC részaránya a PM10-es aeroszolfrakción belül jelentősen megnőtt, ami több okra is visszavezethető: a lakossági fűtés miatt megnövekedett szerves anyagkibocsátásra, a kevesebb napsugárzás hatására visszszorult fotokémiai oxidációra, valamint az alacsonyabb hőmérséklet hatására bekövetkező kondenzációs folyamatokra. A mintavételek során a PM10-es frakciónak átlagosan kb. 45%-át tette ki a teljes szerves

széntartalom és ennek 18%-a volt a vízdíható szerves széntartalom. Ebből következik, hogy a PM10-es frakció 8%-a biológiailag könnyen hozzáférhető szerves vegyületekből áll. A 23. táblázatban különböző városokkal összehasonlítva láthatóak az általam mért eredmények. A táblázat alapján megfigyelhető, hogy a Budapesten mért értékek közel azonos koncentráció tartományba esnek a más városokban mért értékekkel [42,56,151,152].

	Budapest 2004-2007	Bécs 2000	Mumbai 1999	Szöul 1994	Washington 1994
TC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	12,6	9,23	39,1	19,5	5,0

23. táblázat: Budapesten mért teljes széntartalom adatok összehasonlítása más nagyvárosokban mért értékekkel

A szerves anyag tömegének kiszámításához a kapott teljes szerves széntartalmat egy faktossal szorozni kell, melynek értéke függ attól, hogy milyen környezetben történt a mintavétel. Városi aeroszolok esetében ez a faktor a teljes szerves frakcióra általában 1,2 és 1,6 között [153-155], míg a vízdíható szerves frakció esetében a faktor 1,7 és 2,3 között változik [156]. A számításokat elvégezve a szerves anyag a teljes portterhelés tömegének 55-70%-át teheti ki, míg a vízdíható szerves anyagra ez 14-18% között változhat.

6.5. Kromatográfias vizsgálatok alapján kapott eredmények

6.5.1. Extrahálható szénhidrogén-tartalom meghatározása

Az extrahálható szénhidrogén-tartalom (EPH) alatt a C10-C40 szénatomszámú alifás szénhidrogének összességét értjük. Az eredmények alapján ez a frakció a PM10-es porterhelés kb. 4 %-át, valamint a teljes szerves széntartalom kb. 9 %-át teszi ki. A három mintavételi év alatt a koncentrációjuk jelentősen nem változott (24. táblázat), viszont egy éven belül jelentős szezonális változások voltak megfigyelhetőek (25. táblázat). A legnagyobb koncentrációkat ősszel mértem, a legkisebbeket pedig nyáron.

mintavételi év	EPH $\mu\text{g}/\text{m}^3$	PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	EPH/PM10 %	TC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	EPH/TC %
2004-2007	1,12	27,75	4,0	12,57	8,9
2004-2005	0,99	29,89	3,3	12,41	8,0
2005-2006	1,18	27,17	4,4	12,28	9,6
2006-2007	1,20	26,20	4,6	13,04	9,2

24. táblázat: Az extrahálható szénhidrogén-tartalom változása a mintavételi időszakban és a porterheléshez és a szerves széntartalomhoz viszonyított aránya

EPH-tartalom / $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
ősz	tél	tavasz	nyár
2,144	1,214	0,714	0,420

25. táblázat: Az extrahálható szénhidrogén-tartalom szezonális változása

6.5.2. Policiklusos aromás szénhidrogének (PAH) vizsgálata

Az általam használt módszerrel 19 poliaromás szénhidrogén vizsgálatára nyílt lehetőség. Ezek közül mennyiségi kiértékelésre csak 13 PAH mérési eredményei voltak alkalmasak, a mintavétel során használt nagy áramlási sebesség és a minta-előkészítés során alkalmazott szilárdfázisú extrakciós oszlop kis molekulatömegű PAH-okra mutatott rossz elválasztási hatásfoka miatt. A mennyiségi kiértékelésre a következő PAH-ok kerültek: fenantren, antracén, fluorantén, pirén, benzo(a)antracén, crizén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(e)pirén, benzo(a)pirén, indeno(1,2,3-cd)pirén, dibenzo(a,h)antracén

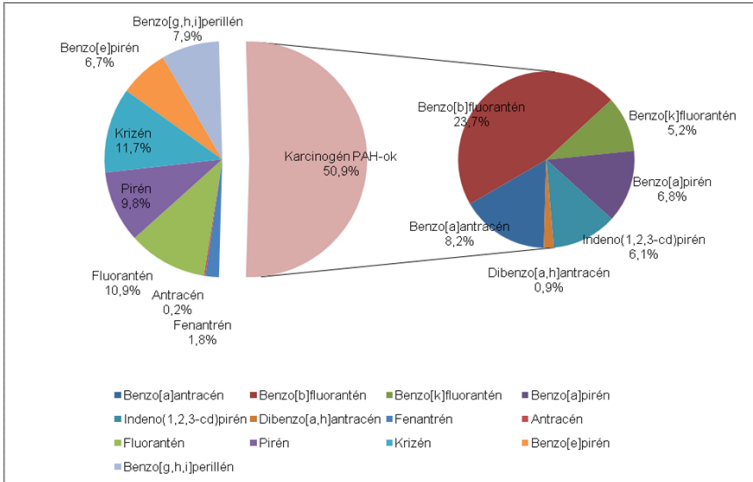
és benzo(g,h,i)perilén. A felsorolás alapján látható, hogy az egészségügyi szempontból fontos PAH komponensek mennyiségi meghatározását sikerült elvégezni. A budapesti PM10-es aeroszol mintákban mért koncentráció értékek a 26. táblázatban láthatóak.

	2004-2005	2005-2006	2006-2007	Átlag ng/m ³
	Éves átlag koncentrációk / ng/m ³			
Fenantrén (Phe)	0,04±0,02	0,06±0,06	0,05±0,06	0,05±0,05
Antracén (Ant)	0,005±0,003	0,007±0,008	0,006±0,006	0,006±0,006
Fluorantén (Flt)	0,23±0,20	0,37±0,75	0,30±0,39	0,30±0,49
Pirén (Pyr)	0,21±0,20	0,33±0,64	0,27±0,34	0,27±0,43
Benzo[a]antracén (BaA)	0,21±0,23	0,23±0,45	0,25±0,38	0,23±0,35
Krizén (Cry)	0,33±0,35	0,32±0,58	0,32±0,46	0,32±0,46
Benzo[b]fluorantén (BbF)	0,73±0,71	0,62±0,79	0,60±0,77	0,65±0,74
Benzo[k]fluorantén (BkF)	0,13±0,15	0,13±0,14	0,17±0,25	0,14±0,18
Benzo[e]pirén (BeP)	0,21±0,19	0,17±0,20	0,18±0,24	0,19±0,20
Benzo[a]pirén (BaP)	0,18±0,18	0,17±0,24	0,21±0,33	0,19±0,25
Indeno(1,2,3-cd)pirén (IcdP)	0,18±0,17	0,16±0,20	0,16±0,22	0,17±0,19
Dibenzo[a,h]antracén (DBahA)	0,03±0,04	0,02±0,03	0,02±0,04	0,03±0,04
Benzo[g,h,i]perillén (BghiP)	0,24±0,21	0,22±0,22	0,20±0,25	0,22±0,22
BaPE-index	0,286	0,263	0,305	0,284

26. táblázat: A Budapesten mért PAH-koncentrációk éves és három éves átlaga

A PAH-koncentrációk összege 0,2 és 14,9 ng/m³ között változott a mintavételi időszak alatt, az átlagos koncentráció pedig 2,8 ng/m³-nek adódott, ami átlagosan a PM10-es frakció tömegének mintegy 0,01%-át teszi ki. Az erősen karcinogén poliaromás szénhidrogének (BaA, BbF, BkF, BaP, DBahA és IcdP) a teljes mért PAH koncentrációnak kb. 50%-át tették ki (21. ábra). A mintavételi helyszínen a fő PAH komponens a motorizált közlekedési eszközök kibocsátásához erősen köthető benzo(b)fluorantén volt 0,65 ng/m³ átlagos

koncentrációval, melyet a krizén, fluorantén és pirén követett, más nagyvárosokban végzett vizsgálatokhoz hasonlóan [158].



21. ábra: Az egyes PAH-ok hozzájárulása a teljes PAH-koncentrációhoz

A benzo(a)pirin koncentrációja, melyet gyakran használnak légszennyezési indikátorként és Világegészségügyi Szervezet (WHO) ajánlása alapján a PAH-ok által okozott karcinogén hatás jellemzésére [157], 0,01-1,16 ng/m³ koncentráció tartományon belül változott. A jelenleg hatályban lévő 1 ng/m³-es napi egészségügyi határértéket (14/2001 rendelet) a mintavételi alkalmak során csak egyetlen alkalommal haladta meg a benzo(a)pirin koncentrációja, 2006 novemberében. A 0,12 ng/m³ éves határértéket a benzo(a)pirin átlagos koncentrációja viszont mind a három mintavételi évben meghaladta. Más kutatók által mért adatokkal összehasonlítva a Budapesten mért értékek olyan városokban mért értékekhez estek közel, mint Santiago de Chile (Chile), München (Németország), Athén (Görögország) és Hong Kong (Kína) [121,125,158,159]. A karcinogén hatás leírására a benzo(a)pirin koncentrációjánál jobban használható az úgynevezett benzo(a)pirin ekvivalens toxicitási index (BaPE). Az index számítása az alábbi módon történik: $BaPE=0.06 \cdot BaA+0.07 \cdot (BbF+BkF)+BaP+0.6 \cdot DbahA+0.08 \cdot IcdP$ [107,157], amely egyenlet

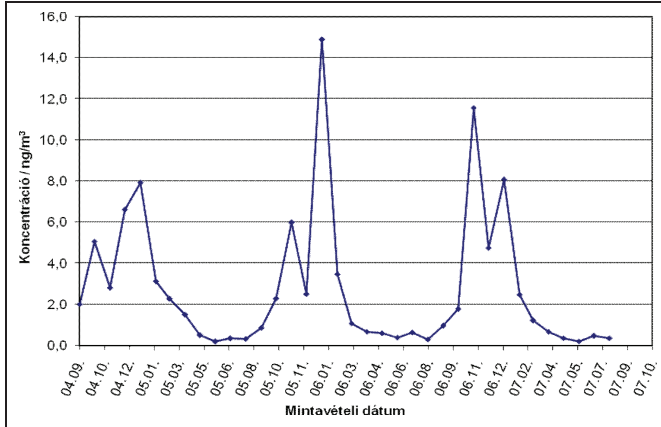
segítségével a BaP koncentrációján kívül figyelembe lehet venni az egészségre leginkább ártalmas PAH-ok koncentrációját is. A budapesti aeroszol esetében a BaPE-index 0,02 és 1,61 ng/m³ között változott. A PAH-ok és ezáltal a BaPE-index esetében is erős szezonális hatások figyelhetők meg (27.táblázat).

	Ősz	Tél	Tavaszi	Nyár
Fenantrén (Phe)	0,04 ± 0,02	0,10 ± 0,08	0,04 ± 0,02	0,020 ± 0,005
Antracén (Ant)	0,010 ± 0,003	0,01 ± 0,01	0,004 ± 0,002	0,002 ± 0,001
Fluorantén (Flt)	0,27 ± 0,24	0,76 ± 0,80	0,12 ± 0,08	0,05 ± 0,02
Pirén (Pyr)	0,27 ± 0,24	0,67 ± 0,68	0,10 ± 0,07	0,04 ± 0,02
Benzo[a]antracén (BaA)	0,30 ± 0,38	0,53 ± 0,46	0,06 ± 0,05	0,02 ± 0,01
Krizén (Cry)	0,41 ± 0,45	0,75 ± 0,59	0,10 ± 0,08	0,03 ± 0,02
Benzo[b]fluorantén (BbF)	0,94 ± 0,78	1,36 ± 0,72	0,23 ± 0,15	0,08 ± 0,03
Benzo[k]fluorantén (BkF)	0,23 ± 0,26	0,27 ± 0,14	0,05 ± 0,04	0,02 ± 0,01
Benzo[e]pirén (BeP)	0,29 ± 0,25	0,36 ± 0,18	0,07 ± 0,04	0,03 ± 0,01
Benzo[a]pirén (BaP)	0,31 ± 0,35	0,36 ± 0,22	0,06 ± 0,03	0,02 ± 0,01
Indeno(1,2,3-cd)pirén (IcdP)	0,25 ± 0,22	0,34 ± 0,17	0,06 ± 0,03	0,02 ± 0,01
Dibenzo[a,h]antracén (DBaA)	0,03 ± 0,05	0,06 ± 0,04	0,01 ± 0,01	0,001 ± 0,003
Benzo[g,h,i]perilén (BghiP)	0,34 ± 0,25	0,41 ± 0,18	0,09 ± 0,05	0,04 ± 0,02
Bape-index	0,45	0,57	0,09	0,03

27. táblázat: PAH koncentrációk és a BaPE-index szezonális változása ng/m³-ben

Téli hónapokban a többi évszakhöz képest jelentősen magasabb PAH-koncentrációkat mértem. Mivel a policiklusos aromás szénhidrogének közepesen illékony vegyületek, ezért a légköri hőmérséklet nagymértékben befolyásolhatja, hogy milyen mértékben kondenzálódnak az aeroszol részecskéken. A hőmérséklet mellett a napsugárzás mértéke is befolyásolhatja a PAH-koncentrációt, mivel fotokémiai oxidációs folyamatok során a PAH-ok átalakulnak. Ez a megfigyelés megegyezik más, a témával kapcsolatos tanulmányokban foglaltakkal [114,130,160]. A PAH-koncentrációk összegének szezonális változása a 22. ábrán figyelhető meg. A Széna-téri minták esetében a nyáron mért értékekhez képest a télen mért koncentrációk átlagosan 20-szor nagyobbak voltak. A legnagyobb növekedés a dibenzo(a,h)antracén és benzo(a)antracén esetében volt megfigyelhető 54- illetve 32-szeres növekedéssel. Az adatok alapján egyértelműen kijelenthető, hogy a részecskéhez kötött PAH-ok esetében egészségügyi kockázattal első sorban a téli hónapokban kell számolni, nyári

hónapokban a PAH-ok nem az aeroszolrészecskékhez kötve vannak jelen a levegőben, így az általam alkalmazott mintavételi módszer alkalmazásával nem vizsgálhatók.



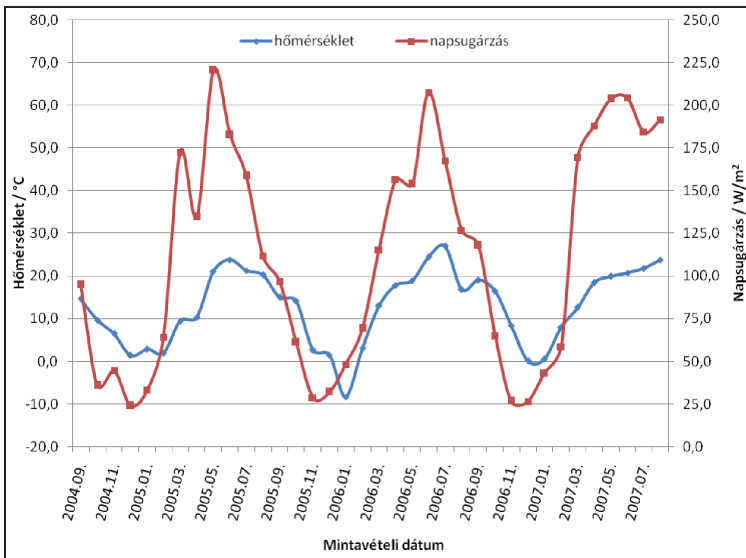
22. ábra: A PM10-hez kötött PAH-ok koncentráció összegének szezonális változása

A poliaromás szénhidrogének egymáshoz viszonyított arányaiból a kibocsátó forrásra ill. forrásokra lehet következtetni [161]. Az adatok alapján számolt arányokat a 28. táblázatban tüntettem fel. A mintavételi hely adottságainak megfelelően a kapott arányok első sorban a PAH-ok közlekedés eredetű kibocsátó forrásaira utalnak. A BbF + BkF/BghiP, BghiP/IcdP, BaP/BgP és IcdP/IcdP + BghiP arányok, melyek a következő értékekkel jellemezhetőek 1,31; 1,31; 0,85 és 0,43, közel esnek a dízelüzemű gépjárművek kibocsátására jellemző arányokhoz [161]. Benzín üzemű járművek esetében az IcdP/IcdP + BghiP arány alacsonyabb, 0,18–0,2 tartományon belül változik, míg dízel üzemű járművek esetében a jellemző érték 0,37–0,46 tartományban mozog [161,162]. Az 1,10 értékkel jellemezhető Flt/Pyr arány egy kissé magasabb az irodalomban található benzín üzemű gépjárművekre jellemző értékeknél. A BaA/Chr (0,71), BaA/BaA + Chr (0,41) és Flt/Flt + Pyr (0,52) arányok jó egyezést mutatnak az irodalomban előforduló, gépjárművekre jellemző kibocsátási értékekkel [163,164].

	Flt/Pyr	(BbF+BkF)/BghiP	BgP/lcdP	BaP/BghiP	BaA/Chr	Pyr/BaP	Flt/(Flt+Pyr)	BaA/(BaA+Chr)	lcdP/(lcdP+BghiP)
Budapest	1,10	1,31	1,31	0,85	0,71	1,45	0,52	0,41	0,43
gépjárművek		0,20-1,72	1,0-2,7	0,3-0,78	0,63				
benzínüzemű	<1,0	0,33	3,5-3,8	0,3-0,4	0,28-1,2	0,85	0,43	0,37	0,18
diezelüzemű		1,6	1,1-1,2	0,46-0,81	0,17-0,36	0,81		0,45	0,37-0,46
faégetés	1,0				0,93	0,71	0,56-0,67	0,48-0,54	0,58-0,69
szénégetés	1,4		1,1	0,9-6,6	1,0-1,2				0,64
hulladékégető				0,14-0,60					

28. táblázat: A budapesti adatok alapján számolt PAH-arányok értékei és a különböző kibocsátó források esetén meghatározott értékek [161,162,167]

Ezek mellett Sicre és munkatársai [163] kimutatták, hogy az 1-nél nagyobb Flt/Pyr arány égetéses (pirolitikus) forrásra utal, ami arra enged következtetni, hogy a PAH-ok kibocsátásáért budapesti aeroszol esetében elsősorban ilyen típusú források lehetnek a felelősek. A BeP/BeP+BaP-arány segítségével a vizsgált aeroszol “kora” is megállapítható, hiszen ezt az arányt erősen befolyásolja a légkör reaktivitása, mivel a BaP könnyen bomlik fény és oxidálószerrek hatására, míg a BeP stabilabb. Friss kibocsátások esetében a benzo(e)pirén és benzo(a)pirén koncentrációja közel azonos [161,165], ezért a megnövekedett arány esetében az aeroszol részecske öregedésére lehet következtetni. Mivel a tanulmány során a mért értékek 0,46 és 0,57 között változtak, ezért egyértelmű volt a PAH-ok folyamatos, friss kibocsátása. Nyáron a mért BeP/(BeP+BaP) arány magasabb (0,57), míg télen alacsonyabb volt (0,51). A nyári magasabb BeP/(BeP + BaP) arány a magas hőmérséklet és erős napsugárzás (23. ábra) hatására bekövetkezett BaP-bomlásra utal.



23. ábra: A hőmérséklet és napsugárzás mértékének változása a mintavételi időszak alatt

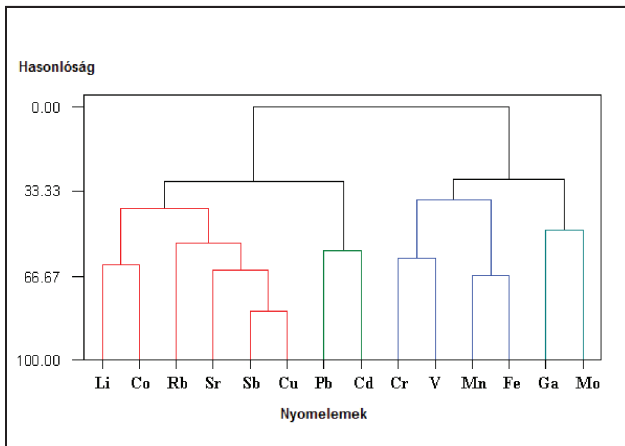
A BgP/BeP-arány a PAH-kibocsátás közlekedési hozzájárulására utal, a magasabb értékek nagyobb hozzájárulást jelentenek [166]. Az eredmények arra engednek következtetni, hogy a mintavételi időszak során a budapesti aeroszol esetében a szerves anyagok egyik fő forrása a fosszilis tüzelőanyag égetéssel üzemelő gépjárművek kibocsátása. Az arány Budapesten a nyáron mért 1,3-as arányról téle 1,2-re csökkent, ami a nem közlekedés eredetű kibocsátó források egyidejű jelenlétére utal. Az ősszel és télen megnövekedett BbF + (BkF/BghiP)-arány is nem-közlekedés eredetű forrásra utal, mint például a lakossági fűtésből származó korom (29. táblázat).

	Ősz	Tél	Tavaszi	Nyár
Flt/Pyr	1,01	1,12	1,14	1,20
(BbF + BkF)/BghiP	1,57	2,03	0,79	0,57
BghiP/lcdP	1,49	1,24	1,59	1,78
BaP/BghiP	0,73	0,84	0,66	0,62
BghiP/BeP	1,28	1,20	1,31	1,27
BaA/Chr	0,69	0,68	0,65	0,51
PYR/BaP	1,15	1,68	1,75	1,84
Flt/(Flt+Pyr)	0,50	0,53	0,53	0,54
BaA/(BaA+hrR)	0,41	0,40	0,39	0,31
lcdP/(lcdP+BghiP)	0,40	0,45	0,39	0,36
BeP/(BeP+BaP)	0,53	0,51	0,54	0,57

29. táblázat: PAH diagnosztikai paraméterek szezonális változása

6.6. A budapesten mért aeroszol adatok kemometriai értékelése

A kemometriai vizsgálatok elvégzése során SCAN for WindowsTM és Statistica for WindowsTM szoftvereket használtam. A kemometriai értékelés során kihagytam a mért komponensek közül azokat, melyek esetében több alkalommal nem tudtam meghatározni a koncentrációkat (kimutatási határalatti) illetve a gázszennyezők közül azokat melyek esetében az adatok hiányosak voltak. A többváltozós statisztikai elemzések előtt az adatokat normáltam és centráltam. A nyomelemek vizsgálata esetében a Ward-féle hierarchikus klaszteranalízist használtam, euklideszi távolságok megadásával. A nyomelemek közül az analízis a következőkre volt megvalósítható: V, Cd, Cu, Sb, Cr, Pb, Mn, Fe, Co, Rb, Sr, Ga, Sn, Li és Mo. Az első esetben a királyvízes feltárás során kapott koncentráció adatok alapján végeztem az elemzést. Az osztályozás eredménye a 24. ábrán (dendrogrammon) látható.

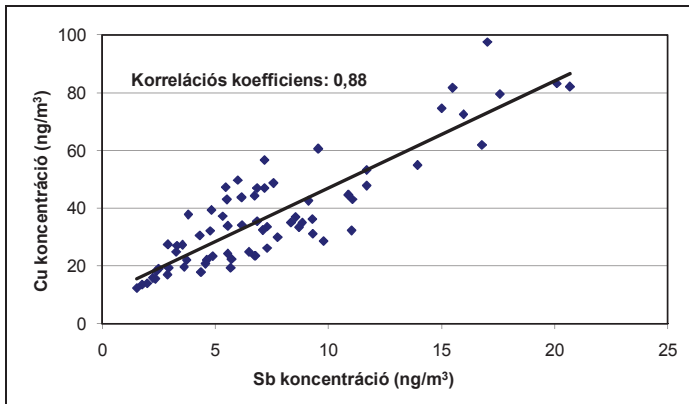


24. ábra: A királyvízes feltárással kapott eredményeken végzett hierarchikus klaszteranalízis eredménye

Az analízis után a nyomelemeket négy csoportba tudtam sorolni:

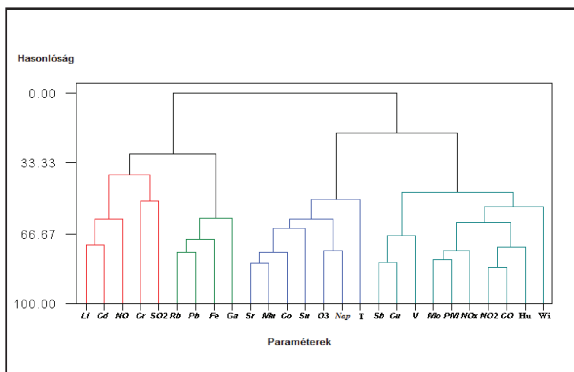
1. klaszter: Li, Co, Rb, Sr, Sb és Cu
2. klaszter: Pb és Cd
3. klaszter: Cr, V, Mn és Fe
4. klaszter: Ga és Mo

A csoportosítás alapján látható, hogy a réz és antimon egy csoportba kerültek. A két nyomelem az elsősorban közlekedési-eredetű komponensek közé tartozik. Mindkét elem a gépjárművek fékpofáiban található meg ötvözőként és ennek kopásával kerül a légkörbe. Külön megvizsgálva a két elemet a korrelációs együtthatójuk 0,88-nak adódott (25. ábra), ami erős korrelációnak felel meg, az irodalomban már leírtaknak megfelelően [95,168,169].



25. ábra: A réz- és antimon-koncentrációk közötti korreláció

A második esetben a vizes extrakció során nyert adatok, a gázzennyezők koncentrációi valamint a meteorológiai paraméterek segítségével végeztem az analízist. Az eredmények alapján (26. ábra) látható, hogy sem a meteorológiai paramétereknek, sem a gázzennyezőknek nincs jelentős befolyása a nyomelemek vízoldható koncentrációjának alakulásához.



26. ábra: A gázzennyezők és meteorológiai paraméterek, nyomelemek vízoldhatóságára gyakorolt hatásának vizsgálata (Nap - napsugárzás intenzitása, T - hőmérséklet, PM - PM10-es frakció tömegkoncentrációja, Hu - páratartalom, Wi - szélesség)

A forrásazonosítás illetve a további összefüggések vizsgálatának érdekében az adatokon varimax rotációt követően faktoranalízist végeztem. Az analízis alapján kapott 8 faktor a teljes variancia mintegy 90%-át lefedi. A faktoranalízis során kapott eredményeket a 30. táblázat összegzi.

	Hozzájárulás >0,6	Hozzájárulás <-0,6	Variancia %
1. faktor	PAH, NO, SO ₂ , CO	hőmérséklet, napsugárzás	31,9
2. faktor	Li, Sr, Mo, Cd, Sb, Pb, Co, V, Cr, Ni, Cu		20,8
3. faktor	Sn, Bi, U, Mn, Fe, Cu, Zn		11,1
4. faktor	NO, páratartalom	napsugárzás, O ₃	7,7
5. faktor	PM10, TC, EPH	szélesség	6,2
6. faktor	SO ₂ , NO ₂		5,4
7. faktor	Pt		3,7
8. faktor	Cr, Mn, Cu		4,1

30. táblázat: A mért komponensek megoszlása a faktoranalízis alapján

Az osztályozás alapján az első csoportba kerültek a PAH-ok, NO, CO és a SO₂. A diagnosztikai PAH-arányok alapján egyértelmű volt, hogy a fő forrásuknak a dízelüzemű gépjárműveket tekinthetjük és mellettük a forgalomhoz köthető gázszennyezőket sorolta az analízis egy csoportba. Szintén ehhez a csoporthoz tartoznak jelentős negatív hozzájárulással a hőmérséklet és a napsugárzás. A faktoranalízis segítségével igazolni tudtam, hogy a PAH koncentrációk jelentős szezonális változásának az okai, a napsugárzás hatására bekövetkező fotokémiai oxidációs folyamatok, valamint a részecskék felületén a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező párolgási illetve kondenzációs folyamatok. A második csoportba elsősorban a közlekedéshez köthető nyomelemek kerültek (Cu, Mo, Pb, Sb, Cd) a faktoranalízis során is látható, hogy sem a gázszennyezők sem a meteorológiai paramétereknek nem befolyásolják ezen elemek koncentrációját. A harmadik csoportba szintén csak nyomelemek kerültek, amelyek feltehetőleg nem közlekedés eredetű forrásból származnak, a pontos forrásazonosításhoz további vizsgálatokra lenne szükség. A negyedik csoportban egy jól ismert összefüggést lehet felfedezni, a NO és az O₃ között fennálló negatív korrelációt. A páratartalom és a napsugárzás közötti összefüggés is egyszerűen értelmezhető. A napsugárzás mennyisége és az ózon koncentráció közötti korreláció is magyarázható, mivel a troposzférikus ózon keletkezése fotokémiai reakciók során játszódik le. A hatodik csoportba a PM10-es por koncentráció, a teljes széntartalom valamint az extrahálható szénhidrogén tartalom került. Ezen összegparaméterek koncentrációját nagymértékben befolyásolja a szélsébség. A hatodik csoportba a SO₂ és a NO₂ került. A hetedik csoportba jól elkülönülve a platina került, mely forrásának egyértelműen a gépjárművek katalizátora tekinthető. A nyolcadik csoportba a Cr, Mn és a Cu kerültek. A csoportosítások alapján látható, hogy néhány komponens esetében feltehetőleg több forrásról lehet szó (Cr, Mn, Cu, SO₂), a fémek esetében a mintavételi hely közvetlen közelében lévő villamos pálya illetve felsővezeték lehetséges, mint magyarázat. Azonban a források pontos azonosítása jelenlegi ismereteim alapján nem lehetséges, további vizsgálatokat igényelnek.

6.7. Nemzetközi együttműködések keretén belül végzett aeroszol-vizsgálatok

Nemzetközi együttműködések keretében argentin és kínai aeroszol minták elemzését is elvégeztem. A mintavételi városok lakossága:

Kína, Wuhan: 9,4 millió lakos; Magyarország, Budapest: 1,7 millió lakos; Argentína, San Nicolás: 100 ezer lakos

A mérések eredményeit, a relatív szórásokat (RSD%) valamint a dúsulási faktorokat (EF) a 31. táblázatban tüntettem fel. Wuhan és Budapest esetében a minták a nagyvárosokra jellemző, míg a San Nicolás-beli minták külvárosra, részben ipari és mezőgazdasági területekre jellemző aeroszolnak feleltek meg. A PM10-es portterhelés esetében a legnagyobb értékeket San Nicolás esetében mértem ($138 \mu\text{g}/\text{m}^3$), melyet Wuhan, majd Budapest követett. Az Európában érvényben lévő PM10-es portterhelésre vonatkozó éves határértéket San Nicolásban és Wuhanban is túllépték, az amerikai kontinensen érvényben lévő határértéket viszont nem. A teljes szerves széntartalom portterheléshez viszonyított arányai alapján, Budapesten és Wuhanban a városi aeroszolokra jellemző magas arányokat figyeltem meg (40-45%), míg az argentin minták esetében ez az arány jóval kisebb volt. A legtöbb nyomelem esetében a legnagyobb koncentrációkat Wuhanban mértem, melynek okai lehetnek a jóval nagyobb lakosság és nagyobb számú ipari létesítmény, különös tekintettel a nehéziparra. Az ólom és kadmium esetében a mért átlagértékek meghaladták az éves egészségügyi határértéket. San Nicolás esetében magas koncentrációban voltak jelen a Fe, Mn, V, Co, U, Be és Li. Ezen komponensek egy részének esetében a magasabb koncentrációkért a város acélipara tehető felelőssé. A közlekedési eredetű nyomelemek esetében (Sb, Pb, Cd, Cu, Zn és Mo) itt mértem a legkisebb értékeket, mivel San Nicolásban a forgalom jóval kisebb mértékű, mint a vizsgált másik két városban. Budapest esetében a másik két városhoz képest magasabb koncentrációban volt jelen a réz, aminek oka a jelentős gépjárműforgalom mellett, a mintavételi hely közvetlen közelében futó villamos vonal lehet. A közlekedési eredetű nyomelemek kivételével Budapesten mértem a legkisebb értékeket. A három mintavételi hely tekintetében elmondható, hogy a mért komponensek alapján a budapesti levegő szennyezettsége tekinthető a legalacsonyabbnak.

	Wuhan			San Nicolás			Budapest		
	átlag / ng/m ³	RSD%	EF	átlag / ng/m ³	RSD%	EF	átlag / ng/m ³	RSD%	EF
Li	3,6	29,6	3,6	8,2	61,6	5,2	0,9	79,2	3,2
Be	<0,01		-	0,5	37,3	2,3	0,02	84,1	-
Rb	16	31,4	3,4	12,4	91,0	1,8	1,8	73,4	1,4
Sr	21	54,3	1,1	-		-	5,2	84,9	1,0
Sn	26	107,5	250	1,5	92,1	9,7	12	83,2	430
Sb	18	81,5	1840	4,9	110,0	320	8	77,1	2880
Te	1,3	93,7	2520	<0,01		-	0,03	85,2	216
Tl	1,8	34,6	70	0,2	76,1	5,8	0,09	149,2	13
Pb	354	52,4	540	9,9	72,2	9,7	30	92,5	166
Bi	11	81,7	1070	0,3	136,0	18,9	0,27	63,6	97
U	0,2	45,3	2,6	0,2	29,5	1,7	0,03	66,6	1,2
V	6,7	29,6	1,0	10,4	61,1	1,0	3	69,1	1,6
Cr	13	54,6	2,7	8,5	109,3	1,1	6,9	64,0	5,0
Mn	104	59,5	2,2	127,7	71,6	1,7	27	55,2	2,0
Fe	2517	45,8	-	3903,2	75,0	-	2120	89,2	-
Co	0,9	42,1	0,9	0,9	47,7	0,9	0,32	67,3	0,9
Ni	15	61,9	3,9	4,7	96,8	0,9	2,7	65,0	2,6
Cu	31	64,9	11,4	7,6	77,1	1,8	37	51,3	49
Zn	347	56,1	98	37,0	121,8	6,8	53	72,3	55
Ga	3,2	62,4	4,2	0,7	61,3	0,9	0,24	72,9	1,2
Mo	3,0	41,2	40	1,4	106,8	12,4	2,5	54,2	120
Ag	1,2	64,2	340	0,3	136,0	48,6	0,2	849,8	206
Cd	9,0	135,4	900	0,2	78,2	12,8	1,1	116,3	400
Pt	0,1	206,9	116	0,02	33,8	27,0	0,01	90,2	72
PM10	81000	40,0		138000	50,7		28000	33,9	
TC	33000	64,7		22000	60,3		13000	35,8	
TC/PM10*100	41%			16%			46%		

31. táblázat: Wuhanban, San Nicolásban és Budapesten mért adatok összehasonlítása

A dúsulási faktorok vizsgálatából egyértelműen kiderül, hogy az antropogén hatás San Nicolás esetében a legkisebb. Ott 10-nél nagyobb dúsulási faktorról jellemezhető az Sn, Sb, Bi, Mo, Ag, Cd és Pb, viszont ezek az értékek minden esetben kisebbek, mint a másik két városban mért faktorok. Budapest és Wuhan esetében még további öt nyomelem esetében beszélhetünk 10-nél nagyobb faktorról (Te, Tl, Pb, Cu, Zn). A nagyobb faktorokat a legtöbb komponens esetében Wuhanban mértem. Budapest esetében nagy faktorokkal jellemezhető a Sn, Sb, Cu és Mo, melyek az ón kivételével elsősorban közlekedés eredetű forrásra utalnak.

7. Összefoglalás

A szállóporban található nyomelemek és szerves vegyületek egészségügyi szempontból nagy jelentőséggel bírnak. Doktori munkám célja volt, hogy átfogó képet nyújtsak a budapesti aeroszol PM10 frakciójának összetételéről. A mintavételekre 2004 szeptembere és 2007 augusztusa között került sor Budapesten, a Széna téren, ahol az elsődleges szennyező forrásnak a közlekedést tekinthetjük. Megállapítottam, hogy a vizsgált nyomelemek koncentrációja egy esetben sem haladta meg a hatályos egészségügyi határértékeket, noha a PM10-es aeroszol frakció tömegkoncentrációja rendszeresen túllépi azt. Az adatok klaszteranalízissel történt kiértékelése azt mutatta, hogy a gépjárművek fékbetétjének kopásából származó Sb és Cu koncentrációprofilja rendkívül hasonló, ami megerősítette az azonos eredetre vonatkozó feltételezést. Vízdoldhatóság tekintetében kitűnt a Zn és a Tl, mely elemek esetében a vizes extrakció után mért koncentráció a királyvizes feltárás során kapott koncentráció 70-100%-át tette ki és a Mn, Cu, Sr, Sb, Rb, V és Cd esetében is jelentős (30-50%) volt a vízdoldható frakció aránya. A gépkocsi-katalizátorokból származó Pt összkoncentrációja mérhető volt, de a vízdoldható frakcióban nem volt kimutatható. A kapott értékeket összehasonlítva Európai nagyvárosokban mért értékekkel nem találtam nagyságrendi eltérést. A platina koncentrációt az aeroszol mintákon kívül budapesti és bécsi villamosvezetők vizeletmintáiból is meghatároztam. Az budapesti villamos-vezetők vizeletében a platina koncentrációja mintegy 2,6-szorosa volt a bécsi mintákban mértekhez képest. Ez a különbség a hazai katalizátoros gépkocsik jelentős részének elavult voltára vezethető vissza. A széntartalom mérések alapján a PM10-es porterhelésnek mintegy 50%-a szerves szén volt. A teljes szerves széntartalom mintegy 20%-át vízdoldható komponensek tették ki. A mért poliaromás szénhidrogének közül a legjelentősebb a közlekedési eredettel jellemezhető benzo(b)fluorantén volt. A téli időszakban jelentősen magasabb poliaromás szénhidrogén koncentrációkat figyeltem meg az aeroszolban a többi évszakhhoz viszonyítva, melynek okát faktoranalízis segítségével magyarázni tudtam. Diagnosztikai PAH-arányok segítségével igazoltam, hogy a mintavételi helyen a PAH-ok fő forrásának a dízel-üzemű gépjárművek tekinthetők.

8. Summary

The trace elements and organic compounds found in airborne particulate matter have important health implications. The goal of this study was to give an overview about the concentration of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons as well as the total organic / inorganic carbon (TOC/TIC) content in the PM10 aerosol fraction in Budapest. The sampling took place in Budapest, Hungary between September 2004 and August 2007 in the downtown where the primary source of pollution is the heavy traffic. In terms of trace element concentration, the health criteria guideline values were never exceeded during the sampling period, although the PM10 mass concentration exceeds the guideline value regularly. Chemometric analysis performed on the data showed that Sb and Cu have very similar concentration profile and this strengthens the assumption that their emission source is the same as well, namely the wear of the brake pads. The thallium and the zinc were found to be the most water soluble elements (70-100%), however the water soluble fraction was also very significant (30-50%) in the case of Mn, Cu, Sr, Sb, Rb, V and Cd. The platinum concentration, arising from the catalysts could be measured from the aqua regia extract, but it was not detectable from the simple aqueous extract. Comparing the results to data obtained in other European cities, the measured concentrations were in the same order of magnitude. The platinum concentration was also measured from urine samples of tram drivers from Budapest and Vienna. The median of the results from Budapest was about 2,6-fold higher than that of in Vienna. It is assumed that the reason for this is the higher ratio of new cars and new automobile catalysts in Vienna. Based on the data obtained from the carbon analysis, about 50 % of the PM10 mass concentration was organic carbon, and about 20 % of the total carbon was in water soluble form. The major PAH compound on the monitoring site was the traffic related benzo(b)fluoranthene. Relatively higher concentrations of PAHs were detected in aerosol samples taken in winter compared to that of other seasons, which could be explained with the help of factor analysis. Using the diagnostic PAH ratios it could be proven that the main sources of the PAHs on the sampling site are the diesel-fuelled vehicles.

9. Irodalom

- [1] R.N. Colvile, E.J. Hutchinson, J.S. Mindell, R.F. Warren. The transport sector as a source of air pollution. *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1537-1565
- [2] Fenger J., Urban air quality. *Atmospheric Environment* 33 (1999) 4877-4900
- [3] Saxena, P., Hildemann, L.M., Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24 (1996) 57–109.
- [4] Jacobson, M.C., Hansson, H.-C., Noone, K.J., Charlson, R.J., Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Review of Geophysics* 38 (2000) 267–294.
- [5] Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentene, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J.-P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 1053–1123.
- [6] Papp Sándor, Rolf Kümmel, Környezeti kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992.
- [7] Dr. Salma Imre, Környezeti kémia és környezetvédelem, ELTE egyetemi jegyzet, 2002.
- [8] Frank Raes, Rita Van Dingenen, Elisabetta Vignati, Julian Wilson, Jean-Philippe Putaud, John H. Seinfeld, Peter Adams. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34 (2000) 4215-4240.
- [9] Garay Ferenc , A levegő kémiai minősítése, ELTE egyetemi jegyzet, 2002.
- [10] Mészáros, E. , A levegőkémia alapjai, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977.
- [11] Mészáros, E. , Levegőkémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1997.
- [12] Mészáros, E. , Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1999.

- [13] Costa M., Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis. *Annu Rev Pharmacol Toxicol*, 31 (1991) 321–337.
- [14] K.Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken, Platinum group elements in the environment and their risk assessment. *The Science of the Total Environment*, 318 (2004) 1-43.
- [15] Andreae MO., Crutzen PJ., Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276 (1997) 1052-1058.
- [16] Bruce A. Albrecht, Aerosols, cloud microphysics, and Fractional Cloudiness, *Science*, 245 (1989) 1227-1230.
- [17] S. Twomey, Pollution and the Planetary Albedo, *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 120-125.
- [18] Andreae MO., Jones CD., Cox PM., Strong present-day aerosol cooling implies a hot future, *Nature*, 435 (2005) 1187-1190.
- [19] Dr. Várkonyi Tibor, A levegőszennyeződés, Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1977.
- [20] Roy M. Harrison, Jianxin Yin, Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?, *The Science of the Total Environment*, 249 (2000) 85-101.
- [21] Grossi CM., Brimblecombe P., The effect of atmospheric pollution on building materials. *Journal de Physique IV*, 12 (2002) 197-210.
- [22] J.J. McAlister, B.J. Smith, A. Török, Transition metals and water-soluble ions in deposits on a building and their potential catalysis of stone decay. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 7657–7668.
- [23] Imre Salma, Imre Balásházy, Renate Winkler-Heil, Werner Hofmann, Gyula Záray. Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. *Aerosol Science* 33 (2002) 119–132.

- [24] Lidia Morawska, Werner Hofmann, Jane Hitchins-Loveday, Cheryl Swanson, Kerrie Mengersen, Experimental study of the deposition of combustion aerosols in the human respiratory tract, *Aerosol Science* 36 (2005) 939–957.
- [25] A.M. Ure, C.M. Davidson, *Chemical speciation in the environment*, Blackie, Glasgow, 2001.
- [26] Ian M. Kennedy, The health effects of combustion-generated aerosols, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 2757–2770.
- [27] S. Venkata Mohan, P. Chandra Mouli, Assessment of aerosol (PM10) and trace elemental interactions by Taguchi experimental design approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 69 (2008) 562–567.
- [28] S. M. Almeida, M. M. Farinha, M. G. Ventura, C. A. Pio, M. C. Freitas, M. A. Reis, M. A. Trancoso, Measuring air particulate matter in large urban areas for health effect assessment. *Water Air and Soil Pollution* 179 (2007) 43–55.
- [29] Gilmour PS., Brown DM., Lindsay TG., Beswick PH., MacNee W., Donaldson K., Adverse health effects of PM10 particles: involvement of iron in generation of hydroxyl radical. *Occup Environ Med*, 53 (1996) 817-822.
- [30] A.P. Mitra, Lidia Morawska, Chhemendra Sharma, Jim Zhang, Chapter two: methodologies for characterisation of combustion sources and for quantification of their emissions. *Chemosphere* 49 (2002) 903–922.
- [31] Szaniszló J., Ungváry G., Polycyclic aromatic hydrocarbon exposure and burden of outdoor workers in Budapest. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A*, 62 (2001) 297-306.
- [32] Donaldson K., MacNee W., The mechanism of lung injury caused by PM10. *Issues in Environmental Science and Technology*, 10 (1998) 21-32.
- [33] Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J., Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113 (2005) 823-839.

- [34] Seaton A., MacNee W., Donaldson K., Godden D., Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 345 (1995) 176-178.
- [35] Juha Pekkanen, Kirsi L. Timonen, Juhani Ruuskanen, Auvo Reponen and Aadu Mirme, Effects of Ultrafine and Fine Particles in Urban Air on Peak Expiratory Flow among Children with Asthmatic Symptoms. *Environmental Research*, 74 (1997) 24–33.
- [36] Lippmann, M; Hering, S.V. In *Air Sampling Instruments*. American Conference of Governmental Industrial Hygienists; Hering, S.V., Ed.; Cincinnati, 1989.
- [37] Lee, K.W.; Ramamurthi, M; In *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*; Willeke, K; Baron, P.A.; Eds.; Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
- [38] Bettinelli M., Spezia S., Baroni U., Bizzarri G., Determination of Trace Elements in Power Plant Emissions by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Comparison with Other Spectrometric Technique. *Microchemical Journal*, 59 (1998) 203-218.
- [39] Rizzio E., Giaveri G., Gallorini M., Some analytical problems encountered for trace elements determination in the airborne particulate matter of urban and rural areas. *The Science of the total environment*, 256 (2000) 11-22.
- [40] Nabin Upadhyay, Brian J. Majestic, Panjai Prapaipong, Pierre Herckes. Evaluation of polyurethane foam, polypropylene, quartz fiber, and cellulose substrates for multi-element analysis of atmospheric particulate matter by ICP-MS. *Anal Bioanal Chem*, 394 (2009) 255–266
- [41] Tessier A., Cambell PGC. and Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, 51 (1979) 844-851.
- [42] H. Puxbaum, B. Gomiscek, M. Kalina, H. Bauer, A. Salam, S. Stopper, O. Preining, H. Hauck, A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmospheric Environment* 38, (2004) 3949–3958.
- [43] Abdus Salam, Heidi Bauer, Karin Kassin, Shah Mohammad Ullah, Hans Puxbaum, Aerosol chemical characteristics of a mega-city in Southeast Asia (Dhaka–Bangladesh). *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 2517–2528.

- [44] C. Bilos, J.C. Colombo, C.N. Skorupka, M.J. Rodriguez Presa. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution*, 111 (2001) 149-158.
- [45] Roy M. Harrison, Rob Tilling, María S. Callén Romero, Stuart Harrad, Kym Jarvis. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 2391–2402.
- [46] Mathew R. Heal, Leon R. Hibbsa, Raymond M. Agius, Iain J. Beverland. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM10, PM2.5 and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 1417–1430.
- [47] K.F. Ho, S.C. Lee, Chak K. Chan, Jimmy C. Yu, Judith C. Chow, X.H. Yao, Characterization of chemical species in PM2,5 and PM 10 aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 31–39.
- [48] P. Chandra Mouli, S. Venkata Mohan, V. Balaram, M. Praveen Kumar, S. Jayarama Reddy. A study on trace elemental composition of atmospheric aerosols at a semi-arid urban site using ICP-MS technique. *Atmospheric Environment* 40 (2006) 136–146.
- [49] A. Ordóñez, J. Loreda, E. De Miguel, S. Charlesworth, Distribution of Heavy Metals in the Street Dusts and Soils of an Industrial City in Northern Spain. *Environmental Contamination and Toxicology*, 44 (2003) 160–170.
- [50] Patricia Smichowski, Julieta Marrero, Darío Gómez, Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of trace element in PM10 airborne particulate matter collected in an industrial area of Argentina. *Microchemical Journal*, 80 (2005) 9-17.
- [51] D. Voutsas, C. Samara, Th. Kouimtzis, K. Ochsenkühn, Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 4453–4462.
- [52] R. Chester, M. Nimmo, P.A. Corcoran, Rain water-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean. *Marine Chemistry*, 58 (1997) 293-312.

- [53] Maria Luiza D.P. Godoy, José Marcus Godoy, Luiz Alfredo Roldão, Daniela S. Soluri, Raquel A. Donagemma, Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2366–2374.
- [54] Beatrice Bocca, Stefano Caimi, Patricia Smichowski, Darío Gómez, Sergio Caroli, Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina. *Science of the Total Environment*, 358 (2006) 255– 264.
- [55] Marina Dos Santos, Darío Gómez, Laura Dawidowski, Eduardo Gautier, Patricia Smichowski, Determination of water-soluble and insoluble compounds in size classified airborne particulate matter. *Microchemical Journal*, 91 (2009) 133–139.
- [56] Chandra Venkataraman, C. Konda Reddy, Sajni Josson, M. Shekar Reddy, Aerosol size and chemical characteristics at Mumbai, India, during the INDOEX-IFP (1999). *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 1979–1991.
- [57] Silvia Canepari, Enrico Cardarelli, Cinzia Perrino, Maria Catrambone, Adriana Pietrodangelo, Marco Strincona, Two-stage chemical fractionation method for the analysis of elements and non-volatile inorganic ions in PM10 samples: Application to ambient samples collected in Rome (Italy). *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 7908–7923.
- [58] Christoph Hueglin, Robert Gehrig, Urs Baltensperger, Martin Gysel, Christian Monn, Heinz Vonmont, Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 637–651.
- [59] Akihiro Iijima, Keiichi Sato, Kiyoko Yano, Hiroshi Tago, Masahiko Kato, Hirokazu Kimura, Naoki Furuta, Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 4908–4919.
- [60] Sathrugnan Karthikeyan, Umid Man Joshi, Rajasekhar Balasubramanian, Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban airborne particulate matter: Evaluation of bioavailability. *Analytica Chimica Acta*, 576 (2006) 23–30.

- [61] Pérola C. Vasconcellos, Rajasekhar Balasubramanian, Roy E. Bruns, Odon Sanchez-Ccoyllo, Maria F. Andrade, Marlene Flues, Water-Soluble Ions and Trace Metals in Airborne Particles Over Urban Areas of the State of São Paulo, Brazil: Influences of Local Sources and Long Range Transport. *Water, Air and Soil Pollution*, 186 (2007) 63–73.
- [62] Michael J.R. Halstead, Robert G. Cunninghame, Keith A. Hunter, Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand. *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 665-676.
- [63] Yele Sun, Guoshun Zhuang, Ying Wang, Lihui Han, Jinghua Guo, Mo Dan, Wenjie Zhang, Zifa Wang, Zhengping Hao, The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 5991–6004.
- [64] Y. Qin, K. Oduyemi, Chemical composition of atmospheric aerosol in Dundee, UK. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 93–104.
- [65] M.E. Gutiérrez-Castillo, M. Olivos-Ortiz, A. De Vizcaya-Ruiz, M.E. Cebrián, Chemical characterization of extractable water soluble matter associated with PM10 from Mexico City during 2000. *Chemosphere*, 61 (2005) 701–710.
- [66] E. Rizzio, G. Giaveri, D. Arginelli, L. Gini, A. Profumo, M. Gallorini, Trace elements total content and particle sizes distribution in the air particulate matter of a rural-residential area in north Italy investigated by instrumental neutron activation analysis. *The Science of the Total Environment*, 226 (1999) 47-56.
- [67] Carmen Moscoso-Pérez, Jorge Moreda-Piñeiro, Purificación López-Mahía, Soledad Muniategui-Lorenzo, Esther Fernández-Fernández, Darío Prada-Rodríguez, Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of As, Bi, Sb, Se(IV) and Te(IV) in aqua regia extracts from atmospheric particulate matter using multivariate optimization. *Analytica Chimica Acta*, 526 (2004) 185–192.
- [68] Begoña Artífano, Pedro Salvador, Diana G. Alonso, Xavier Querol, Andrés Alastuey, Anthropogenic and natural influence on the PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution*, 125 (2003) 453–465.

- [69] Kakoli Karar, A.K. Gupta, Seasonal variations and chemical characterization of ambient PM10 at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata (Calcutta), India. *Atmospheric Research*, 81 (2006) 36–53.
- [70] Tomohiro Kyotani, Masaaki Iwatsuki, Characterization of soluble and insoluble components in PM2.5 and PM10 fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 639–649.
- [71] C. Lüdke, E. Hoffmann, J. Skole, Determination of trace-metal concentrations in size-classified atmospheric particles by ETV-ICP-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359 (1997) 399–403.
- [72] Janja Turšič, Botjan Podkrajšek, Irena Grgić, Peter Ctyroky, Axel Berner, Ulrike Dusek, Regina Hitzenberger, Chemical composition and hygroscopic properties of size-segregated aerosol particles collected at the Adriatic coast of Slovenia. *Chemosphere*, 63 (2006) 1193–1202.
- [73] M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton and G. F. Kirkbright, Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry, Part II: Interference studies, *Analyst* 103 (1978) 705-713.
- [74] Sturgeon, R.E., Liu, J., Boyko, J., Luong, V.T., Determination of copper in environmental matrices following vapor generation. *Analytical Chemistry*, 68 (1996) 1883-1887.
- [75] Smichowski, P., Farias, S., Perez Arisnabarreta, S., Chemical vapour generation of transition metal volatile species for analytical purposes: determination of Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analyst* 128 (2003) 779–785.
- [76] Hatch, W.R.; Ott, W.L. Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, 40 (1968) 2085-2087.

- [77] A. D'Alessandro, F. Lucarelli, P.A. Mandó, G. Marazzan, S. Nava, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, A. Zucchiatti, Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns. *Aerosol Science*, 34 (2003) 243–259.
- [78] F. Amato, M. Pandolfi, M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, T. Moreno, Spatial and chemical patterns of PM10 in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 1650–1659.
- [79] Horacio Bogo, Marcelo Otero, Pablo Castro, M.J. Ozafranc, Andrés Kreiner, Ernesto J. Calvo, R. Martín Negri, Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 1135–1147.
- [80] Boming Ye, Xueli Ji, Haizhen Yang, Xiaohong Yao, Chak K. Chan, Steven H. Cadle, Tai Chan, Patricia A. Mulawa, Concentration and chemical composition of PM2.5 in Shanghai for a 1-year period. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 499–510.
- [81] Elemental composition of PM10 and PM2.5 in urban environment in South Brazil C.F. Braga, E.C. Teixeira, L. Meira, F. Wiegand, M.L. Yoneama, J.F. Dias. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 1801–1815.
- [82] P. Del Carmine, F. Lucarelli, P.A. Mandó, M. Valerio, P. Prati, A. Zucchiatti, Elemental composition of size-fractionated urban aerosol collected in Florence, Italy; preliminary results. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 150 (1999) 450-456.
- [83] M. Chiari, P. Del Carmine, I. Garcia Orellana, F. Lucarelli, S. Nava, L. Paperetti, Hourly elemental composition and source identification of fine and coarse PM10 in an Italian urban area stressed by many industrial activities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 249 (2006) 584–587.
- [84] Judith C. Chow, John G. Watson, Zones of representation for PM10 measurements along the US/Mexico border. *The Science of the Total Environment*, 276 (2001) 49-68.
- [85] J. Cyrys, M. Stölzel, J. Heinrich, W.G. Kreyling, N. Menzel, K. Wittmaack, T. Tuch, H.-Erich Wichmann, Elemental composition and sources of fine and ultrafine ambient particles in Erfurt, Germany. *The Science of the Total Environment*, 305 (2003) 143–156.

- [86] Juliana Dallarosa, Elba Calesso Teixeira, Lindolfo Meira, Flavio Wiegand, Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil. *Atmospheric Research*, 89 (2008) 76–92.
- [87] F.K. Duan, K.B. He, T. Y.L. Ma, F.M. Yang, X.C. Yu, S.H. Cadle, T. Chan, P.A. Mulawa, Concentration and chemical characteristics of PM2.5 in Beijing, China: 2001–2002. *Science of the Total Environment*, 355 (2006) 264–275.
- [88] Mustafa Koçak, Nikos Mihalopoulos, Nilgün Kubilay, Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 7351–7368.
- [89] F. Lucarelli, P.A. Mandó, S. Nava, P. Prati, A. Zucchiatti, Elemental composition of urban aerosol collected in Florence, Italy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 161-163 (2000) 819-824.
- [90] Grazia M. Marcazzan, Stefano Vaccaro, Gianluigi Valli, Roberta Vecchi, Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 4639–4650.
- [91] F. Mazzei, A. D'Alessandro, F. Lucarelli, S. Nava, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Science of the total environment*, 401 (2008) 81-89.
- [92] R. Miranda, E. Tomaz, Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil. *Atmospheric Research*, 87 (2008) 147–157.
- [93] Stelyus L. Mkoma, Willy Maenhaut, Xuguang Chi, Wan Wang, Nico Raes, Characterisation of PM10 atmospheric aerosols for the wet season 2005 at two sites in East Africa. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 631–639.
- [94] Khaiwal Ravindra, Marianne Stranger, Rene Van Grieken, Chemical characterization and multivariate analysis of atmospheric PM2.5 particles. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 59 (2008) 199–218.

- [95] Imre Salma, Willy Maenhaut, Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environmental Pollution*, 143 (2006) 479-488.
- [96] Imre Varga, Alex von Bohlen, Reinhold Klockenkämper, Gyula Zárny, Solid state speciation of elements in urban dust by sequential leaching and total reflection X-Ray fluorescence spectrometry. *Microchemical Journal*, 67 (2000) 265-269.
- [97] H. Malissa, H. Puxbaum, E. Pell, Simultane Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung in Stauben. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 273 (1976) 109-113.
- [98] Harry ten Brink, Willy Maenhaut, Regina Hitzenberger, Thomas Gnauk, Gerald Spindler, Arja Even, Xuguang Chi, Heidi Bauer, Hans Puxbaum, Jean-Philippe Putaud, Janja Tursic, Axel Berner, INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 6507–6519.
- [99] Christine Bourotte, Maria-Cristina Forti, Satie Taniguchi, Marcia Caruso Bicego, Paulo Andrade Lotufo. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 3799–3811.
- [100] Juliana Braga Dallarosa, Josiane Garcia Mõnego, Elba Calesso Teixeira, Josemar Luis Stefens, Flávio Wiegand, Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 1609–1625.
- [101] Steven Sai Hang Ho, Jian Zhen Yu, In-injection port thermal desorption and subsequent gas chromatography–mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in atmospheric aerosol samples. *Journal of Chromatography A*, 1059 (2004) 121–129.
- [102] Yutaka Kameda, Junko Shirai, Takeshi Komai, Junko Nakanishi, Shigeki Masunaga, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract. *Science of the Total Environment*, 340 (2005) 71– 80.

- [103] P.A. Min Li, Stephen R. McDow, David J. Tollerud, Monica A. Mazurek, Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 2260–2273.
- [104] María del Rosario Sienra, Nelson G. Rosazza, Margarita Préndez, Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, 75 (2005) 267–281.
- [105] Nedim Vardar, Yucel Tasdemir, Mustafa Odabasi, Kenneth E. Noll, Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere. *Science of the Total Environment*, 327 (2004) 163–174.
- [106] Débora de Almeida Azevedo, Celeste Yara Moreira dos Santos, Francisco Radler de Aquino Neto, Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 2383–2395.
- [107] Xinhui Bi, Guoying Sheng, Peng an Peng, Zhiqiang Zhang, Jiamo Fu, Extractable organic matter in PM10 from LiWan district of Guangzhou City, PR China. *The Science of the Total Environment*, 300 (2002) 213–228.
- [108] T. Chetwittayachan, D. Shimazaki, K. Yamamoto, A comparison of temporal variation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs) concentration in different urban environments: Tokyo, Japan, and Bangkok, Thailand. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 2027–2037.
- [109] Bernard S. Crimmins, Joel E. Baker, Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 6764–6779.
- [110] Borys M. Didyk, Bernd R.T. Simoneit, L. Alvaro Pezoa, M. Luis Riveros, A. Anselmo Flores, Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 1167–1179.

- [111] Jingchun Duan, Xinhui Bi, Jihua Tan, Guoying Sheng, Jiamo Fu, The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China. *Atmospheric Research*, 78 (2005) 190–203.
- [112] Jialiang Feng, Chak K. Chan, Ming Fang, Min Hu, Lingyan He, Xiaoyan Tang, Impact of meteorology and energy structure on solvent extractable organic compounds of PM_{2.5} in Beijing, China. *Chemosphere*, 61 (2005) 623–632.
- [113] Jialiang Feng, Chak K. Chan, Ming Fang b, Min Hu, Lingyan He, Xiaoyan Tang, Characteristics of organic matter in PM_{2.5} in Shanghai. *Chemosphere*, 64 (2006) 1393–1400.
- [114] H. Guo, S.C. Lee, K.F. Ho, X.M. Wang, S.C. Zou, Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 5307–5317.
- [115] Z.G. Guo, L.F. Sheng, J.L. Feng, MingFang, Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 1825–1834.
- [116] HuaSheng Hong, HongLing Yin, XinHong Wang, CuiXing Ye, Seasonal variation of PM₁₀-bound PAHs in the atmosphere of Xiamen, China. *Atmospheric Research*, 85 (2007) 429–441.
- [117] Ximei Hou, Guoshun Zhuang, Yele Sun, Zhisheng An, Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM_{2.5} aerosols in dust season in China. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 3251–3262.
- [118] Xiao-Feng Huang, Ling-Yan He, Min Hu, Yuan-Hang Zhang, Annual variation of particulate organic compounds in PM_{2.5} in the urban atmosphere of Beijing. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 2449–2458.
- [119] Gyula Kiss, Zita Varga-Puchony, Gábor Rohrbacher, József Hlavay, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes. *Atmospheric Research*, 46 (1998) 253–261.

- [120] J. Mantis, A. Chaloulakou, C. Samara, PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere*, 59 (2005) 593–604.
- [121] Jürgen Schnelle-Kreis, Istvan Gebefügi, Gerhard Welzl, Thomas Jaensch, Antonius Kettrup, Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment*, 35 Supplement No.1 (2001) 71-81.
- [122] Xinhui Bi, Guoying Sheng, Ping'an Peng, Yingjun Chen, Jiamo Fu, Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 477–487.
- [123] Ji-Hua Tan, Xin-Hui Bi, Jing-Cun Duan, Kenneth A. Rahn, Guo-Ying Sheng, Jia-Mo Fu, Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM10 in Guangzhou, China. *Atmospheric Research* 80 (2006) 250– 262.
- [124] Athanasios Valavanidis, Konstantinos Fiotakis, Thomais Vlahogianni, Evangelos B. Bakeas, Styliani Triantafyllaki, Vasiliki Paraskevopoulou, Manos Dassenakis, Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). *Chemosphere*, 65 (2006) 760-768.
- [125] Ch. Vasilakos, N. Levi, Th. Maggos, J. Hatzianestis, J. Michopoulos, C. Helmis, Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (2007) 45-51.
- [126] Tomoaki Okuda, Daisuke Naoi, Masaki Tenmoku, Shigeru Tanaka, Kebin He, Yongliang Ma, Fumo Yang, Yu Lei, Yingtao Jia, Dihan Zhang, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Beijing, China, measured by aminopropylsilane chemically-bonded stationary-phase column chromatography and HPLC/fluorescence detection. *Chemosphere*, 65 (2006) 427–435.
- [127] Khaiwal Ravindra, László Bencs, Eric Wauters, Johan de Hoog, Felix Deutsch, Edward Roekens, Nico Bleux, Patrick Berghmans, René Van Grieken, Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 771–785.

- [128] A. Gelencsér, T. Barcza, Gy. Kiss, Á. Molnár, J. Hlavay, E. Mészáros, Distribution of n-alkanes and PAHs in atmospheric aerosols. *Atmospheric Research*, 46 (1998) 223–231.
- [129] Gehui Wang, Liming Huang, Xin Zhao, Hongyun Niu, Zhaoxia Dai, Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmospheric Research*, 81 (2006) 54–66.
- [130] Mei Zheng, Ming Fang, Fu Wang, K.L. To, Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 2691-2702.
- [131] Jürgen Schnelle-Kreis, Martin Sklorz, Anette Peters, Josef Cyrus, Ralf Zimmermann, Analysis of particle-associated semi-volatile aromatic and aliphatic hydrocarbons in urban particulate matter on a daily basis. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 7702–7714.
- [132] Gyula Záray, Mihály Óvári, Imre Salma, Ilse Steffan, Michael Zeiner, Sergio Caroli, Determination of platinum in urine and airborne particulate matter from Budapest and Vienna. *Microchemical Journal*, 76 (2004) 31–34.
- [133] Francesco Petrucci, Nicola Violante, Oreste Senofonte, Marco De Gregorio, Alessandro Alimonti, Sergio Caroli, Giovanni Forte, Antonio Cristaudo, Development of an analytical method for monitoring worker populations exposed to platinum-group elements. *Microchemical Journal*, 76 (2004) 131-140.
- [134] Final Report of CEPLACA Project (ENV4-CT97-0518). The environment and climate programme.
- [135] M. A. Palacios, M. M. Gómez, M. Moldovan, G. Morrison, S. Rauch, C. McLeod, R. Ma, J. Laserna, P. Lucena, S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, P. Schramel, S. Lustig, M. Zischka, U. Wass, B. Stenbom, M. Luna, J. C. Saenz, J. Santamaria, J.M. Torrens, Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *The Science of the Total Environment*, 257 (2000) 1-15.

- [136] S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, M. Krachler, F. Forastiere, M.T. Sacerdote, S. Mallone, Assessment of exposure to platinum-group metals in urban children. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56 (2001) 1241-1248.
- [137] Rudi Schierl, Environmental monitoring of platinum in air and urine. *Microchemical Journal*, 67 (2000) 245-248.
- [138] Beatrice Bocca, Stefano Caimi, Patricia Smichowski, Darío Gómez, Sergio Caroli, Monitoring Pt and Rh in urban aerosols from Buenos Aires, Argentina. *Science of The Total Environment*, 358 (2006) 255-264.
- [139] X.C. Dong, Y. Han, Q.F. Hu, J. Chen, G.Y. Yang, Simultaneous determination of palladium, platinum and rhodium by on-line column enrichment and HPLC with 2,4-dihydroxybenzylidenethiorhodanine as pre-column derivatization reagent. *J. Braz. Chem. Soc.* [online], 17 (2006) 189-193.
- [140] Zhefeng Fan, Zucheng Jiang, Fei Yang, Bin Hu, Determination of platinum, palladium and rhodium in biological and environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with diethyldithiocarbamate as chemical modifier. *Analytica Chimica Acta*, 510 (2004) 45-51.
- [141] Greenlab DHA-80-as típusú nagy térfogatárámú mintavevő gépkönyve.
- [142] Anton Paar multiwave mikrohullámú feltáró készülék gépkönyve.
- [143] Dani Z., Fodor P., Óvári M.; *Magyar Kémiai Folyóirat*, 107(5), 191-197, 2001.
- [144] Patricia Smichowski, Darío R. Gómez, Laura E. Dawidowski, María Fernanda Giné, Ana Claudia Sánchez Bellato, Silvia L. Reich, Monitoring trace metals in urban aerosols from Buenos Aires city. Determination by plasma-based techniques. *Journal of Environmental Monitoring*, 6 (2004) 286 – 294.
- [145] Andréa D.A. Castanho, Paulo Artaxo, Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 4889-4902.
- [146] Mason, B., *Principles of Geochemistry*, 3rd ed., John Wiley, New York, 1966.

- [147] Sabine Artelt, Otto Creutzenberg, Heiko Kock, Karsten Levsen, Dieter Nachtigall, Uwe Heinrich, Thomas Rühle, Robert Schlögl, Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. *The Science of The Total Environment*, 228 (1999) 219-242.
- [148] Roberta Cammarone, and Sergio Caroli, Uptake of platinum-group elements with the diet: A preliminary investigation. Chiara Frazzoli, *Pure and Applied Chemistry*, 78 (2006) 69-78.
- [149] Iavicoli I., Bocca B., Carelli G., Caroli S., Caimi S., Alimonti A., Fontana L., Biomonitoring of tram drivers exposed to airborne platinum, rhodium and palladium. *International archives of occupational and environmental health*, 81 (2007) 109-114.
- [150] I. Iavicoli, B. Bocca, F. Petrucci, O. Senofonte, G. Carelli, A. Alimonti, S. Caroli, Biomonitoring of traffic police officers exposed to airborne platinum. *Occup Environ Med.*, 61 (2004) 636–639.
- [151] Yong Pyo Kim, Kil-Choo Moon, Jong Hoon Lee, Nam Jun Baik, Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea. *Atmospheric Environment*, 33 (1999) 2751-2758.
- [152] Malm, W.C., Sisler, J.F., Huffman, D., Eldred, R.A., Cahill, T.A., Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *Journal of Geophysical Research* 99 (1994) 1347–1370.
- [153] Gray, H.A., 1986. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science and Technology* 20, 580–589.
- [154] Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34, 2983–3013.
- [155] Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602–610.

- [156] E. Matta, M. C. Facchini, S. Decesari, M. Mircea, F. Cavalli, S. Fuzzi, J.-P. Putaud, A. Dell'Acqua, Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3 (2003) 623-637.
- [157] Yassaa, N., Meklati, B.Y., Cecinato, A., Marino, F., Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers city area. *Atmospheric Environment* 35, (2001) 1843–1851.
- [158] Lee R.G.M., K.C. Jones, The Influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric PCB and PAH Concentrations at a UK Location. *Environ. Sci. Technology*, 33 (1999) 705-712.
- [159] Ilias G. Kavouras, Joy Lawrence, Petros Koutrakis, Euripides G. Stephanou, Pedro Oyola, Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33 (1999) 4977-4986.
- [160] Terry F. Bidleman, W. Neil Billings, William T. Foreman, Vapor-particle partitioning of semivolatile organic compounds: estimates from field collections. *Environ. Sci. Technol.*, 20 (1986) 1038–1043.
- [161] Grimmer G., Jacob J., Naujack K.W., Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils: inventory by GC/MS. *Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 316 (1983) 29-36.
- [162] Cheng Kang Li, Richard M. Kamens, The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment, Part A*. 27 (1993) 523-532.
- [163] M.A. Sicre, J.C. Marty, A. Saliot, X. Aparicio, J. Grimalt, J. Albaiges, Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, 21 (1987) 2247-2259.

- [164] Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T., Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, 27 (1993) 636-651.
- [165] Nielsen, T., The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 22 (1988) 2249–2254.
- [166] Nielsen, T., Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment*, 30 (1996) 3481–3490.
- [167] A.G. Allen, G.O. da Rocha, A.A. Cardoso, W.C. Paterlini, C.M.D. Machado, J.B. de Andrade, Atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons from road transport in southeast Brazil. *Transportation Research Part D*, 13 (2008) 483–490.
- [168] Furuta N., Iijima A., Kambe A., Sakai K., Sato K., Concentrations, enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004. *Journal of Environmental Monitoring*, 7 (2005) 1155-1161.
- [169] Gómez D.R., Gine M.F., Bellato A.C.S., Smichowski P., Antimony: a traffic-related element in the atmosphere of Buenos Aires, Argentina. *Journal of Environmental Monitoring*, 7 (2005) 1162-1168.

10. Az értekezés anyagából készült dolgozatok, posztterek és szakmai előadások

10.1. Referált tudományos folyóiratban megjelent dolgozatok

- [1] Mihály Óvári, Gábor Muránszky, Michaela Zeiner, István Virág, Ilse Steffan, Victor G. Mihucz, Enikő Tatár, Sergio Caroli and Gyula Záray
„Determination of Pt in urine of tram drivers by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry”
Microchemical Journal, 87, 159-162 (2007)
Impakt faktor: 1,800
- [2] Gábor Muránszky; Wei-wei Lv; Mihály Óvári; Jun Yao; Shi-hua Qi; Yasemin Bakircioğlu; Gyula Záray
„Elemental analysis of urban aerosols collected in Budapest (Hungary) and Wuhan (China)”
Toxicological & Environmental Chemistry, 92 (3), 421-428 (2010)
- [3] Gábor Muránszky, Mihály Óvári, István Virág, Peter Csiba, Roland Dobai, Gyula Záray
„Chemical characterization of PM10 fractions of urban aerosol”
Microchemical Journal, 98, 1–10 (2011)
Impakt faktor: (2009 – 2,579)

10.2. Konferenciakiadványokban megjelent kivonatok

- [1] G. Muránszky, M. Óvári, gy. Záray
“Inductively Coupled Plasma-Sector Field Mass Spectrometric Determination of Trace Elements in the PM10 Airborne Dust Fraction” (poszter)
XII. Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry: Environmental Pollution and Human Health, 2005. október 23-27., Pécs
- [2] Muránszky Gábor, Óvári Mihály, Záray Gyula
„A budapesti aeroszol PM10 frakciójának kémiai jellemzése” (előadás)
VIII. Magyar aeroszol konferencia, 2006. május 25-26., Siófok
- [3] G. Muránszky, M. Óvári, I. Virág, Gy. Záray
„Characterization of PM10 fractions of Urban Aerosol” (poszter)
34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry,
2006. június 4-8., Hamburg, Németország
- [4] Muránszky Gábor, Óvári Mihály, Záray Gyula
„A budapesti aeroszol PM10 frakciójának kémiai jellemzése” (előadás)
Centenárium Vegyészkonferencia, 2007. május 29. – június 1., Sopron
- [5] G. Muránszky, W. W. Lv, M. Ovari, J. Yao, S. H. Qi, Gy. Zaráy
“Chemical Characterization of Urban Aerosols Collected in Budapest and Wuhan”
(előadás)
1st Sino-Hungarian Workshop on Toxic Substances in the environment,
2007. szeptember 20-22., Wuhan, Kína

- [6] G. Muránszky, W. W. Lv, M. Ovari, J. Yao, S. H. Qi, Gy. Záray
„Chemical Characterization of Urban Aerosols Collected in Budapest and Wuhan”
(előadás)
35th Colloquium Spectroscopicum Internationale
2007. szeptember 23-27., Xiamen, Kína
- [7] G. Muránszky, M. Óvári, I. Virág, Gy. Záray
“Elemental analysis of PM10 fractions of urban aerosol collected in Budapest between
2004 and 2007” (poszter)
XIII. Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry: Environmental
Contamination and Food Safety, 2008. április 20-24., Bologna, Olaszország
- [8] M. Óvári, G. Muránszky, P. Smichowski, Gy. Záray
“Comparison of the trace element concentration in airborne dust between Budapest and
the region of Buenos Aires” (előadás)
XIII. Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry: Environmental
Contamination and Food Safety, 2008. április 20-24., Bologna, Olaszország
- [9] G. Muránszky, P. Csiba, R. Dobai, M. Óvári, Gy. Záray
„Characterization of organic compounds in PM10 fractions of urban aerosol samples
collected in Budapest (Hungary) between 2004 and 2007” (poszter)
36th Colloquium Spectroscopicum Internationale,
2009. augusztus 30.- szeptember 3., Budapest
- [10] Muránszky Gábor, Csiba Péter, Dobai Roland, Óvári Mihály és Záray Gyula
„2004-2007 között Budapesten gyűjtött PM10-es városi aeroszol frakció
szerves komponenseinek jellemzése” (előadás)
Vegyészkonferencia és 53. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés,
2010. június 30.-július 2., Hajdúszoboszló

- [11] Muránszky Gábor, Csiba Péter, Dobai Roland, Óvári Mihály és Záray Gyula
„Budapesten gyűjtött PM10-es városi aeroszol frakció szerves komponenseinek
jellemzése” (előadás)
VII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia,
2011. március 24.-27., Kolozsvár, Románia