Beltéri és kültéri légköri aeroszolok összetételének és forrásának vizsgálata

értekezés

a Magyar Tudományos Akadémia doktora cím elnyerésére benyújtott pályázathoz

Bencs László

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet Alkalmazott és Nemlineáris Optikai Osztály



Budapest 2017

Tartalomjegyzék

Értekezésben használt rövidítések jegyzéke 1. KUTATÁS ELŐZMÉNYEI ÉS CÉLKITŰZÉSEI 2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK	4
KUTATÁS ELŐZMÉNYEI ÉS CÉLKITŰZÉSEI KÍSÉRLETI MÓDSZEREK	
2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK	6
	16
2.1. Mintavételi eszközök és eljárások	16
2.1.1. Gázfázisú szennyezők mintavétele	16
2.1.2. Aeroszolok és csapadék mintavétele	17
2.2. Tanulmányozott épületek és fűtési rendszereik	19
2.3. Kültéri mintavételi helyek és időszakok	21
2.4. Mintaelőkészítés	24
2.5. Elemzésekhez alkalmazott mérőrendszerek és módszerek	24
2.5.1. Aeroszol tömeg meghatározása	24
2.5.2. Elemösszetétel EDXRF meghatározása	25
2.5.3. lonkromatográfia	25
2.5.4. Levegőben szuszpendált szénrészecskék mérése	26
2.5.5. Gázfázisú kültéri légszennyezők és nanorészecskék monitorozása	27
2.5.6. Beltéri gázok monitor elvű elemzése	27
2.5.7. EPMA kísérletek	28
2.6. Ellenőrző mintavételi és analitikai módszerek	29
3. ADATFELDOLGOZASI, KIERTEKELO ES MODELL MODSZEREK	29
3.1. Légcella-pályagórbék számítása	29
3.2. Aeroszol konverzios faktorok es dusulasi tenyezők szamítása	30
3.2.1. Gaz-aeroszol konverzios faktorok	30
3.2.2. Aeroszoi savassag	30
3.2.3. Tengeri so aeroszol konverzios taktorok	30
3.2.4. Dusulasi tenyezok	31
3.3. Legkori nitrogen ulepedes szamítása	31
3.4. Korrelacios, hierarchikus klaszter és fokomponens-analizis	33
3.5. Legszennyező terkepek és aeroszól tömegmerleg számítása	33 24
2.7. Boltári lágosoro sobocság számítása	54 25
3.7. DERETTIEGESETE SEDESSEG SZATITICASA	22
4. EREDWENTER ES TAROTALASOR	25
4.1. Beiten legtsele es legszennyezes vizsgalata templomokban	35
4.1.1.1 Reltéri SE- eloszlása a Rocca Pietore-i templomban	35
4.1.1.1. Beltéri léacsere és sziváraási veszteségek	37
4.1.1.2. Derer regesere es servirgus veseteseger	38
4.1.1.5. Egy ventimuelos jenemizok ministri eloszlása	38
4 1 2 1 Szén-dioxid	38
4 1 2 2 Víznára heltéri eloszlása	40
4.1.2.3. CO és CH ₂ O forrásai és koncentráció-változásuk	42
4.1.2.4. Beltéri és kültéri NO_2 , SO_2 és O_2 koncentráció	43
4.1.3. Aeroszolok eloszlása a Rocca Pietore-i templomban	44
4.1.4. Beltéri aeroszol összetétel a lengyel templomokban	46
4.1.5. Egyedi aeroszol részecske összetétel	47
4.2. Légköri finom aeroszol tanulmány Flandriában	50
4.2.1. Klíma és meteorológiai adatok	50
4.2.2. PM _{2.5} és PM ₁₀ tömegkoncentráció mérési módszereinek összehasonlítása	50
4.2.2.1. Optikai és gravimetriás módszerek	50
	51
4.2.2.2. Gravimetriás és TEOM elvű aeroszol tömeg meghatározások	
4.2.2.2. Gravimetriás és TEOM elvű aeroszol tömeg meghatározások 4.2.3. PM _{2.5} hely szerinti változása	52
4.2.2.2. Gravimetriás és TEOM elvű aeroszol tömeg meghatározások 4.2.3. PM _{2.5} hely szerinti változása 4.2.4. Modellel számított PM _{2.5} és PM ₁₀ koncentrációk	52 53
 4.2.2.2. Gravimetriás és TEOM elvű aeroszol tömeg meghatározások 4.2.3. PM_{2.5} hely szerinti változása 4.2.4. Modellel számított PM_{2.5} és PM₁₀ koncentrációk 4.2.5. Meteorológiai paraméterek hatása a PM_{2.5} és PM₁₀ koncentrációra 	52 53 55
 4.2.2.2. Gravimetriás és TEOM elvű aeroszol tömeg meghatározások 4.2.3. PM_{2.5} hely szerinti változása 4.2.4. Modellel számított PM_{2.5} és PM₁₀ koncentrációk 4.2.5. Meteorológiai paraméterek hatása a PM_{2.5} és PM₁₀ koncentrációra 4.2.6. Légköri gázszennyezők, PM_{2.5} összetétel és változásuk 	52 53 55 55
 4.2.2.2. Gravimetriás és TEOM elvű aeroszol tömeg meghatározások 4.2.3. PM_{2.5} hely szerinti változása 4.2.4. Modellel számított PM_{2.5} és PM₁₀ koncentrációk 4.2.5. Meteorológiai paraméterek hatása a PM_{2.5} és PM₁₀ koncentrációra 4.2.6. Légköri gázszennyezők, PM_{2.5} összetétel és változásuk 4.2.6.1. Aeroszol ionos összetétel szezonális és hely szerinti változása 	52 53 55 55 55

4.2.6.3.	Gáz-aeroszol konverziós faktorok	(
4.2.6.4.	Elemi komponensek aránya a PM ₂₅ -ben	(
4.2.6.5.	Antropogén aktivitás hatása a PM_{25} elemösszetételére	(
4.2.6.6.	Dúsulási tényezők	(
4.2.7. PM	emisszió forrásainak azonosítása	(
4.2.7.1.	Korrelációs elemzés ionos összetételre	(
4.2.7.2.	Korrelációs elemzés elemi geroszol összetételre	
4.2.7.3.	Eőkomponens-anglízis	
428 PM	- elemi szén (FC) és szerves szén (ΩC) tartalma	-
4281	Lelv szerinti FC és OC koncentrációk	-
4282	ΟC/EC ατάργοκ	-
4283	Telies szén (FC+OC) járuléka a PM ₂ hez	-
4 3 Tanzániai ae	roszolok vizsgálata	
431 Me	teorológiai körülmények	
432 Lég	köri elemi aeroszol összetétel szezonális és hely szerinti változása	
433 Víz	aldható aeroszolok	
4.3.3. 412	Jonok viszonylagos hozzálárulása	
4332	lonos geroszolok szezonális és hely szerinti változása	
4.3.0.2. 4.3.4 Gáz	fázisú lágköri szennyezők	
4.3.4. 002 //3.5 1.6m	köri gáz-aeroczol konverzió vizsgálata	
4.J.J. Leg	Kán ás nitrogán konverziás faktorok	
4.3.3.1.	Neutralizációs arány	•••
4.3.3.2. 4.2.6 Ton	gori có poroczal hazzájárulác	
4.3.0. Ten	gen so del oscol nozzajal ulas	
4.5.7. FUI	lasazonosias	
4.3.7.1.		
4.5.7.2.	rökömpönens-ununzis	
	yuletek ülepedese az Eszaki-teliger partjanar	
4.4.1. 52e	Gázfázicú szorvatlan N ülapadás	
4.4.1.1.	Guzjuzisu szervetleri N-ulepeues	••
4.4.1.2.	Meret szerint szervalusztott deroszolok szervetlen N-jiuxusu	••
4.4.1.3.	Veuves millogen ulepeues	•••
4.4.1.4.	Legiomegek relativ mitrogen-nozzajaralasa	•••
4.4.1.5.	Nitrogenvegyületek hapi koncentracioja kulonbozo jazisokban	
4.4.1.6.	feljes szaraz és neaves n-ulepedes	••
4.4.1.7.	EVES IEGKORI IN-FIUXUS	•••
4.4.2. Gaz	Tazisu aikii-nitratok vizsgalata	•••
4.4.2.1.	Napi es szezonalis alkii-nitrat koncentraciok	•••
4.4.2.2.	Alkil-nitratok N-fluxusa	•••
4.4.2.3.	Korrelacios analizis	•••
4.4.2.4.	Fokomponens-analizis	
4.5. Hajóemisszi	oból származó légkőri szennyezők az Eszaki-tengeren	••
4.5.1. Aer	oszol tömeg és méret szerinti eloszlása	
4.5.2. Kor	om (BC aeroszol) légköri koncentrációja	1
4.5.3. Gáz	fázisú légköri szennyezők eloszlása	1
4.5.4. lon	os alkotók eloszlása méret szerint szétválasztott aeroszolokban	1
4.5.5. Nar	orészecske koncentráció és méreteloszlás változás	1
5. ÖSSZEFÖGLALÁS		1
5. EREDMENYEK HA	SZNOSITASA, UJ KUTATASI IRANYOK	1
7. IRODALOMJEGYZ	ÉK	1
7.1. Értekezésbe	n idézett szakirodalom	1
7.2. Saját tudom	ányos közlemények az értekezés témakörében	1
7.2.1. Köz	lemények az értekezés téziseihez kapcsolódóan	1
7.2.1.1.	Referált nemzetközi folyóiratcikkek	1
7.2.1.2.	Könyvek, könyvfejezetek	1
7.2.2. Egy	éb, környezetkémiai témájú közlemények	1
Függelék		1
Köszönetnyilvání	tás	1
•		

Értekezésben használt rövidítések jegyzéke

A rövidítésjegyzék a dolgozatban többször alkalmazott kifejezések, mennyiségek teljes nevét/magyarázatát és nemzetközileg elterjedt rövidítéseiket tartalmazza, alfabetikus sorrendben, magyarázatként kiegészítve angol, esetenként flamand megfelelőjükkel. A teljes név és rövidítése megjelenik a dolgozat szövegében is az említés első helyén.

ACI – aeroszol-felhő kölcsönhatások (aerosol-cloud interactions)

- ACPM környezeti szénrészecske monitor (ambient carbon particulate monitor)
- AN alkil-nitrát (alkyl nitrate)
- ARI aeroszol-sugárzás kölcsönhatások (aerosol-radiative interactions)
- BC korom (black carbon)
- c_x x speciesz/vegyület légköri koncentrációja (concentration of species/compound in air)
- Cl_{loss} aeroszol klorid veszteség (aerosol chloride loss)
- Cl_{res} aeroszol klorid maradék arány (aerosol chloride residual rate)
- Cl_{sea} tengeri só klorid koncentráció aeroszolban (sea salt chloride concentration in aerosol)
- COPD krónikus obstruktív tüdőbetegségek (chronic obstructive pulmonary diseases)
- DMS dimetil-szulfid (dimethyl sulphide)
- DON oldott szerves nitrogén (dissolved organic nitrogen)
- EAD ekvivalens áramlástani átmérő (equivalent aerodynamic diameter)
- EC elemi szén (elemental carbon)
- EF dúsulási tényező (enrichment factor)
- EDXRF energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektrometria (energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry)
- f nitrogén (vegyület/species) ülepedés, N-fluxus (nitrogen flux, N-flux)
- FDMS dinamikus szűréses (kétkörös kifagyasztó) rendszer (filter dynamics measurement system)
- GC-IT-MS gázkromatográfiával kapcsolt ioncsapdás tömegspektrometria (gas chromatography ion-trap mass spectrometry)
- HCA hierarchikus klaszterelemzés (hierarchical cluster analysis)
- HYSPLIT hibrid egyrészecskés lagrange-i integrált pályagörbe modell (Hybrid Single-Particle
- Lagrangian Integrated Trajectory model)
- IC ionkromatográfia (ion chromatography)
- IPCC Éghajlatváltozással foglalkozó Kormányközi Bizottság (Intergovernmental Panel on Climate Change)
- LOD kimutatási határ (limit of detection)
- MUMM Északi-tenger Matematikai Modelljeiért Felelős Irányító Egység (Management Unit of the North Sea Mathematical Models)

dc 1360 16

- NHCA nem hierarchikus klaszterelemzés (non-hierarchical cluster analysis)
- NMVOC nem metán illékony szerves vegyületek (non-methane volatile organic compounds)
- NOR nitrogén oxidációs arány (nitrogen oxidation ratio)
- NR semlegesítési arány (neutralization ratio)
- NSS nem tengeri só eredetű (non-sea salt)
- OC szerves szén (organic carbon)
- OSPAR északkelet-atlanti tengeri környezet védelméről szóló regionális egyezmény
- p Pearson-féle valószínűségi (megbízhatósági) szint (Pearsons probability (confidence) level)
- P_{lev} légnyomás (atmospheric pressure)
- PAH többgyűrűs aromás szénhidrogén (polycyclic aromatic hydrocarbon)
- PAN peroxi-acetil-nitrát (peroxyacetyl nitrate)
- PC főkomponens (principal component)
- PCA főkomponens-analízis (principal component analysis)
- PM szemcsés anyag (aeroszol részecskék) (particulate matter)
- PU poliuretán (polyurethane)
- r korrelációs együttható (correlation coefficient)
- RH relatív páratartalom (relative humidity)
- RSD relatív tapasztalati szórás (relative standard deviation)
- SD tapasztalati szórás, standard deviáció (standard deviation)
- SIA másodlagos szervetlen aeroszol (secondary inorganic aerosol)
- SOA másodlagos szerves aeroszol (secondary organic aerosol)
- SOR kén oxidációs arány (sulphur oxidation ratio)
- SPM szuszpendált szemcsés anyag (suspended particulate matter)
- SVOC félig-illékony szerves vegyületek (semi-volatile organic compounds)
- $T_{\dot{a}tl}$ napi átlagos léghőmérséklet (average daily temperature)
- T_{lev} léghőmérséklet (air temperature)
- TC teljes szén (total carbon)
- TEOM kúpos elemű oszcilláló mikromérleg (tapered element oscillating microbalance)
- TSP teljes szuszpendált aeroszol (szemcsés anyag) (total suspended particulate matter)
- UVPM UV-fényt abszorbeáló aeroszol (UV-absorbing particulate matter)
- v_d száraz ülepedési sebesség (dry deposition velocity)
- VITO Flamand Technológiai Kutatóintézet (Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek)
- VLIZ Flamand Tengerkutató Intézet (Vlaams Instituut voor de Zee)
- VMM Flamand Környezetvédelmi Felügyelet (Vlaamse Milieumaatschappij)
- VOC illékony szerves vegyületek (volatile organic compounds)

1. KUTATÁS ELŐZMÉNYEI ÉS CÉLKITŰZÉSEI

A dolgozat címében szereplő aeroszol kifejezés alatt olyan, diszpergáló gázfázisú közegben (pl. atmoszférikus aeroszol esetében levegőben) eloszlott, lebegő részecskék összességét értjük, amelyek lehetnek szilárd és/vagy cseppfolyós halmazállapotúak (Mészáros, 1977; Papp és Kümmel, 1992; Seinfeld és Pandis, 2016). A légköri aeroszol részecskék egy része szabad szemmel is megfigyelhető (pl. köd, füst, szmog). Keletkezésük körülményei és összetételük évezredek óta megmozgatják a természettudományok iránt érdeklődő ember fantáziáját. Az aeroszol kutatás kezdetei a 19. század második felére tehetők. Akkoriban Aitken – a világon elsőként – kísérletet tett arra, hogy pontosan megszámlálja a légkörben szuszpendált "por" részecskéket, egy általa kifejlesztett aeroszol számlálókamrában (Aitken, 1888). Azóta az aeroszolok kutatása – beleértve azok összetételének, keletkezésének, forrásainak és nyelőinek megismerését – külön tudományággá fejlődött. Ez főképpen a földi éghajlat alakításában játszott meghatározó szerepüknek, mint például a felhőképződési folyamatok és a globális klímaváltozás (IPCC, 2013), továbbá az emberi egészségre gyakorolt hatásuknak (pl. 1952-es londoni szmog) köszönhető. Mint az már több mint két évtizede ismert, a légköri durva és finom aeroszolok belélegzéskor a légzőszervekben deponálódnak, ahol negatív egészségi hatást fejthetnek ki az emberi szervezetre (Dockery *et al.*, 1989).

Jelen dolgozatbeli kutatómunkám során természetes és antropogén kibocsátásból származó troposzférikus légköri aeroszolok összetételének vizsgálatával és forrásaik felderítésével foglalkoztam, mind kültéri (szárazföldi és tengeri), mind beltéri (templom) környezetben. A kapcsolódó vizsgálatok döntő részét az Antwerpeni Egyetem Kémiai Tanszékén végeztem, integrálódva az ott folyó kutatásokba, melyek nagyobb hányada Flandriára, valamint az Északitengerre akkoriban időszerű pályázatok keretében zajlottak. Ezen – inkább gyakorlatias jellegű – kutatások nagyobb része *hangsúlyozottan* olyan környezetkémiai problémákra és kihívásokra összpontosított, amelyek az antropogén emisszió által befolyásolt környezetünkben előfordulnak, azzal a távolinak tűnő céllal, hogy az emberi beavatkozás miatt a biológiai/környezeti rendszerekben bekövetkező változásokat nyomon kövesse, valamint megpróbáljon válaszokat adni a döntéshozóknak a környezetvédelmi szabályozások felállításának szükségességéről és mértékéről. Dolgozatomban öt fő fejezeten keresztül tárgyalom a beltéri és a kültéri aeroszolokkal kapcsolatos kutatásaim legfontosabb eredményeit. A soron következő áttekintésben az utóbbi tématerületekhez kapcsolódó leglényegesebb szakirodalmat foglalom össze. Itt jegyzem meg, hogy az elmúlt évtizedekben a légköri aeroszolokról számos összefoglalót közöltek releváns szakkönyvekben, amelyek részletesen leírják/megvitatják a tudományterület fejlődését, illetve leglényegesebb eredményeit (pl. Mészáros, 1977; Papp és Kümmel, 1992; Mészáros, 1997; Mészáros, 1999; Salma, 2012; Seinfeld és Pandis, 2016), így ezek részleteit dolgozatomban nem fejtem ki.

Aeroszol és gázfázisú légköri komponensek, mint például savképző vegyületek (Brimblecombe, 1990; Hisham és Grosjean, 1991; De Santis et al., 1996), ózon (Grosjean et al., 1989) és formaldehid (Raychaudhuri és Brimblecombe, 2000) száraz ülepedése potenciális kopási és sérülési kockázati veszélyt jelent a képzőművészeti alkotásokra. Ezek nagyobb része érzékeny a beltéri levegő és a mikroklíma gyors megváltozására, például a hőmérséklet és a páratartalom fluktuációjára (Camuffo, 1998). Hegyi templomokon végzett kutatások eredményei szerint (Arnold, 1983; Arnold és Zehnder, 1990, 1991), az épület falában, vakolatában és a freskókban jelenlevő, megfolyósodásra hajlamos sók, mint például a mirabilit (Na₂SO₄.10H₂O), a nátrit (Na₂CO₃), vagy a nitratin (NaNO₃) adszorbeálják а környező levegőben jelenlévő vízpárát, aminek következményeképpen teljesen feloldódhatnak és újrakristályosodhatnak, mégpedig az egyensúlyi relatív páratartalom (RH) változásának megfelelően. Nemrégiben, Anaf és mtsai (2015) belga múzeumokban végzett aeroszol tanulmányukban áttekintették az aeroszolokban leggyakrabban előfoduló, higroszkópos tulajdonságú szervetlen komponensekre 20-25 °C-ra vonatkozó kristályosodási és megfolyósodási RH adatait, ezért ezeket itt nem részletezem.

Gázfázisú légszennyezők mellett számos beltéri aeroszol komponens is negatív hatást fejt ki a képzőművészeti alkotások, például festmények állagára (Camuffo *et al.*, 1999b). Mint az a szakirodalomból ismert, a deponálódott szerves anyagok a festmények elszennyeződését okozzák, a

kénben gazdag aeroszolok a festékek elszíneződését váltják ki, a nagy kalciumtartalmú anyagok olyan felületű közeget alkotnak, amely adszorbeálja a levegőben szuszpendált korom (black carbon – BC) részecskéket, ezáltal a világos felületek szürkülését, illetve feketedését okozzák, míg a nagy vastartalmú aeroszolok katalizátor szerepet töltenek be számos oxidációs folyamatban.

Templomok beltéri levegőjében a szertartások alatt szokványos füstölő és mécses égetés nagy mennyiségű fekete füstöt bocsát ki (Camuffo *et al.*, 1999a; Schellen, 2002). Az okozott légszennyezés meghatározó mértékben felelős festmények, dísztárgyak és textíliák feketedéséért. A füstölő égetés számos szerves vegyület emisszió forrása is, mint például a formaldehid (CH₂O) (Ho és Yu, 2002) és a többgyűrűs aromás szénhidrogének (PAH) (Huynh *et al.*, 1991). A légszennyezők fent részletezett negatív hatásai miatt azok kémiai összetételének és a beltéri mikroklímának a megismerése egyre nagyobb figyelmet nyert az elmúlt három évtizedben, mégpedig olyan templomok (Arnold, 1983; Arnold és Zehnder, 1990, 1991; De Santis *et al.*, 1996; Camuffo *et al.*, 1999a; Ho és Yu, 2002; Huynh *et al.*, 1991; Janhäll *et al.*, 2003; Schellen, 2002; Fang *et al.*, 2002; Spolnik *et al.*, 2004; Spolnik *et al.*, 2005a; Limpens-Neilen, 2006; Samek *et al.*, 2007; Spolnik *et al.*, 2007) és múzeumok (Brimblecombe, 1990; Hisham és Grosjean, 1991; De Santis *et al.*, 1992; De Bock *et al.*, 1996; Camuffo *et al.*, 1999b; Brimblecombe *et al.*, 1999; Camuffo *et al.*, 2001; Gysels *et al.*, 2002; Injuk *et al.*, 2002; Sturaro *et al.*, 2003) beltéri levegőjének tekintetében, amelyekben történelmi műalkotásokat állítanak ki, vagy tárolnak.

Ismert, hogy a dízelolaj és kerozin tüzelésű fűtési rendszerek beltéri emissziós forrásai lehetnek különböző, kémiailag reaktív, gáznemű szennyező anyagoknak, mint például a NO₂ (Cyrys *et al.*, 2000) és a SO₂ (Ryan *et al.*, 1983). Ezen légszennyezők a környező levegő nedvességtartalmával reagálva savas vegyületekké (pl. kénsav, salétromsav, salétromossav) alakulhatnak át (Salma, 2012). Különösen lényeges ezek közül a salétromsav különböző beltéri felületeken kifejtett hatása, intenzív kémiai reakcióinak köszönhetően (De Santis *et al.*, 1992). Az ózon (O₃) egy igen erős légköri oxidálószer (Mészáros, 1977; Salma, 2012), amely szintén komoly elváltozásokat okozhat textilszínezékek, festékek és számos pigment állagában (De Santis *et al.*, 1992). Így ezen műalkotásokat állítanak ki, illetve tárolnak. Ezen gázok mintavétele egyszerűen megvalósítható passzív diffúziós csövekkel, kül- és beltéri levegőben egyaránt.

A levegőben szuszpendált aeroszol elemi alkotói jellemezhetők energiadiszperzív röntgenfluoreszcens analízissel (EDXRF), amelyet a korábbi években sikeresen alkalmaztak beltéri aeroszolok összetételének elemzésére is, pl. a Correr Múzeumban (Velence, Olaszország) (Camuffo *et al.*, 1999b) és a Miyagi Művészeti Múzeumban (Sendai, Japán) (Injuk *et al.*, 2002). Az elektronmikroszondás röntgenanalízist (EPMA) széles körben használják aeroszolok jellemzésére egyedi aeroszol részecske elemzés ("single particle analysis") szintjén, (Camuffo *et al.*, 1999b; Injuk *et al.*, 2002). Spolnik és mtsai (2004) mindkét említett módszert alkalmazták beltéri finom aeroszolok összetételének tanulmányozására a weerti székesegyházban (Hollandia).

A fentiekben vázolt konzerválási, állagmegőrzési probléma még nyilvánvalóbb hegyvidéki templomokban, ahol a kiállított műalkotások gyakran ki vannak téve hirtelen változó mikroklímának (Camuffo *et al.*, 1999a). Ez részben az ilyen régiókban uralkodó hosszú, hideg évszaknak köszönhető, amikor páralecsapódás és/vagy fagyás is előfordulhat a vakolat mögötti falazatban, kombinálódva a falfelületen kialakult harmatponttal (Bordass és Bemrose, 1996; Camuffo, 1998), részben pedig az ilyen régiókban elterjedt, olajtüzelésű, forró levegő befújáson alapuló fűtési rendszerek használatának, amelyek a templomi látogatók komfortját szolgálják (Camuffo *et al.*, 1999a).

Jó példa a fentiekben vázolt szélsőséges klíma körülményekre és a beltéri levegővel foglalkozó tanulmányaim egyik tárgya egy kis hegyi templom, amely Rocca Pietore faluban található az olasz Alpokban 1143 m átlagos tengerszint feletti magasságban. A templomban számos történelmi műtárgy található. Ezek közül a legértékesebb egy fából készült, faragott és festett triptichon, amely Ruprecht Pötsch munkája 1518-ból. A templom eredetileg kiépített fűtése egy forró levegő befúváson alapuló rendszer, amely gázolaj-tüzeléssel üzemel. Ez a fűtési elrendezés népszerű a hegyi régiókban, gyors reagálása és alacsony fenntartási költségei miatt. Gazdaságossági okokból a Rocca Pietore-i templom fűtési rendszerét alkalmanként, általában csak rövid ideig (napi 1-2 óra) használják, pl. hétvégéken és speciális szertartások (pl. házasságkötés) alkalmával. A fűtőrendszer működése közben a meleg levegőt fúj a két, négyzet alakú (60 cm x 60 cm) diffúzoron keresztül, amelyek az északi falon a templomhajó és a bal oldalsó kápolna falába kerültek beépítésre, mindegyik 4 m-rel a padló szintje felett. Ez az aszimmetrikus hőbetáplálási elrendezése – együtt a fűtőrendszer gyors reagálásával – nagy hőmérséklet és nyomás gradienseket okoz az épület belterében (Camuffo *et al.*, 1999a). Ezért légszennyező anyagok beltéri szállítása felgyorsul, ami megnöveli azok adszorpciójának, kiülepedésének valószínűségét, így a műalkotások fizikai-kémiai sérülésének kockázatát is. A fűtési rendszer műalkotásokra kifejtett hatásának tanulmányozásához, néhány fontos épületjellemző meghatározása is szükséges, mint például a beltéri légkeringés és a kültéri levegő beszivárgás mértéke. A beltér és a kültér közötti légcsere különféle épületnyílásokon (pl. ajtók, ablakok résein) következhet be (Schellen *et al.*, 2002). Továbbá fontos megismerni a beltéri és a kültéri légszennyező anyagok koncentrációját, emissziós forrásait és szállításuk sebességét is.

A 2002-2005 között aktív Friendly Heating ("Barátságos Fűtés") multidiszciplináris európai kutatási pályázat keretében a következő beltéri levegőminőséggel kapcsolatos kérdésekre kerestem választ: (i) Milyenek a Rocca Pietore-i templomépület légszennyező szállítási, légszellőzési és légszivárgási jellemzői? (ii) Milyen az épületbe újonnan telepített, alacsony hőmérsékletű, elektromos betáplálású padokból és szőnyegekből álló fűtésnél és a hagyományos, olajtüzelésű kazánnal kombinált, forró levegő befújáson alapuló fűtési rendszernél a gáznemű légszennyezők (pl. CO₂, CO, NO₂) és az aeroszolok koncentrációjának és eloszlásának változása a beltéri levegőben? (iii) Melyek az újonnan fejlesztett fűtési rendszer előnyei a hagyományos, forró levegő befújásos fűtési rendszerhez képest az aeroszolok újraszuszpendálása szempontjából?

Hasonló kérdéseket megfogalmazva tanulmányoztam 2004-2005 között két déllengyelországi templom – a krakkói Szent Katalin és a salowai Szent Mihály Arkangyal plébániatemplom – fűtési rendszereinek a beltéri légszennyezésre kifejtett hatását. Ezen épületek fűtési rendszereiként ideiglenes, elektromos betáplálású infravörös (IR) sugárzó fűtőtesteket használnak a padokban ülő templomlátogatók komfortérzetének növelésére. Az ilyen típusú fűtőberendezéseket a padlószint felett, a padok mellett és felett rúdtartókon helyezik el és csak a hideg évszakban alkalmazzák, általában úgy, hogy a templomi szertartások ideje alatt üzemeljenek. A két épület eltérő felépítése (tégla-, illetve faszerkezet) különböző légkeringési jellemzőket és beltéri mikroklíma feltételeket teremt. Ez természetesen befolyásolja a beltéri légszennyezők koncentrációját, dúsulását és ülepedését is, amelyeket részletesen tárgyalok a lentiekben.

Légköri szuszpendált részecskék (suspended particulate matter – SPM) finom frakciója alatt a szakirodalom legtöbbször a PM_{2.5}-et érti, azaz olyan aeroszolokat, amelyek ekvivalens áramlástani átmérője (equivalent aerodynamic diameter – EAD) kisebb, mint 2,5 µm. Ezen mérettartományba eső aeroszol részecskék negatív hatást fejtenek ki az emberi egészségségre (Dockery *et al.*, 1989; Pope és Dockery, 2006). A finom és ultrafinom aeroszolok az emberi légzőszervek mélyebb részeire, döntően a tüdőbe áramlanak a lélegzetvétel során, ahol lerakódásuk miatt, lényegesen megnövelik az alsó légúti és mutagén betegségek kockázatát. Ilyen világviszonylatban jelentős negatív egészségi hatások például az asztma és a krónikus obstruktív tüdőbetegségek (COPD) (Jansen *et al.*, 2005). Utóbbiak alatt az alsólégutak (azaz tüdőn belüli területek) tartós beszűkülésével járó betegségeket értjük. A COPD három, egymásba átalakulni képes kórképe a krónikus obstruktív hörgő és hörgőcske gyulladás, a tüdőtágulás és a tüdőasztma. A betegség előrehaladtával, az alsólégutak szűkületéből adódó nehezedő kilégzés miatt – nyugalmi állapotban is – légszomj alakul ki, amely gyakorlatilag visszafordíthatatlan légzőszervi elváltozásokat, például tüdőtágulatot, okoz (Jansen *et al.*, 2005).

Az aeroszolok ugyancsak befolyásolják a levegő minőségét a sűrűn lakott, nagy járműforgalmú és iparilag fejlett területeken, például az által, hogy rontják a látási viszonyokat és nagymértékben hozzájárulnak a savas esők kialakulásához (Harrison *et al.*, 2004, 2008; IPCC, 2007). A légköri aeroszolok egyrészt közvetlen hatást fejtenek ki a globális klímaváltozásban azáltal, hogy abszorbeálják és szórják a napsugárzást (ld. pl. Andreae *et al.*, 2002), ezzel változást idéznek elő a földfelszín-atmoszféra rendszer teljes sugárzási energiamérlegében (IPCC, 2007), másrészt közvetett szerepet játszanak, mégpedig úgy, hogy megváltoztatják a felhők optikai mélységét és fényvisszaverő képességét, ún. *albedo*ját (Twomey, 1974; Ramanathan *et al.*, 2007; IPCC, 2007). A globális

klímaváltozás előidézője a földi légkör sugárzási mérlegében bekövetkező eltolódás ("sugárzási kényszer"). Ez az atmoszféra összetétel – elsősorban antropogén behatások általi – megváltozásának következménye, mint pl. megváltozott gáz- és aeroszol koncentráció és összetétel. Az IPCC (2013) jelentése szerint az üvegházhatású gázok CO₂ ekvivalens emissziója – a számos környezetvédelmi szabályozás ellenére – még mindig növekedést mutat (pl. 2000 és 2010 között évente +2,2%). Az ekvivalens emisszió 2010-re elérte a 49 \pm 4,5 Gt CO $_2$ /év értéket, amely 78%-a fosszílis tüzelőanyagok égetéséből és ipari emisszióból kerül a légkörbe (IPCC, 2013). Míg a légköri sugárzási kényszer mértéke antropogén, üvegházhatású gázokra viszonylag pontosan kiszámítható (2,83±0,29 W/m²), addig aeroszolok esetében még továbbra is nagy a meghatározások bizonytalansága (IPCC, 2013). Ez leginkább abból fakad, hogy az aeroszolok által kifejtett sugárzási kényszer többszörös légköri folyamatokon keresztül valósul meg, amelyek két nagy csoportba sorolhatók úgy, mint: (i) aeroszolsugárzás kölcsönhatások (aerosol-radiative interactions – ARI), és (ii) aeroszol-felhő kölcsönhatások (aerosol-cloud interactions – ACI). Antropogén ARI-ra a sugárzási kényszer becslése -0,35±0,50 W/m², míg ARI+ACI-ra (hóra, vagy jégtakaróra ülepedett korom (BC) nélkül) -0,9±1,0 W/m² (IPCC, 2013). Hóra és jégre ülepedett BC-re a sugárzási kényszer 0,04 W/m² (bizonytalanság: 0,02-0,09 W/m²) (IPCC, 2013). A fentiekből következik, hogy a légkörben lejátszódó, aeroszollal kapcsolatos folyamatok/kölcsönhatások pontosabb megismeréséhez lényeges azok koncentrációjának és összetételének pontos ismerete. Továbbá, szükséges forrásaik, keletkezésük, valamint légtömegek általi rövid, illetve nagytávolságú szállításuk mértékének a meghatározása is.

Az atmoszférikus aeroszolok vízoldható (ionos) komponensei általában a teljes aeroszol tömeg 20-50%-át teszik ki európai mintavételi helyeken (pl. Zappoli *et al.*, 1999), amely hányad azonban akár a 60-70%-ot is elérheti száraz klímájú ázsiai területeken (Ali-Mohamed és Jaffar, 2000). Ugyanakkor ezen aeroszol komponensek jelentős évszak és hely szerinti változást mutatnak (Chow *et al.*, 1996; Putaud *et al.*, 2004; Van Dingenen *et al.*, 2004; Viana *et al.*, 2007). Epidemiológiai adatok szintén lényeges szezonális hatásokat jeleznek, például, több az ilyen típusú légszennyezéshez kapcsolható betegség a nyári hónapokban, mint télen (Jacobson *et al.*, 2000). Az ionos aeroszolok savképző komponensei (pl. nitrátok, szulfátok) – amelyek a savas esők kialakulásáért is felelősek – súlyosan egészségkárosító hatásúak az emberre nézve (Raizenne *et al.*, 1996; Spengler *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 2006). Továbbá, az utóbbi vegyületek fokozhatják/elősegíthetik számos toxikus szerves vegyület oldhatóságát, azáltal, hogy azokkal felületaktív ágenseket alkotnak (Michelozzi *et al.*, 1998).

A szakirodalom kiemelten hangsúlyozza a légköri finom aeroszol hatásának fontosságát, a globális klímaváltozás (Maenhaut *et al.*, 2002; Jacobson *et al.*, 2004; Maenhaut, 2008) és az emberi egészségi hatások (Pope és Dockery, 2006) vonatkozásában, továbbá prioritást javasol ezen aeroszol frakciók azonosítására és összetételének pontos meghatározására (Maenhaut, 2008). Számos európai tanulmány foglalkozott a vízoldható PM_{2.5} összetételével (pl. Chow *et al.*, 1996; Siskos *et al.*, 2001; Schaap *et al.*, 2002; Chaloulakou *et al.*, 2003; Karaca *et al.*, 2005; Koçak *et al.*, 2007; Viana *et al.*, 2007; Gerasopoulos *et al.*, 2007; Glavas *et al.*, 2008), de ezek egyike sem fordított figyelmet a PM_{2.5} és a légköri gázszennyezők párhuzamos monitorozásának pl. Flandriában.

A PM_{2.5} mérettartomány nagyobb részén a szénszerű légköri aeroszolok összetételük szerint koromból (BC), és szerves szén (organic carbon – OC) aeroszolból épülnek fel (Putaud *et al.*, 2004). A detektálás módja szerint beszélhetünk korom (BC), vagy elemi szén (elemental carbon – EC) aeroszolról (Andreae és Gelencsér, 2006). Az EC általában a szennyezett grafithoz hasonló rácsszerkezetű (Chen *et al.*, 2003). Ez az aeroszol-típus, antropogén – döntően nagy hőmérsékletű égetést alkalmazó – források (pl. dízelmotorok) közvetlen emissziójából származik (Lim és Turpin, 2002). Ezzel ellentétben az OC származhat közvetlen aeroszol részecske emisszióból, vagy légköri szerves vegyületek (gázok) atmoszférában lejátszódó átalakulásából. Utóbbi az ún. másodlagos szerves aeroszol (SOA), amely az elővegyület szénhidrogének fotokémiai oxidációja során alacsony gőznyomású, gázfázisú reakciótermékek kondenzációjával keletkezik (Larson *et al.*, 1989; Pandis *et al.*, 1992, 1993; Grosjean, 1992).

A fenti meggondolásokat tekintetbe véve, valamint a 2000-es évek elején Flandriában felmerült igény miatt, kutatásaim során – így dolgozatom egy részében is – foglalkoztam a PM_{2.5} napi,

szezonális és hely szerinti változásával. Vizsgáltam az elemi/nehézfém, EC, OC, vízoldható (ionos) aeroszol komponens és a tömegkoncentráció/összetétel változását, abból a célból, hogy – legalábbis részben – azonosítsam az aeroszolok összetételét és meghatározzam emissziós forrásaikat Észak-Belgium (Flandria) hat eltérő antropogén terhelésű pontján. Ezzel párhuzamosan meghatároztam légköri gázszennyezők (pl. aeroszol prekurzorok) napi és szezonális koncentrációját. A nyert adatokból következtetéseket vontam le gáz- és aeroszol-fázisú légszennyezők kapcsolatára, például a gáz-aeroszol konverziós faktorok kiszámításával. További kutatási feladatként eltérő elvű PM_{2.5} monitorozási/elemzési technikákat alkalmaztam és összehasonlítottam a pontosságukat. A légszennyezők emissziós forrásainak azonosítására a korrelációs elemzés, illetve a főkomponensanalízis (PCA) módszereit alkalmaztam. Megjegyzem, a flandriai PM_{2.5} tanulmány nem csak a légköri aeroszol kutatása céljából indult, hanem azért is, hogy csökkentse a környezetvédelmi monitorozási, illetve mintavételezési/elemzési módszerekben fennálló bizonytalanságot, ezáltal segítséget adjon a döntéshozóknak a finom aeroszolra vonatkozó környezetvédelmi szabályozások előkészítésében.

Az afrikai országok gyorsan fejlődő nagyvárosai az elmúlt évtizedek során egyre növekvő, antropogén kibocsátásból származó légköri aeroszol terhelésnek voltak kitéve, mégpedig döntően az ipari források, a biomassza égetés, a közlekedés és a széntüzelésű erőművek folyamatosan emelkedő emissziója miatt (Jonsson *et al.,* 2004). Míg Európában és Ázsiában számos tanulmány foglalkozik a légköri PM vízoldható komponenseivel (pl. Satsangi et al., 2002; Wang et al., 2002; Viana et al., 2007), addig a szubszaharai Afrika vonatkozásában csak néhány közlemény jelent meg a szakirodalomban (Baumbach et al., 1995; Jonsson et al., 2004; Bennet et al., 2005; Favez et al., 2008; Mkoma, 2008; Mkoma et al., 2009a, 2009b). A legtöbb afrikai, aeroszol témájú közlemény a PM tömegkoncentráció (Kinney et al., 2011) és/vagy elemtartalom meghatározását alkalmazza/taglalja (Maenhaut et al., 1996; Koleleni, 1998, 2003; Gatebe et al., 2001; Nyanganyura et al., 2007). Mkoma és mtsai (2009a, 2009b) tanulmányozták vízoldható aeroszolok szezonális változását Dar es Salaam városi mintavételi pontjain 2005-ben a száraz és az eső évszakban. Azt találták, hogy Cl⁻, Na⁺ és Mg²⁺ dominál a durva (PM₁₀₋₂) részecskefrakcióban, míg az NH₄⁺, SO₄²⁻ és K⁺ a leggyakoribb a finom aeroszolban (PM₂) frakcióban. Ezen kutatások egyike sem fordított figyelmet tengerpart melletti, illetve vidéki, Dar es Salaam körüli területek légköri aeroszol szennyezőinek és a prekurzor gázfázisú szennyezőknek a párhuzamos meghatározására, amely lényeges feladat mind az aeroszol-képződési folyamatok megismerése, mind az emissziós források felderítése szempontjából.

Az értekezésben ismertetésre kerülő tanzániai légköri tanulmányban troposzférikus gázfázisú szennyezők (NO₂, SO₂ és O₃) koncentrációját és a teljes szuszpendált szemcsés anyag (TSP) elemi és ionos összetételét határoztam meg Dar es Salaam egy-egy tengerparti és félvárosias jellegű pontján, valamint a várostól távoli, vidéki jellegű területen gyűjtött mintákból. Megvizsgáltam a légszennyezők napi, szezonális és hely szerinti változásait, valamint a vízoldható PM komponensek korrelációját gázfázisú szennyezőkkel. Tárgyalom továbbá a másodlagos $SO_4^{2^-}$ és NO_3^- aeroszolok keletkezését gázaeroszol konverziós faktorok segítségével, a tengeri só részecskék átalakulását ("kopását") a szárazföld felett, valamint az aeroszol savasságot. A légszennyezők fő emissziós forrásainak azonosítására itt is korrelációs elemzést és PCA-t alkalmaztam.

Az ún. "Nagy Északi-tenger" Északnyugat-Európa 775 800 km² vízfelületű helyi tengere, beleértve a 89 620 km²-es La Manche csatornát (De Leeuw *et al.*, 2003a). Jelentőségét hosszú történelme is alátámasztja, amelynek során a körülötte élő népek kiválóan hasznosították a tengert halászatra, kereskedelemre és turizmusra. Az elmúlt évtizedekben – az Északi-tengert környező országok egyre növekvő antropogén aktivitásának hatására – lényegesen megnövekedett a szárazföld felőli nitrogéntartalmú tápanyagok bevitele az Északi-tenger part menti vizeibe (Spokes és Jickells, 2005). A vizek biológiailag hozzáférhető nitrogénvegyületek általi túltelítése különösen gyakori a szezonális szennyezési időszakok folyamán (pl. tavasszal, illetve nyár végén). Ez elősegíti az algavirágzás (pl. *fitoplankton*) intenzívebbé válását, ezáltal annak káros kiterjedését, amely más, látványos eutrofizációs jelenségeket is okozhat (1. ábra). Ezek a folyamatok közvetlenül befolyásolják a tengeri ökoszisztémát, ezért a halászatot és a turizmust is (Lancelot *et al.*, 1994; Regnier és Steefel, 1999). Itt fontos megemlíteni, hogy hasonló jellegű eutrofizációs folyamatok lejátszódása ismert a Balatonon is (Herodek és Istvánovics, 1986; Herodek, 1988), amelynek nitrogénfelvételét, annak

egyensúlyát az atmoszféra-vízfelület vonatkozásában szintén kiterjedten kutatják (Horváth *et al.*, 1981a; Kugler és Horváth, 2004; Kugler *et al.*, 2008). A Balatonnál azonban – ellentétben az Északitengerrel – a nitrogén helyett a biológiailag hozzáférhető foszfor mennyiség a meghatározó/limitáló tényezője az eutrofizációs folyamatoknak (Dévai *et al.*, 1988; Plósz, 2004). Itt jegyezem meg, hogy az eutrofizáció jelensége, mint azt a szakirodalom is ismerteti, nem szórványos lokális, hanem sokkal inkább globális probléma (Owens *et al.*, 1992; Jickells, 1998).



1. ábra Tipikus, *fitoplankton* virágzást kísérő eutrofizációs jelenség (habképződés) az Északi-tenger partján, De Haan-nál 2007. április végén (a); május elején (b).

Atmoszférikus ülepedésból származó N-vegyületekről bebizonyították, hogy jelentős a kontinens felőli hozzájárulásuk a part menti vizek oldott nitrogéntartalmához, különösen a tavaszi és a nyári időszakban, amikor a nitrogén bevitel a folyókból kismértékű (De Leeuw *et al.*, 2003a). Ez a fajta parti nitrogén bevitel a közép-óceáni régiókban is jelentős nitrogén hozzájárulást válthat ki, amely egy része folyami eredetű N-bevitelből származik (Galloway *et al.*, 1994). Ez a nitrogén járulék a parti vizekben való eloszlását tekintve 10 km-től több száz km-ig terjedhet (Owen *et al.*, 1992). A nitrogénvegyületek ülepedését taglaló összefoglaló tanulmányok szerint (Duce *et al.*, 2008; Galloway *et al.*, 2008), a légkör főszerepet játszik a reaktív nitrogénvegyületek elosztásában, mind regionális, mind globális skálán. Továbbá a nitrogén-ciklus – együtt a szén-ciklussal és a klímával – fontos meghatározó tényezői a Föld ökorendszerének (Gruber és Galoway, 2008).

Az említett környezeti problémákkal kapcsolatosan fogalmazták meg az északkelet-atlanti tengeri környezet védelméről szóló regionális egyezményt (OSPAR). Ennek keretében az EU-s tagállamok és további résztvevő országok napjainkban is nagy erőfeszítéseket tesznek annak érdekében, hogy az eutrofizációs problémákat mind lokális, mind globális szinten megoldják (Bartnicki és Fagerli, 2006). Az egyik fontos feladatuk egy egységes európai stratégia kidolgozása, amely 2010-re egészséges és fenntartható tengeri környezetet célzott meg, amelyben már nem fordulnak elő eutrofizációs folyamatok. Ezt a stratégiát különböző irányzott intézkedésekkel, korlátozásokkal akarják megvalósítani, mint például az antropogén kibocsátás, lerakódás és tápanyag veszteség csökkentése minden olyan területen, ahol a környezetbe, – közvetlen vagy közvetett úton, – tápanyagbevitel lehetséges. Számos tanulmány fontos végkövetkeztetése, hogy a légköri nitrogén (vegyületek) bevitele meghatározó szerepet játszik az OSPAR Egyezményben foglalt vizekre, az Északi-tengert is beleértve (Bartnicki és Fagerli, 2003; 2004; OSPAR Commission, 2005a, 2005b). Megemlítendő, hogy az atmoszférikus nitrogénvegyületek fő antropogén forrásai a nemzeti NO_x és ammónia (NH₃) emisszió, beleértve a hajóforgalmat is (Bartnicki és Fagerli, 2006).

Az Északi-tenger légkörében előforduló nitrogénvegyületek ülepedéséről megmutatták, hogy döntően nitrát- és ammóniumsók formájában fordul elő. Nagysága ráadásul összemérhető azzal a biológiailag hozzáférhető nitrogén mennyiséggel, amely folyókon keresztüli bevitellel jut el a tengerbe (Rendell *et al.*, 1993). Bár az oldott szerves nitrogént (dissolved organic nitrogen – DON) a teljes N-aeroszol ülepedés elhanyagolható összetevőjének bizonyult az Északi-tenger parti vizein, ennek ellenére a teljes esővíz N-tartalom 14%-át teszi ki átlagosan (De Leeuw *et al.*, 2003b). Egy

másik tanulmány kiemeli a DON lényegesen nagyobb hozzájárulását (20-80%) a teljes légköri Nülepedésben (Cornell *et al.,* 1995). Ezért a tengerpartokat érintő eutrofizációs folyamatok megismerése szempontjából kritikus kérdés a szerves és szervetlen nitrogénvegyületekből származó N-ülepedés vizsgálata és kapcsolatának feltárása a biológiai produktivitással (De Leeuw *et al.,* 2003b).

Az atmoszférikus nitrogénvegyületeknek az északi-tengeri teljes tápanyag ülepedésben játszott szerepéhez és a kapcsolódó kémiai és biológiai folyamatok megismeréséhez számos tanulmány kapcsolódik (Rendell *et al.*, 1993; Beddig *et al.*, 1997; Hertel *et al.*, 1995, 2002; Peierls és Paerl, 1997; De Leeuw *et al.*, 2003a, 2003b). Azonban a különböző légköri aeroszolok méret és légtömeg szerinti hozzájárulását a nitrogénvegyületek ülepedéséhez az Északi-tengeren még nem tanulmányozták részleteiben. További megfontolásként, az atmoszférikus transzport és diszperziós modellek segítségével visszafelé számított légcella-pályagörbék hasznosnak bizonyulhatnak a különböző légtömegek által szállított nitrogénvegyületek eutrofizációhoz való hozzájárulásának meghatározásához is, amely közelítést a kapcsolódó kutatásaim során is alkalmaztam.

A légkör fotokémiai folyamatait és oxidáns kémiáját számos vegyület, például a nitrogénoxidok (NO_x), az ózon, a különböző szénhidrogének (HC-k), és a szerves kénvegyületek is befolyásolják (Crutzen, 1979; Logan et al., 1981; Liu et al., 1983; Altshuller, 1986; Toon et al., 1987). A felsorolt vegyületek közül a gázfázisú alkil-nitrátoknak (alkyl nitrate – AN; általános képlettel: RONO₂) kiemelt jelentőségük van az ózon/nitrogén-oxid rendszerben, mivel képződésük és elbomlásuk fontos szerepet játszik a troposzférikus ózon előállításában (Atkinson et al., 1982; Singh, 1987; Luke és Dickerson, 1988; Roberts és Fajer, 1989; Roberts, 1990). Az egynél hosszabb szénláncú (>C1) AN-ok fotokémiai képződése jól ismert atmoszférikus mechanizmus, amely prekurzor szénhidrogének (alkánok) OH-gyök általi oxidációjával – NO_x jelenlétében – megy végbe (Darnall et al., 1976). Mivel az ózon és a szerves nitrátok képződése ugyanazon reakció szerint megy végbe, ezért a szerves nitrátok légköri koncentrációjának monitorelvű mérése fontos információt szolgáltat a különböző peroxigyökök ózonképző folyamatokban betöltött szerepéről (Flocke *et al.,* 1991). A légkörbeli fotokémiai képződésen kívül az alkil-nitrátok emisszió forrása óceáni-eredetű is lehet (Atlas *et al.,* 1993; Walega et al., 1992; Chuck et al., 2002; Ballschmiter, 2002). A biomassza-égetés egy további fő emissziós forrása a C1-C4 alkil-nitrátoknak, habár ez az emisszió várhatóan nem befolyásolja lényegesen a globális reaktív nitrogén szintet (Simpson et al., 2002). A szakirodalom szerint az elsődleges alkilnitrát nyelők a fotolízis és a hidroxil (OH) gyökös reakciók (Roberts, 1990; Clemitshaw et al., 1997; Talukdar et al., 1997; Russo et al., 2010; Aschmann et al., 2011). Azonban a növekvő szénlánchosszal a légköri fotokémiai alkil-nitrát veszteség, illetve bomlás csökkenő hatásfokú folyamatnak bizonyult (Clemitshaw et al., 1997; Talukdar et al., 1997).

Számos tanulmány foglalkozik a légköri AN koncentráció időbeli (napi, szezonális) és terület szerinti változásaival (pl. Atlas, 1988; Simpson *et al.*, 2006). Magaslégköri repülőgépes mérések megmutatták, hogy az alkil- és a többfunkciós nitrátok (Σ AN) jelentős részét (\approx 10%) képezik a reaktív nitrogénnek (NO_y) nagy részecskeszámú kémiai környezetben (Perring *et al.*, 2010). Utóbbi tanulmányban a szerzők három fontos következtetést vontak le: (i) a Σ AN-ok korrelációja a "páratlan" oxigénnel (O_x) jelzi a Σ AN-nek hangsúlyosabb szerepét Mexikóváros légkörének fotokémiai folyamataiban, mint az várható lenne a korábban megismert mechanizmusok alapján; (ii) a Σ AN képződés közel 40%-kal visszaszorítja az O₃ képződési sebességét; (iii) Σ AN-ok fontos szerepet játszanak a NO_y szállításában Mexikóvárosból az Öböl-régióba. Alkil-nitrátok képződhetnek olyan (tengeri) légkörben is, amely előtte olajszennyezésnek volt kitéve (Neuman *et al.*, 2012).

Dahl és mtsai (2005, 2007) meghatározták a tengervíz telítettségét rövid szénláncú alkil-nitrát (metil-, etil-, izopropil- és *n*-propil-nitrát) vegyületekre a Csendes-óceán egyes trópusi részein. Mindegyik vegyületre nagymértékű, normálistól kiugró mértékben eltérő túltelítettséget (2000%) találtak. A tengervíz és az atmoszféra között tapasztalt nagymértékű AN feláramlás azt sugallta, hogy a troposzférabeli AN-ok jelentős része a régióban tengeri eredetű. Modell-számításaikkal bizonyították, hogy az atmoszférabeli AN-veszteség sokkal gyorsabb folyamat, mint ahogy az fotolízissel, illetve OH-gyökös reakcióval magyarázható. Feltételezésük szerint az alkil-nitrátok légtömeg-transzport általi vesztesége fontos folyamat, továbbá valószínűsítették azok nagytávolságú szállítását a trópusokról eltérő atmoszférájú, hidegebb égövi részekre. Az AN-ok igen kis légköri koncentrációja (pptv-ppbv tartomány) és a légkörben előforduló nagyszámú és különböző polaritású, gáz- és aeroszol-fázisú szerves vegyület a mintavételezést, elválasztást, detektálást és mennyiségi meghatározást komoly analitikai kémiai kihívássá teszi. Gázfázisú AN-ok légköri mintavételezése számos egyedi, illetve kombinált adszorbenssel végezhető el, úgy mint, (i) Tenaxszal töltött adszorpciós csövekkel (Luxenhofer *et al.*, 1994; Fischer *et al.*, 2000, 2002); (ii) Tenax-patronok és poliuretán (PU) hab alkalmazásával (Luxenhofer *et al.*, 1994); (iii) szilikagél és PU habokon (Luxenhofer *et al.*, 1996); (iv) szilikagél és Tenax kombinációján (Schneider *et al.*, 1998; Schneider és Ballschmiter, 1999), vagy akár (v) faszénen (Atlas és Schauffler, 1991; De Kock és Anderson, 1994). Simpson és mtsai (2006) légköri nyomgázokat előkoncentráltak, illetve dúsítottak, mégpedig 1,5 L-nyi palackozott levegő 1/8" átmérőjű üveggyöngyökkel töltött, folyékony nitrogénbe merített rozsdamentes acélcsövön végzett átpumpálásával. A gázcsapdázás/mintavétel sebességét tömegáramlás szabályozóval állították be, amely maximális áramlási sebessége 500 cm³/min volt. A csapdázott nyomgázokat forró fürdőn átáramoltatással deszorbeálták, majd az így nyert gázfázisú mintát több részre osztották, alternatív analitikai módszerekkel való elemzésekhez.

Szerves nitrátok nyomkoncentrációjának mennyiségi meghatározására számos műszeres analitikai technikát alkalmaznak. Ilyenek például a nagyfelbontású (HR) gázkromatográfia (GC) elektronbefogásos detektorral (ECD) (De Kock és Anderson, 1994; Moschonas és Glavas, 2000; Glavas, 2001; Glavas és Moschonas, 2001; Fischer *et al.*, 2002; Simpson *et al.*, 2006; Russo *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2013), valamint a GC-ECD és a GC-MS módszerek (Luxenhofer és Ballschmiter, 1994; Luxenhofer *et al.*, 1994, 1996; Scheider *et al.*, 1998; Schneider és Ballschmiter, 1999; Fischer *et al.*, 2000). Légköri alkil-nitrátok elemzésénél, az előkoncentrált minta extraktum beviteléhez, mind hagyományos injektálást (De Kock és Anderson, 1994; Luxenhofer *et al.*, 1994; Schneider *et al.*, 1998; Schneider és Ballschmiter, 1999), mind termikus deszorpciós mintabevitelt (adszorpciós csapdáról, illetve krio-csapdázásból) (Fischer *et al.*, 2000, 2002; Moschonas és Glavas, 2000) alkalmaztak. Mindazonáltal, az AN-ok elválasztása az elemzési módszer fontos és kritikus lépése. Erre a célra a szakirodalom a legkülönbözőbb eljárásokat javasolja, mint például adszorpciós kromatográfiát szilikagélen (Luxenhofer *et al.*, 1996; Schneider és Ballschmiter, 1999), vagy normál fázisú HPLC-t organonitrát állófázison (Fischer *et al.*, 2000).

Dolgozatom egyik fő fejezetét képező, légköri nitrogénvegyületek (gáz-, aeroszol- és csapadékforma) tengerparti monitorozásával foglalkozó tanulmányban a következő kérdésekre kerestem választ: (i) Mekkora mértékű a légköri fő nitrogénvegyületek száraz és nedves ülepedés (N-fluxus) általi hozzájárulása az epizódikus eutrofizációs folyamatokhoz egy Északi-tenger melletti, parti mintavételi ponton, De Haan közelében? (ii) Hogyan változik naponta és szezonálisan a légköri N-vegyületek koncentrációja és ülepedésük mértéke (N-fluxus)? (iii) Mekkora a mintavételi helyre érkező fő légtömegek hozzájárulása a normál és az epizódikus (eutrofizációs) N-ülepedéshez? (iv) Mekkora a gázfázisú alkil-nitrátok napi koncentrációja a tengerparti légkörben, és milyen azok szezonális és légtömegek szerinti változása? (v) Milyen becslés adható átlagos szezonális és éves ülepedésükre vonatkozóan? (vi) Melyek az alkil-nitrát vegyületek lehetséges emissziós forrásai?

Az óceánjáró hajók által keltett kipufogógáz-emisszióból (nehéz dízelolaj égetés) származó atmoszférikus szennyezés napjaink egyik igen lényeges környezeti problémája. Ez részben a hajóforgalom gyors növekedésének tulajdonítható, és annak, hogy a forgalom tekintélyes része (\approx 40%) a part menti vizeken (azaz kevesebb, mint 400 km-re a parttól) zajlik (Corbett *et al.*, 1999; Endresen *et al.*, 2003). Számos tanulmány foglalkozik a nemzetközi komp (Cooper *et al.*, 1996, 2001; Cooper, 2003), nagy kapacitású áruszállító ("cargo") (Davis *et al.*, 2001; Cooper, 2003; De Meyer *et al.*, 2008; Agrawal *et al.*, 2008; Dalsøren *et al.*, 2009; Eyring *et al.*, 2010; Alföldy *et al.*, 2013) és az utasszállító (Poplawski *et al.*, 2011) hajók által kibocsátott légszennyezéssel, nyílt tengeri (Cooper *et al.*, 1996; Davis *et al.*, 2001), part menti és kikötőbeli (De Meyer *et al.*, 2008; Alföldy *et al.*, 2013) területeken. Corbett és mtsai (2007) megbecsülték a globális hajóemisszióból származó szennyezés emberi egészségre gyakorolt hatását sűrű hajóforgalmú környezet közelében élő lakosságnál, és súlyos behatást állapítottak meg. Blasco és mtsai (2014) tanulmányukban a hajóemisszióból származó légsöri származó légsöri SO₂ és NO_x forrásokkal, a hajóemisszióból származó légköri

szennyezés növekvő tendenciát mutat a folyamatosan növekedő tengerjáró hajó flották és az intenzívebb hajóforgalom miatt, amely a növekvő világkereskedelem és globalizáció következménye.



2. ábra Óceánjáró hajók az Északi-tengeren; (a) kipufogógáz csóva terjedése hátszélben a környező levegőben; (b) sűrű hajóforgalom a fő nemzetközi hajózási útvonalon.

A szakirodalom szerint a hajó üzemmódja (egyenletes haladás, manőverezés, horgonyzás) döntően befolyásolja a szén-monoxid (CO), az illékony szerves vegyület (VOC) és a PM emissziós faktorokat (Cooper, 2003; Cooper és Gustafsson, 2004). Habár a tengeren alkalmazott (dízel-üzemű) fő hajtómotorok a hajók lényegi emissziós forrásai, az elektromosság előállítására szolgáló segéddízelmotorok emissziója sem elhanyagolható nagyságú (Cooper, 2001). Általánosságban elmondható, hogy egy veszteglő tengerjáró hajó energiafogyasztása közel állandó nagyságú, és sokkal kisebb (9-49%), mint a segéd-dízelmotor teljes leadható teljesítménye. Nagysebességű személyszállító kompoknál a legnagyobb PM és PAH emissziót a kikötői megállások alatt, a kis teljesítménnyel üzemelő segéd-dízelmotorokból figyelték meg (Cooper, 2001). Ez a specifikus emisszió lényegesen változott a különböző hajtómotor típusok között, de még a megegyező típusú, egyazon hajóba beépített motorok között is. Egy hajófedélzeti tanulmányban a tüzelőolaj fogyasztás és a kapcsolódó kipufogógáz-emisszió becslését végezték a Rotterdami kikötőben, 89 eltérő típusú, veszteglő tengerjáró hajón, amelyek különböztek a hajtómotorok teljesítményében, valamint az alkalmazott tüzelőanyag típusában és összetételében (Hulskotte és van der Gon, 2010). A tüzelőolaj fogyasztás és a hajó térfogat/hajtómotor teljesítmény között lineáris összefüggést találtak 8 különböző hajótípusra. Egy másik, a Rotterdami kikötő egyik víziútjánál (Hoek van Holland) végzett, tanulmányban (Alföldy *et* al., 2013), a hajó kipufogógázokban mért aeroszol szulfát és aeroszol tömeg arányos volt a különböző hajótípusokban alkalmazott tüzelőolajbeli kén mennyiségével. A teljes kénmennyiség közel 4,8%-a szulfát aeroszol formájában emittálódott a környezetbe, vagy azonnal átalakult kondenzált részecskeformává, amint elhagyta a hajókéményt.

Számos kutatócsoport (Endresen *et al.*, 2003, Lelieveld *et al.*, 2004, Eyring *et al.*, 2010) tanulmányozta a hajóemisszió hatását globális skálán, földközi-tengeri és mérsékelt övi, párás klímájú régiókra fókuszálva. Globális kémiai-transzport modellekkel megmutatták, hogy a hajóemisszió kétszeresére növeli a NO_x és az O₃ légköri mennyiségét, és 20%-kal az OH-gyök koncentrációját az óceánok felett, míg a NO_x és az OH-gyök mennyiségét rendre 2- és 5-szörösre emelik a hajózási útvonalak mentén (Lawrence és Crutzen, 1999). Capaldo és mtsai (1999) megállapították, hogy az északi féltekén a SO₂ közel 30%-a hajóemisszióból származik. A kibocsátás mértéke összevethető nagyságú az algák által keltett tengeri dimetil-szulfid (DMS) emisszióval. Amint az ismert, a DMS nagyobb hányada (70%) a troposzférában átalakul SO₂-dá (Shon *et al.*, 2001). Az északi félteke számos régiójában, például a Sarkkörön, a Csendes-óceán keleti részén és a part menti részeken a hajóemisszió hozzájárulása a SO₂ légköri koncentrációjához rendre, 10-30%, 30-50%, és 5-20% (Capaldo *et al.*, 1999). Míg egy másik tanulmányban Derwent és mtsai (2005) azt találták, hogy a hajóemisszió Európában 5-20%-kal járul hozzá az O₃ termeléshez és 50-55%-kal a kén ülepedéséhez.

Mölders és mtsai (2010) modell közelítéssel tanulmányozták a hajóemissziónak a légkör tisztaságára kifejtett hatását, valamint a nagy reakcióképességű szennyezők és savas komponensek

atmoszférába kerülését az Alaszkai Nemzeti Parkban. Végkövetkeztetésként a hajóemisszió turistaszezonbeli lényeges hozzájárulását állapították meg a hajózási útvonalak szél alatti oldalára eső területeken, azaz a teljes NO_x és SO_2 50-90%-át, továbbá a teljes $PM_{2.5}$ 30-40%-át és a teljes PM_{10} 10%-át. A hajóemisszióból származó légköri aeroszol 5-25%-kal csökkentette a látótávolságot a hajózási útvonalakon. Megnövekedett mértékű aeroszol ülepedést figyeltek meg a horgonyzási területeken, valószínűleg az üzemanyag nem teljes mértékű elégése miatt a horgonyzási manőverek során. A hajók kibocsátása lényegesen növelte a HNO_3 és a peroxi-acetil-nitrát (PAN) légköri koncentrációját, rendre 100 pptv és 18 pptv fölé, míg a troposzférikus O_3 mennyisége elhanyagolható mértékben (kevesebb, mint 5%-kal) emelkedett.

Chen és mtsai (2005) repülőgépes mintavételezéssel és mérésekkel számos légköri szennyező (NO_x, SO₂, O₃, CO_x, HNO₃, H₂SO₄ és nem metán szénhidrogének) koncentráció trendjét határozták meg hajók kipufogógáz-csóvájából. Eredményeik szerint a NO_x nagymértékű csóvabeli átalakulást szenved (bomlik). Ezen megfigyelés alapján a hajóemisszióból származó szennyezés kevésbé súlyos globális hatására következtettek, összevetésben azokkal a légkörkémiai transzport modellekkel, amelyek nem vették figyelembe a NO_x gyors átalakulási mechanizmust (Lawrence és Crutzen, 1999).

Viana és mtsai (2009) megvizsgáltak számos légköri szennyezőkomponenst, mint potenciális nyomjelzőt, abból a célból, hogy azonosítani tudják a hajókból származó légszennyezést egy sűrű hajóforgalmú földközi-tengeri kikötőben. A V/Ni (jellemző értékei: 4-5) és a V/EC (jellemző értéke: >8) koncentrációarányok a kereskedelmi hajóforgalom elfogadható pontosságú nyomjelzőinek bizonyultak. Más kutatócsoportok a hajóemisszióból származó aeroszolok kémiai összetételét és morfológiáját tanulmányozták (De Bock et al., 2000; Lack et al., 2009; Moldanová et al., 2009; Popovicheva et al., 2012). De Bock és mtsai (2000) például vizsgálták tengerjáró hajók kipufogógázaiból mintavételezett aeroszol részecskék (legkisebb EAD: 0,2 μm) morfológiáját és , kémiai összetételét a Monterey Területi Hajóút Kísérletben (Monterey Area Ship Tracks Experiment – MAST). Eredményeik szerint, a felhő kondenzációs magként szóba jöhető szuszpendált finomrészecskék összetételét döntően szerves aeroszolok alkotják, asszociátumot képezve K, Cl, S és Si elemekben gazdag részecskékkel. Popovicheva és mtsai (2012) azt találták, hogy a hajó kipufogógázból származó finom (0,1-0,5 μm) és a durva (>0,5 μm) aeroszol részecskék különböző kémiai összetételűek, amiből azok eltérő képződési mechanizmusára következtettek. Az egyedi aeroszol részecskék összetétele viszonylag széles koncentráció-tartományban váltakozott a főalkotók (C, O) és a nyomelemek (Ca, Fe, Ni, S, Si, V) tekintetében. Ezen komponensek mindegyike a fosszílis eredetű (hajó üzemanyag) tüzelés jellemző égéstermék összetevőjének számít. Moldanová és mtsai (2009) két aeroszolmódust figyelték meg tengerjáró hajók forrón mintavételezett kipufogógázaiban: az akkumulációs módusban (EAD: ≈0,5 μm) és a durva módusban (EAD: ≈7 μm).

A fenti szakirodalmi összeállításból kiderül, hogy számos cikk foglalkozik kiterjedten a hajóemisszióból származó szennyezőkkel, úgy, mint kritérium légszennyezők (pl. gázok), teljes- és méret szerint szétválasztott aeroszolok kémiai összetételével, savas és nagymértékben reaktív (pl. PAN) légköri alkotókkal, továbbá VOC vegyületekkel. Másrészről viszont a hajók kipufogógázemissziójával kapcsolatos szuszpendált korom aeroszol (BC), vízoldható szervetlen aeroszol alkotók és a nanoaeroszol koncentráció meghatározás és eloszlásuk vizsgálata gyakorlatilag nem, vagy igen kevéssé feltérképezett tudományterület. Összefoglalva a fentieket, a hajóemisszióból származó légszennyezők terület-specifikus koncentrációjának ismerete fontos a globális klímaváltozásban játszott szerepük és az emberi egészségre kifejtett hatásuk meghatározása szempontjából is. Dolgozatom utolsó részében az Északi-tenger déli medencéjének (belga kontinentális talapzat, La Manche csatorna, nemzetközi hajózási útvonal) hajóemissziójával kapcsolatos kutatásaim legfontosabb eredményeit foglalom röviden össze. Ennek kapcsán főképpen a következő tudományos kérdésekre kerestem választ: (i) Milyen mértékű a légköri gázszennyezők és az aeroszolok eloszlása a különböző sűrűségű hajóforgalommal rendelkező tengeri területek (pl. hajózási útvonalak, partközeli és parttól távoli zátonyok, kikötő közeli vizek, part menti tengerrészek) felett? (ii) Milyen a szervetlen komponensek megoszlása a finom, közepes és durva aeroszolokban eltérő hajóforgalomú tengerrészek (ld. előbb) felett? (iii) Milyen nanoaeroszol kibocsátással jellemezhetők a tengerjáró hajók?

2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

2.1. Mintavételi eszközök és eljárások

2.1.1. Gázfázisú szennyezők mintavétele

Az Északi-tenger mellett (parton) végzett nitrogén ülepedési vizsgálatokhoz a légköri gázfázisú HNO₃, HNO₂ és NH₃ mintavételét naponta (24 órán keresztül), a talajszinttől kb. 1,8 m magasságban, egy URG-2000-01K gázelnyelető ("denuder") mintavevővel végeztem, 10 dm³/min levegő (mintavételi) térfogatáram mellett. A gázelnyelető sorba kapcsolt többcsatornás kvarc csőpárokat tartalmazott a savas és bázikus gázok mintavételére. Légbeszívó-csonkjához egy PM₁₀-es és egy PM_{2.5} élesen vágó ciklon belépőfejet illesztettem az aeroszolok hatékony leválasztására. A savas komponensek mintavételére szolgáló gázelnyelető csöveket Na₂CO₃ és glicerin 2-2%-os (m/v) metanolos oldatkeverékével (5 mL) borítottam, míg az NH₃ mintavételére szolgáló csöveket 1% (m/v) citromsav metanolos oldatával (5 mL). Ezt a módszert alkalmaztam az Északi-tengeren, az R/V Belgica fedélzetén végzett mintavételéshez is. Az O₃ és a SO₂/NO₂ mintavételére rendre Radiello[®] 172-es és 166-os típusú passzív mintavevő patronokat és a specifikált, féligáteresztő Radiello® diffúziós csöveket (Fondazione Salvatore Maugeri, Padova, Olaszország) használtam fel (részletes leírás Mmari et al. (2013) közleményben). Utóbbi módszert alkalmaztam a templomépületek beltéri levegőjének és a kültéri levegőnek a mintavételezésére is. Kültéri mintavételezéshez a diffúziós csöveket esőtől és széltől védett, félig nyitott Radiello® tartódobozokba helyeztem. A mintavételezéshez és a mintaelőkészítési műveletekhez felhasznált vegyszerek analitikai minőségűek, vagy tisztábbak voltak.



3. ábra Különböző gázfázisú légköri alkil-nitrátok kromatogramja m/z=46-nál (IS – belső standard), és a 2C4 és 1C9 vegyületek tömeg-spektruma GC-IT-MS módszerrel meghatározva.

Az alkil-nitrátok északi-tengeri (parti) mintavételéhez egy nagy térfogatáramú (HiVol) levegőmintavevőt terveztünk és építettünk (Dirtu *et al.*, 2014). A tanulmányozni kívánt gázfázisú alkilnitrátokat Tenax TA®, vagy szilikagél adszorbenseken nyelettem el. Az előkísérletek eredményeinek megfelelően, az elemzésekhez az utóbbit alkalmaztam, mivel hatékonyabb, nagyobb kapacitású adszorbernek bizonyult. A mintákat fagyasztva szállítottam és tároltam (-24 °C-on) az analitika előkészítésig, amit a mintavételt követően 48 órán belül elvégeztem. Az elemzésekhez gázkromatográfiával kapcsolt ioncsapdás tömegspektrometriai (GC-IT-MS) módszert fejlesztettünk ki és alkalmaztunk. A mintavételezett alkil-nitrátok tipikus kromatogramja és MS spektrumai a 3. ábrán láthatók. Itt és a dolgozat további részében az alkil-nitrátok nevének rövidítéséhez a Schneider és Ballschmiter (1996) által bevezetett és a szakirodalomban általánosan elfogadott nomenklatúrát (ld. Fischer *et al.*, 2002) alkalmaztam (pl. 2-butil-nitrát: 2C4). Az AN-standardok előállításának, a légköri AN-ok mintavételezési és elemzési módszereinek részletes kidolgozása és leírása megtalálható a kapcsolódó közleményben (Dirtu *et al.*, 2014).

A flandriai PM_{2.5} tanulmányban a légköri NH₃, SO₂, HNO₂ és HNO₃ párhuzamos, 24 órás mintavételét "méhsejt" típusú, ciklon PM_{2.5} élesen vágó (Sharp-Cut) ciklon mintavevő fejjel ellátott VITO gyártmányú (Geel, Belgium) gázelnyeletővel és/vagy Rupprecht&Patashnick (R&P) Partisol Speciation Sampler ChemComb típusú denuderekkel valósítottam meg. Az adszorber-csövek aktív-réteggel való borítását megegyező módszerrel végeztem, mint az északi-tengeri mintavételezésnél.



4. ábra Denuder (balra, (a) és (b) képen), csapadék mintavevő ((a) képen, középen), HiVolmintavevő ((a) képen, jobbra), háromlépcsős szűrőegységek ((b) képen középen) és meteorológiai mérőtorony ((a) képen, középen), a De Haan-i légköri mérőállomáson, az Északi-tenger partjánál.

2.1.2. Aeroszolok és csapadék mintavétele

A flandriai PM_{2.5} tanulmányban alkalmazott szakaszos- és folyamatos, monitorelvű aeroszol mintavételi módszereket külön részletezem (ld. 2.5.1. alfejezet). Az automatizál szűrős mintavételhez R&P Partisol Plus és ESM Eberline FH95 típusú (Eberline Instruments Gmbh, Németország) típusú mintavevőket alkalmaztam az éjféltől-éjfélig terjedő, napi PM_{2.5} és PM₁₀ mintavételezésekhez. A berendezések 1 m³/h levegő-mintavételi sebességgel üzemeltek. A gravimetriás meghatározásokhoz a mintavételt 47 mm átmérőjű Zefluor Teflon (Pall Gelman Laboratory, Ann Arbor, MI, USA) membránszűrőkön valósítottam meg. A szűrők tömegét Sartorius M5P-000V001 mikromérlegen határoztam meg az EN 12341 európai protokollnak megfelelően. Ennek megfelelően, a szűrőket először előkezeltem 24 órán keresztül 50 °C-on 50%-os RH mellett, majd ezután kétszer mértem a tömegüket, amelyek aritmetikai átlagát használtam a további kiértékelések során. Az EDXRF és ionkromatográfiás (IC-s) elemzésekhez a fenti mintavevőkkel gyűjtött mintákat használtam. Gyűjtőfelületként 47 mm átmérőjű és 0,4 μm porozitású membránszűrőket alkalmaztam, amelyekből különböző anyagúakat próbáltam ki, úgy, mint Teflon, cellulóz-acetát és cellulóz-nitrát. Az EDXRF-es meghatározások céljából az utóbbi típust alkalmaztam, mivel ez adta legkisebb vak értékeket (pl. Pbre). Mintavétel után a szűrőket eltávolítottam a készülékből, majd egyesével jól zárható, polisztirén EMD Millipore Petri-diában helyezve szállítottam és hűtőben tároltam azokat a mintaelőkészítésig. Megemlítendő, hogy a cellulóz-acetát filterek gravimetriás elemzésének eredményét nagymértékben befolyásolta elektrosztatikus feltöltődésük, amely mérési hibát okozott. Ezért a gravimetriás meghatározásoknál a Teflon szűrőkkel nyert tömegmérési adatokat tekintettem pontosnak.

A nitrogén ülepedés Északi-tenger melletti, parti vizsgálatához a légköri aeroszolokat három különböző méretfrakcióban gyűjtöttem, háromlépcsős NILU-típusú szűrőegységekkel, kb. 1,8 m-re a talajszint felett (4. ábra). A szűrőegységekbe 10 μm, 2 μm és 0,4 μm pórusátmérőjű Nuclepore Track-Etched típusú polikarbonát membránszűrőket helyeztem. A szűrőegységhez Becker VT4.4 (Gebr. Becker GmbH, Wuppertal, Németország) vákuumpumpát csatlakoztattam, amelyhez egy kereskedelmi gázáramlás-mérőt (Gallus-2000) csatoltam az átszívott levegő térfogatának méréséhez. A levegőmintavétel térfogati sebessége 35 m³/nap volt, amely megfelel 23 cm/s lineáris áramlási sebességnek. Heidam (1991) módszerével kiszámítottam, hogy az alkalmazott áramlási sebességnél a 0,4 μ m, 2,0 μ m és 10 μ m pórusméretű szűrők 50%-os vágási hatásfoka rendre 0,165 μ m, 0,83 μ m és 4,15 μ m. Ez azt jelenti, hogy az egyes impaktor-lépcsők kismértékben ugyan, de átlapolnak egymással a gyűjtött részecskék tekintetében (5. ábra), ami kb. 5-10%-os pozitív mintavételi hibát okozhat.

A csapadék (esővíz) mintákat Eigenbrodt ARS 721/S automata esővízgyűjtő berendezés segítségével, napi rendszerességgel szedtem (4a. ábra). A mintavevő előreprogramozottan alkalmas 8 napi vízminta begyűjtéséhez, időzítő és többcsöves elosztó és tárolóedények segítségével. Az aeroszol száraz ülepedéséből származó szennyeződés elkerülésére a gyűjtőtölcsért egy mechanikus karral mozgatható tányér fedte, amelynek nyitását egy fűthető lapra szerelt esővíz érzékelő végezte.



5. ábra Szűrési hatásfok változása a mintavételezett részecskék ekvivalens áramlástani átmérőjének függvényében háromlépcsős szűrőegységbe helyezett 0,4 μm, 2,0 μm és 10 μm pórusméretű membránszűrők esetében (levegő mintavétel térfogati sebessége: 35 m³/nap).

Az esővíz minták térfogatát tiszta, kalibrált műanyag mérőhengerek segítségével határoztam meg. Az így nyert esővíz mennyiség összehasonlítására egy pluviométert állítottunk üzembe a 2006-os (téli/tavaszi és nyárközépi) mintavételi kampányokra. Az esővíz, a gázelnyelető és az aeroszol szűrő mintákat tiszta műanyag edényekbe zárva, hűtőszekrényben (4 °C-on) tároltam a mintaelőkészítésig.



6. ábra Aeroszol mintavevők (a) és nagy térfogatú mintavevő a denuderrel (b) az R/V Belgica fedélzetén a kormányosi híd mellé telepítve.

Az Északi-tengeren (R/V Belgica fedélzetén) végzett mintavétel során (6. ábra), a méret szerint szegregált PM₁, PM_{2.5} és PM₁₀ aeroszolokat három pár Harvard-típusú impaktorral (MS&T[™] Air Diagnostics and Engineering Inc., Harrison, ME, USA), 0,3 μm porozitású, Pallflex TK15-G3M típusú (Pall Life Sciences, Ann Arbor, MI, USA) membránszűrőkre gyűjtöttem. Az impaktorokhoz egy-egy

vákuumpumpát kapcsoltam (MS&T^M Air Diagnostics and Engineering Inc.), amelyek állandó áramlási sebességet biztosítottak, azaz 10 dm³/min és 23 dm³/min térfogatáramot, rendre a PM_{2.5}/PM₁₀ és a PM₁ aeroszolokra. A beállított levegőmintavételi áramlási sebességek pontosságát rotaméterrel ellenőriztem a mintavétel kezdete előtt és után. A mintavételezéshez használt membránszűrők tömegét kétszer mértem meg az EN12341-es protokollnak megfelelően, mind a mintavételezés előtt, mind utána, ahogy azt említem fent. Az így nyert PM tömegkoncentrációkból kiszámítottam a durva (PM_{10-2.5}) és a közepes (PM_{2.5-1}) aeroszolfrakciók tömegét. A gravimetriásan megmért szűrőket visszahelyeztem az Millipore Petri-diákban. Ezeket jéggel hűtőtt műanyag ládában szállítottam a laboratóriumokba, ahol hűtőszekrényben (4 °C-on) tároltam a mintaelőkészítésig.

A templomok különböző beltéri részein és a kültéri levegőben az EDXRF elemzéshez szolgáló aeroszol (TSP) mintavételhez Millipore típusú szűrőegységet (stacked filter unit – SFU) alkalmaztam, amelybe gyűjtőfelületként Nuclepore Track-Etched típusú polikarbonát membránszűrőt (átmérő: 47 mm, pórusméret: 0,4 μm, Whatman International Ltd., Anglia) helyeztem. A mintafelfogó szűrő és az SFU-egység filtertartó tányérja közé Whatman QM-A típusú kvarcszűrőt (átmérő: 47 mm) helyeztem szűrő támasznak, a minta egyenletes eloszlásának biztosítására. A Nuclepore szűrőnél az aeroszolok gyűjtőfelületről való elpattanását megakadályozó bevonattal ellátott változatát "anti-bouncingcover" alkalmaztam. A szűrőegységhez kistérfogatáramú (20 L/min) Becker VT-4.4 típusú (Gebr. Az átszívott légtérfogat méréséhez a GmbH) vákuumszivattyút kapcsoltam. Becker vákuumpumpákhoz kapcsolt Gallus-2000 típusú kalibrált gázmérőket alkalmaztam. A légáramlási sebességet kalibrált rotaméterrel ellenőriztem. Az átlagos mintavételi idő 24 óra volt. A levegőmintavételt eltérő beltéri klímakörülmények között végeztem: a fűtési rendszer működése alatti időszakban és annak kikapcsolt állapotában is. Ezzel párhuzamosan, több mintát gyűjtöttem a templom közelében a kültéri levegőből. Az előbbiekben leírt SFU-szűrőegységes mintavételi eljárást alkalmaztuk a tanzániai aeroszol tanulmány során, azzal a különbséggel, hogy a mintavételezési idő, biztonsági okok miatt, általában rövidebb (6 órás) volt.

2.2. Tanulmányozott épületek és fűtési rendszereik

A Rocca Pietore-i templomban a kísérleteket 2002 novemberében, valamint 2003-2005 között, január hónapokban végeztem. A templom a 15. században épült masszív, vakolt kőfalazatú. Hossza 25 m, legnagyobb szélessége 17 m a két oldalsó kápolnánál (templomhajó szélessége: 8 m) és 16 m a magassága (9 m, a boltíves mennyezetnél) (Camuffo *et al.*, 1999a). Az épület teljes térfogata 1500 m³. Alaprajza a 7. ábrán látható. A hagyományos, forró levegő befújáson alapuló fűtési rendszer a beltéri meleg levegő előállítására alpesi dízelolaj (Gasolio Alpino, kén-tartalom: \leq 320 µg/g) tüzelést, hőlégcserélős elrendezést és egy keringtető ventilátort használ a forró levegő befújására, illetve a hideg levegő visszatáplálására. A fűtési rendszer egy kis, különálló helyiségben (7. ábra) a bal oldalsó kápolna és a templomhajó mellett található. Ennek ajtaja a templomon kívülre nyílik, továbbá ellátták egy kis ablakkal, abból a célból, hogy a kültéri friss levegő szabadon tudjon beáramolni a helyiség szellőzése, és az esetlegesen a rendszerből kikeveredő égéstermék elvezetése céljából. Ez a fűtés rendszer szabályozatlan, azaz bekapcsolt állapotában maximális teljesítményen fut. Teljes fűtési teljesítménye 85 kW. A levegő keringtetésére egyetlen, 1 m x 1 m nagyságú rostély szolgál, amelyet a bal oldalsó kápolna padlójába építettek be, a forró levegő betápláló rács alá.

Az új fejlesztésű fűtési rendszer magában foglal egyrészt elektromos betáplálással (ellenálláselven) fűtött padokat, amelyek néhány kis hőmérsékletű, a padok ülőrésze alá és azok háttámlájára szerelt fűtőelemmel vannak ellátva, továbbá néhány elektromosan fűtött szőnyeget, amelyeket az oltár köré fektettek le. Ezek mindegyike a látogatók és a templomi személyzet lokális melegítését biztosítja. A rendszer szimmetrikus elrendezésű az épület hossztengelyére nézve. Ez fontos feltétele annak, hogy elkerüljük a nagy hőmérséklet-gradiensek kialakulását az épület egyes részei között, amelyek a beltéri levegő nem kívánt cirkulációját eredményezik, és így a légszennyező anyagok újraszuszpendálódását és/vagy kiülepedését gyorsíthatják, valamint a kültéri légszennyezőknek az épületbe való nagyobb mértékű bejutását is elősegíthetik.



7. ábra A Rocca Pietore-i templom alaprajza; A-D és F: mérési pontok, E1: főbejárat, E2: oldalajtó,
 E3: harangtorony ajtaja, E4: sekrestye ajtó, G: forró levegő befújásos fűtési rendszer helyisége, E5: a fűtési rendszer helyiségének ajtaja (kültérből közelíthető meg), I1 és I2: forró levegő fűtési rendszer hőbetápláló rácsai (diffúzorok), R: rácsozat a bal oldalkápolna padlózatán (levegő keringetéshez).

A salowai templom Lengyelország legértékesebb faszerkezetű temploma, amely 1736 és 1756 között épült, míg belsőépítészete 1782-re készült el. A fenyőrönkökből emelt templom főhajója bazilikaformát utánozó, nyújtott téglalap alapformájú, 10 m magas zárt szentély, amely két keskenyebb, téglalap alakú oldalhajóval rendelkezik. Utóbbiak, árkádokon keresztül a főtemplomhajóba nyílnak, amelyeket faoszlopok támasztanak meg. A templom egyedülállóan gazdag fadíszítményekkel és berendezési tárgyakkal rendelkezik, mint pl. falfestmények, papír falikárpitok, a szószék, fából készült oltárok, portálok, gyóntatószékek, faragott szobrok, puttók, vázák és kartusok. Ezen művészeti elemek megjelenésüket tekintve a késő barokk monumentális vallási művészetet, a rokokót tükrözik. Az épület fűtése céljából a templomi főhajóban összesen nyolc, 3 m magas fém tartórúdra két-két, egyenként 2 kW-os elektromos táplálású, infravörös hősugárzót állítanak (8. ábra), míg a szentélyben két további tartórúdra további négy hősugárzót, amelyek az oltár körüli terület melegítését szolgálják. A fűtőrendszer összteljesítménye 40 kW. A templomhajóbeli fűtőtesteket úgy állítják be, hogy a radiátorpárok egyike a padsorokban ülő templomlátogatókat, míg párja a templomi folyosóban és az oldalhajóban állókat melegítse. A fűtést körülbelül 10 perccel a szertartások előtt kapcsolják be és kb. 45 perc elteltével, a szertartások vége felé kapcsolják ki.



8. ábra A salowai templom főhajója (részlet) és főoltára a szezonális IR fűtőelemekkel.

Harmadik tanulmányozandó épületként a krakkói Szent Katalin templomot választottuk, mivel ez egy jól záró, viszonylag légszigetelt, téglaépítésű épület, amely megakadályozza a gyors légcserét a kültérrel, ezért sokkal jobb a hőtároló képessége, mint a salowai templomnak. Ennél az épületnél a légcsere többnyire nyílászárókon és fali, impaktor-kialakítású légcserélő réseken keresztül valósul meg. Utóbbiak inercia elven képesek kiszűrni a kültéri levegőben szuszpendált por és aeroszol durva frakcióját. A háromhajós bazilikából álló, gótikus templom 1365-1400 között épült. Főhajójának fűtési rendszer tíz, a padlószint felett 7 m magasságban szerelt elektromos IR-sugárzó fűtőtestből áll. Mindegyik fűtőelem hat, egyenként 2 kW teljesítményű IR sugárzót tartalmaz, így a fűtési rendszer teljes teljesítmény 120 kW. Hasonlóan a salowai templomban alkalmazott körülményekhez, a fűtési rendszer működtetése közel egyórás, a szertartások idejére terjed ki.

2.3. Kültéri mintavételi helyek és időszakok

Az észak-belgiumi PM_{2.5} vizsgálatokhoz a légköri aeroszolokat és gázokat hat, egymástól eltérő antropogén behatású területen mintavételeztem, amelyek elhelyezkedése a 9. ábrán látható.



9. ábra Hat mintavételi pont elhelyezkedése a flandriai PM_{2.5} tanulmányban.

A mintavételi helyek a következő környezettel jellemezhetők: (i) Petroleumkaai: antwerpeni kőolajipari övezet, kőolajfinomítókkal és kikötővel a Schelde folyó mellett; (ii) Borgerhout: kerület Antwerpenben, amely egy tipikus belvárosi mintavételi pont nagy forgalommal (naponta 40-50 ezer gépjármű), (iii) Zelzate: külvárosi mintavételi pont, főútvonalak kereszteződésében, és egy közeli acélművel, (iv) Hasselt: külvárosi mintavételi hely, az Albert-csatorna partján, viszonylag sűrű hajóforgalommal, zsilipkapukkal, közeli mellékút kis/közepes gépjárműforgalommal, valamint viszonylag közeli papír- és nyomdaiparral, (v) Wingene: vidéki mintavételi hely Nyugat-Flandriában, közeli mezőgazdasági aktivitással, különösen a régióra jellemző, intenzív állattenyésztéssel, (vi) Mechelen: külvárosi mintavételi hely, enyhe ipari behatással, a közeli detergens (mosószer) gyártásból. A mintavételi helyek közül ötnél a VMM levegőminőségi mérőállomásai találhatók, amelyek beépített műszereit is felhasználtam a levegő monitorozások során az általam és a VITO által telepített berendezések mellett. A hatodik (vidéki/mezőgazdasági jellegű) mintavételi pont a Belga Haditengerészet egyik radarállomásának területén helyezkedett el. Ide közvetlenül a mintavételi kampány előtt telepítettük ki a szükséges mérő/mintavevő rendszereket (10. ábra).

Mindegyik mintavételi helyen két különböző évszakra időzített, legalább hathetes mintavételi kampányban végeztem az adatgyűjtést (Függelék, A1. táblázat). A legfontosabb meteorológiai paramétereket, – mint pl. szélsebesség, szélirány, RH, levegő hőmérséklet (T_{lev}), légnyomás (P_{lev}) és csapadékmennyiség, – regisztráltam a helyi VMM-es meteorológiai állomások, valamint az Antwerpen melletti Luchtbal M802 állomás adatgyűjtő szondáit alkalmazva. A vidéki/mezőgazdasági mintavételi helynél a Flamand Tengerkutató Intézet (Vlaams Instituut voor de Zee – VLIZ) Oostendehez közeli meteorológiai állomásának adatait alkalmaztam.

Az atmoszférikus száraz és nedves ülepedéséből származó nitrogén fluxus vizsgálatához négy mintavételi kampányon keresztül gyűjtöttem mintákat az Északi-tenger partján, úgy, hogy a szezonális trendek, illetve szennyezési (eutrofizációs) epizódok jól követhetők legyenek. A kampányok időzítése a következő beosztás szerinti volt:

- (i) Őszi/kora téli kampány (2004. augusztus 21. 2005. január 31.)
- (ii) Késő nyári kampány (2005. augusztus 8-21.)
- (iii) Késő téli/tavaszi kampány (2006. február 14. április 30.)
- (iv) Nyárközépi kampány (2006. június 12. augusztus 6.)



10. ábra A vidéki/mezőgazdasági mintavételi pont Wingene mellett a Partisolokkal, az Eberline ESM-mel, a denuderrel és HiVol-mintavevővel.

A mintavételi eszközöket a VLIZ helyi kutatóállomásának külterületén helyeztük el, a következő geokoordinátákon: 51°17'12.77" N, 3°03'39.53" E (11. ábra). Az állomás kb. 500 m-re található a tengerparttól, füvesített/erdősített homokdűnék között, – amelyek jellegzetesek a belga tengerparti tájra, – helyezkedik el. A legfontosabb meteorológiai paramétereket (ld. fent) az első és a második mintavételi kampányban a VLIZ meteorológiai adatbázisából nyertük (IVA MDK – afdeling Kust – Meetnet Vlaamse Banken). A harmadik és a negyedik kampányban pedig egy további, a mintavételi helyre telepített automata meteorológiai mérőállomás segítségével is gyűjtöttük az adatokat. Az időjárási adatok regisztrálását az állomások másodperces gyakorisággal végezték.



11. ábra Mintavételi pont (VLIZ állomás) elhelyezkedése az Északi-tenger partján, De Haan-nál.

A belga tengerpart időjárása általában enyhe téllel és nyárral, valamint sok csapadékkal jellemezhető. A négy mintavételi kampány alatt a csapadékmennyiség 0,8-1,5 mm/nap között változott, ami a korábbi, Flandriai PM_{2.5} tanulmány során tapasztal mennyiséghez (2,05-2,25

mm/nap; ld. 4.2.1. alfejezet) képest alacsonyabb érték. A mintavételi kampányokra vonatkozó időjárási paramétereket az 1. táblázatban foglaltam össze.

Szezon, év/meteorológiai paraméter (napok száma)	Min.	Max.	Átlag±SD	Alsó kvartilis	Felső kvartilis	Medián
Ősz-tél, 2004-2005 (n=34)						
T _{lev} (°C)	-2	20	9±5	5	13	9
RH (%)	56	98	82±8	76	88	82
Csapadék (mm/nap)	0	15	1±2	0	1	0
Szélsebesség (m/s)	1	15	6±3	4	8	6
Késő nyár, 2005 (n=12)						
T _{lev} (°C)	14	21	17±2	16	18	17
RH (%)	68	94	78±8	72	81	74
Csapadék (mm/nap)	0	12	2±4	0	1	0,2
Szélsebesség (m/s)	0,6	3,1	1,4±0,7	1,0	1,6	1,2
Tél-tavasz, 2006 (n=75)						
T _{lev} (°C)	-1	14	6±4	3	10	7
RH (%)	59	97	79±7	73	85	79
Csapadék (mm/nap)	0	13	1±2	0	2	0,2
Szélsebesség (m/s)	0,8	4,5	2,2±0,9	1,6	2,9	2,1
Nyárközép, 2006 (n=56)						
T _{lev} (°C)	13	26	19±3	17	22	19
RH (%)	55	83	72±7	69	76	73
Csapadék (mm/nap)	0	12	1±2	0	0	0
Szélsebesség (m/s)	0,8	11	3±3	1	4	2

1. táblázat	Négy mintavételi kamp	any meteorológiai adatai a teng	gerparti VLIZ állomáson (De Haan).

n – mintavételezett napok száma; SD – standard eltérés; T_{lev} – levegő hőmérséklet; RH – relatív páratartalom.

A tanzániai légköri vizsgálatokhoz egy-egy tengerparti, félvárosias és vidéki mintavételi helyen gyűjtöttünk troposzférikus aeroszol és gázmintákat kéthetes kampányokban, a száraz és az esős évszakban egyaránt. A két előbbi mintavételi hely Dar es Salaamon belül, rendre 0,1 km-re, illetve 15 km-re található az Indiai-óceán partjától, míg a vidéki mintavételi pont a várostól jóval távolabb, kb. 40 km-re fekszik az óceán partjától (12. ábra).



12. ábra Tengerparti (S1), félvárosias (S2) és vidéki (S3) mintavételi pontok elhelyezkedése Dar es Salaamban és környékén.

Dar es Salaam Tanzánia gazdasági központja, lakosainak száma kb. 4,4 millió fő (2012-es adat, (NBS, 2014)). A térségre a trópusi éghajlat jellemző, száraz (január-február) és esős (március-május, október-december) évszakokkal. Az ország húzóágazata a mezőgazdaság, ugyanakkor Dar es Salaam egy igen dinamikusan fejlődő város, kiterjedt könnyű- és nehézipari létesítményekkel. A tengerparti

mintavételi hely (koordinátái: 6°48'37,76″ S, 39°17'50,31″ E) az Indiai-óceán partján a kikötő bejáratánál található egy nagy, modern halpiac és egy kátrányozott út környezetében. A félvárosias mintavételi pont (6°46'50,03″ S, 39°12'13,29″ E) a Dar es Salaam-i Egyetemen a Fizika Tanszék háromemeletes épületének tetején volt. Ez a pont 0,5 km-re északkeleti irányban található Ubongo-tól, amely területen különböző légszennyező források találhatóak, mint például a város dízelüzemű villamosenergia-pótló üzeme, helyi sörfőzde, a nap minden időszakában viszonylag sűrű gépjárműforgalom (száznál több kocsi óránként) és a központi buszpályaudvar. A vidéki mintavételi hely (6°47'10,17″ S, 38°58'11,64″ E) körül erdős, néhány farmmal tarkított vidék és egy viszonylag távol (≈1,5 km-re) elhelyezkedő országút található.

Az északi-tengeri (belga kontinentális talapzaton végzett) aeroszol tanulmányhoz összesen hat tengeri mintavételi kampányt szerveztem a R/V Belgica kutatóhajó fedélzetén, és ezzel párhuzamosan a part menti (háttérként használt) kutatóállomáson, De Haan-ban. A mintavételi kampányok 2010-ben május 3-12, szeptember 6-16, október 4-15, illetve 2011-ben január 31-február 11, március 14-25, május 16-27 közé estek, a hétvégi napok nélkül. A mintavételezett területek az Északi-tenger déli medencéjének fő hajózási útvonalain, illetve azok mellett helyezkedtek el. A meteorológiai adatokat, – mint például környező levegő hőmérséklet, légnyomás, RH, relatív és valódi szélirány, szélsebesség, – valamint a kutatóhajó haladási irányát, föld feletti sebességét és geokoordinátáit az ODAS rendszer automatikusan, 10 s-onként regisztrálta az expedíciók teljes időtartama alatt.

2.4. Mintaelőkészítés

A membránszűrőkön gyűjtött aeroszolt 5-15 mL nagytisztaságú (Milli-Q, Millipore, Billerica, MA, USA) vízzel vittem oldatba, ultrahangos kioldással, a szűrőket 15 perces rezgetésnek kitéve. Ez az időtartam optimális az aeroszol specieszek kioldásához (Eyckmans *et al.*, 2001). A gázelnyelető mintavevő kvarccsöveiről szintén kioldással, 10 mL Milli-Q vizet és 5 perces kézi rázást alkalmazva, vittem oldatba az adszorbeált gázok (HCl, NH₃, HNO₂, HNO₃, SO₂) megkötött komponenseit.

A gázok passzív mintavétele után, a diffúziós patronok adszorbeáló rétegéről 5 mL-nyi Milli-Q vizes kioldással távolítottam el a meghatározandó specieszt, a Radiello[®] módszer leírása alapján. A mintavételezett patronokról leoldás után spektrofotometriás és ionkromatográfiás módszerrel határoztam meg az adszorbeált speciesz koncentrációját (részletes leírás: Bencs *et al.,* 2009). Megelőzendő az IC-s oszlopok eltömődését, a mintaoldatokba esetlegesen bekerült szilárdanyag eltávolítása céljából, az oldatokat (oldatba vitt aeroszol, gáz-adszorber csurgalék, esővízminta) egyenként átszűrtem egy-egy Millex-GV típusú (Millipore, Carrigtwohill, Cork, Írország), 0,22 μm porozitású fecskendőhöz csatlakoztatható műanyag szűrőn. Az így előkészített oldatokat műanyag ionkromatográfiás mintatartó ampullákban 4 °C-on tároltam az elemzésig.

Az esővízben oldott szerves nitrogén (DON) mennyiségi meghatározásához közvetett módszert alkalmaztam, amelyet előzőleg Eyckmans (2003) is használt. Ennek megfelelően, első lépésként az esővízminta egy részét elkülönítve, annak szerves N-tartalmát oxidáltam megfelelő reagens segítségével mikrohullámú feltáró berendezésben (Milestone Ethos, Microwave Laboratory Systems, Sorisole, Olaszország). Az oxidálószert 50 g K₂S₂O₈ és 30 g H₃BO₃, 350 mL 1,0 mol/L-es NaOH oldatban való feloldásával és 1000 mL-re hígításával készítettem. Ennek 2 mL-nyi térfogatát adagoltam minden 10 mL oxidálandó vízmintához, amelyet a mikrohullámú készülék Teflon (TFM) feltáró edényébe mértem be. A mikrohullámú feltáró program a következő volt: 500 W 5 percig, 600 W 15 percig, 0 W 15 percig, és 0 W 30 percig. A feltárt mintából IC-val határoztam meg a teljes (szerves+szervetlen) N-koncentrációt, mint NO₃⁻ tartalmat. Ezután a feltáratlan mintából IC-val meghatároztam a szervetlen N-koncentráció, majd a két adatból kiszámítottam a DON tartalmat.

2.5. Elemzésekhez alkalmazott mérőrendszerek és módszerek

2.5.1. Aeroszol tömeg meghatározása

A flandriai PM_{2.5} folyamatos monitorozására R&P (Thermo Fischer Scientific, East Greenbush, NY, USA) 1400 típusú, kúpos elemű oszcilláló mikromérleget (tapered element oscillating microbalance – TEOM) alkalmaztam, amelyet ciklon típusú, élesen vágó PM_{2.5} bemeneti vágófejjel láttam

el. A belvárosi mintavételi helyen (Antwerpen, Borgerhout) a TEOM-ot kiegészítettem ún. dinamikus szűréses (kétkörös kifagyasztó) rendszerrel (FDMS), amely a pontos PM koncentráció kiszámításához felhasználja a környezeti, mintavételezett levegőn és egy referencia hőmérsékletű (4 °C-os) levegőn mért adatokat. A mérés egy levegőelosztó egység segítségével valósul meg, amely a mintavételezett levegőt váltakozva juttatja a mérőrendszeren keresztül, kondicionálva (30-50 °C-on), közvetlenül, vagy a 4 °C-os referencia hőmérsékletre hűtést követően. Egy mérési ciklus általában 6 percet vesz igénybe, ezért a mérőrendszer rövid (pl. 1 órás) és hosszú idejű (pl. 24 órás) monitorozásra egyaránt felhasználható. Kísérleteim során, összehasonlítás céljából optikai elvű PM_{2.5} monitorozási technikát is alkalmaztam, nevezetesen, az R&P Dust Monitor (Dustscan) berendezést, amely az aeroszolok fényszórását alapul véve méri a légköri PM tömegkoncentrációját.

A szakaszos PM_{2.5} mintavételezést napi (24 órás) ciklusban végeztem. Ennek során méret szerint szétválasztott aeroszolokat mintavételeztem a talajszinttől mért kb. 1,8 m-es magasságban egy vákumpumpával összekapcsolt, négylépcsős Dekati impaktor segítségével. Ennek levegő mintavételi (áramlási) sebessége 30 dm³/min volt. Az impaktor felső három fokozatára 25 mm átmérőjű, 0,2 μm porozitású Nuclepore típusú membránszűrőket helyeztem, amelyeken csapdázott aeroszolok megfelelnek a >PM₁₀, PM_{10-2.5} és a PM_{2.5-1} részecskefrakcióknak. A PM₁ frakció gyűjtéséhez az impaktor alsó lépcsőjére ("back-up") egy 47 mm átmérőjű Whatman kvarcszűrőt helyeztem. Mindegyik mintavételezett szűrőt egy-egy Millipore Petri-diában helyeztem, majd hűtőszekrényben (4 °C-on) tároltam mérésig. A szűrők mintavétel előtti és utáni gravimetriás mérését a fent említett protokoll szerint végeztem. A TSP, PM₁₀ és PM_{2.5} koncentrációkat a fenti aeroszol frakciókra kapott PM tömeg adatokból és a mintavételezett levegő mennyiségéből számítottam ki.

2.5.2. Elemösszetétel EDXRF meghatározása

A különböző flandriai és a beltéri aeroszolminták (PM_{2.5}, PM₁₀, TSP) elemösszetételének ("bulk elemental aeroszol content") meghatározására Spectrace 5000 (Tracor X-Ray Inc., Mountain View, CA, USA) típusú EDXRF spektrométert alkalmaztam. A berendezés kis teljesítményű (17,5 W), Rh-anódú röntgencsővel állítja elő a gerjesztő röntgen-sugárnyalábot. A karakterisztikus röntgensugárzás detektálására egy Si(Li) detektor szolgált. A nagy rendszámú (>K) elemek meghatározására 35 kV-os gyorsító feszültséget és 0,35 mA áramot alkalmaztam. A mintagerjesztési idő 10000 s volt. A kisebb rendszámú elemek (Al-tól Cl-ig) meghatározására 10 kV-os gyorsító feszültséget, 0,35 mA áramot, és 4000 s gerjesztési időt használtam. Az így meghatározott intezitásokat elemkoncentrációkra konvertáltam az AXIL ("analysis of X-ray spectra by non-linear iterative least-squares") program segítségével (Vekemans *et al.*, 1994). Az EDXRF módszer kimutatási határa (LOD) 3,8 és 12,6 ng/m³ közé esett a tanulmányozott elemekre (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr és Pb). A meghatározások véletlen hibája, relatív eltérés (relative standard deviation – RSD) formájában kifejezve, a nagy rendszámú elemekre általában jobb, mint 1%, míg az Al, Si, P, S és Cl elemek esetében 5% körüli volt (Samek *et al.*, 2002).

A tanzániai és az északi-tengeri aeroszol minták elemösszetételét Epsilon-5 típusú (PANalytica, Alemo, Hollandia) EDXRF berendezésen határoztam meg. A módszer optimálásáról részletes leírást közölnek Spolnik és mtsai (2005b). A módszer LOD adatai 0,3 és 13 ng/m³ közé estek a légköri aeroszolokból meghatározott elemekre (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr és Pb). A módszer részletezett analitikai teljesítmény adatai megtalálhatók például Horemans és mtsai (2011) közleményében.

2.5.3. Ionkromatográfia

Az elemzésekhez Dionex-120 (Sunnyvale, CA, USA) típusú ionkromatográfot alkalmaztam. Ezt a flandriai PM_{2.5}, a tanzániai TSP és a tengerparti N-ülepedési tanulmányokban IonPac CS12A kationcserélő és IonPac AS14 anioncserélő oszlopokkal szereltem fel. Mintabevitelhez az összehasonlító- és a mintaoldatokat egy 20 μL térfogatú mintabeviteli hurkon áramoltattam keresztül. A meghatározni kívánt ionok detektálása céljából az eluens vezetőképességének elnyomása ASRS-ULTRA és CSRS-ULTRA szupresszor oszlopokat alkalmaztam. Az ionok detektálásához Dionex CDM-3 típusú vezetőképességi detektor szolgált. Az anion- és kation-elemzéshez használt eluens 3,5 mmol/L Na₂CO₃ plusz 1,0 mmol/L NaHCO₃ és 11 mmol/L H₂SO₄ volt, rendre 1,2 mL/min és 1,0 mL/min áramlási sebességgel. Az anion- és kation-elemzés kalibrációs görbéit egyenként öt, a meghatározandó anionokat, illetve kationokat tartalmazó vizes összehasonlító oldattal vettem fel. Minden mintára és összehasonlító oldatra három párhuzamos mérést végeztem, míg nagyobb mintamennyiségek esetén minden 10-12. minta mérése után ismételt kalibrációt ("reslope") alkalmaztam a vakminta és a teljes kalibrációs oldatsor újramérésével. A mérések precizitása nem volt rosszabb, mint 3,6% az összes elemzett kationra és anionra nézve. A meghatározások helyességének ellenőrzésére PRIMUS (Sigma-Aldrich, Steinheim, Svájc) sokelemes anion-, illetve kation-tartalmú nemzetközi referencia oldatokat használtam. A meghatározások LOD adatai aeroszolmintákra vonatkoztatva, a Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₃⁻² és SO₄²⁻ ionokra nézve, rendre 0,1 μg/m³, 0,03 μg/m³, 0,02 μg/m³, 0,003 μg/m³, 0,004 μg/m³, 0,002 μg/m³, 0,01 μg/m³, 0,06 μg/m³, 0,1 μg/m³, 0,2 μg/m³, 0,6 μg/m³ és 0,1 μg/m³. A nitrogén fluxus meghatározásához a gáz, aeroszol és esővíz mintákból nyert oldatok NH₄⁺, NO₂⁻ és NO₃⁻ tartalmát ionkromatográfiásan határoztam meg, amiből a mintavételi idő és a levegő térfogatáramlási sebességének ismeretében kiszámítottam a megfelelő N-vegyületek légköri koncentrációja.

Az Északi-tengeren (R/V Belgicán) és párhuzamosan a tengerparti állomáson (De Haan) gyűjtött minták elemzésénél a kationcserét Dionex UltiMate TTC3000-es termosztátba helyezett Dionex IonPac CS16 típusú oszlopon, 40 °C-on végeztem, 17 mmol/L H₂SO₄ eluens és 1,0 mL/min eluensáramlási sebesség alkalmazása mellett. Ez az oszloptípus jobb elválasztást biztosít a Na⁺ és az NH₄⁺ kromatográfiás csúcsaira, mint a fentiekben alkalmazott oszlop (IonPac CS-12A). Ez az előnyös tulajdonsága különösen fontos a tengeri só eredetű aeroszolban nagy koncentrációban jelen levő Na⁺ és annak kromatográfiás csúcsához közeli, sok esetben átlapoló csúccsal eluálódó NH₄⁺ elválasztásához. Az eluens vezetőképességének elnyomására Dionex RS-300 ULTRA típusú oszlopot alkalmaztam.

2.5.4. Levegőben szuszpendált szénrészecskék mérése

A flandriai PM_{2.5} tanulmányban a levegőben szuszpendált szénrészecskék koncentrációját R&P ACPM-5400 típusú környezeti szénrészecske monitor (Ambient Carbon Particulate Monitor) segítségével regisztráltam, amelyet egy Stairmand PM_{2.5} ciklon mintavevő fejjel szereltek fel. A levegő mintavételezési sebesséeg 16,7 L/min volt. Az ACPM aeroszol mintagyűjtő tányérja (50%-os vágási hatásfokú a 0,14 µm-es aeroszolokra) 50 °C-ra volt előhevítve a gázfázisú szerves vegyületek adszorbeálódásának meggátlása céljából, amelyek egyébként pozitív mérési hibát okoztak volna. A mérésekhez kétórás mintavételi ciklusokat alkalmaztam. Az elemzési ciklus első lépéseként az ACPM a mintát 340 °C-ra hevíti fel, a szerves alkotók elbontása céljából. Ezt követi egy utóhevítési lépés 750 °C-on. Mindkét elemzési lépésnél, – amelyek zárt hurokban, atmoszférikus körülmények között mennek végbe, – a készülék méri a keletkezett CO2 mennyiségét egy nem diszperzív IR detektorral, majd a nyert adatokból kiszámítja a minta széntartalmát. Az első és a második elemzési lépés során nyert koncentrációk rendre megfelelnek a minta OC és EC tartalmának. Az ACPM-es méréseknél előfordulhat pozitív mintavételi hiba, amely függ az alkalmazott tányérhőmérséklettől és a mérési időtől (Matsumoto et al., 2003). Viszont az alkalmazott viszonylag hosszú mintavételi idő (2 óra), így a mérések során nyert nagy koncentráció értékek miatt ez a hiba elhanyagolható. Megjegyzendő még, hogy az ACPM-nek létezik egy negatív irányú EC meghatározási hibája összevetésben a módosított ACPM-mel, amely az alkalmazott mintavevő tányér finom aeroszol vágási tulajdonságából fakad (ten Brink et al., 2005). A negatív eltérés miatt az alapkiépítésű ACPM-mel nyert EC és EC/OC arányok inkább a légköri értékek megfelelő becslésének tekinthetők.

Az északi-tengeri mintavételi kampányokban a légkörben szuszpendált korom (BC) monitorozásához AE-42 típusú Aethalometert (Magee Scientific, Berkeley, CA, USA) használtam, amely percenként adott egy koncentráció értéket. Ez a berendezés 880 nm-nél optikai abszorpciós módszerrel méri a BC, illetve 370 nm-nél az UV-fényt abszorbeáló aeroszol komponens (UVPM), pl. PAH, koncentrációját. A BC monitor óráját szinkronizáltam az ODAS fedélzeti órájával. Minden BC adatot, amely a relatív szélirányhoz képest 90° és 270° között érkezett, kiszűrtem az adatok közül, mivel a mérést esetlegesen befolyásolhatja a kutatóhajó saját kipufogógáz-emissziója. Ehhez az ODAS által a hajó irányáról, sebességéről, a szélirányról és a szélsebességről gyűjtött adatokat használtam fel.

2.5.5. Gázfázisú kültéri légszennyezők és nanorészecskék monitorozása

A flandriai PM_{2.5} tanulmányban a SO₂ és a NO_x (NO és NO₂) félórás gyakoriságú mintavételezéséhez és méréséhez TEI 43C (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) UV-fluoreszcenciás és TEI 42C (Thermo Fisher Scientific) kemilumineszcenciás elvű automatikus gázelemzőket használtam fel. A félórás mérési eredményeket átlagolva kaptam a 24 órás napi átlag koncentrációkat. Az Északi-tengeren (R/V Belgicán) a gázok (NO, NO₂, NO_x, O₃ és SO₂) légköri koncentrációjának nagy időbeli felbontású (1 perc) meghatározását Airpointer típusú (recordum[®] Messtechnik GmbH, Mödling, Ausztria) automatikus elemzőberendezéssel végeztem. A légköri nanoaeroszolok részecskeszámának meghatározására Philips Aerasense (Eindhoven, Hollandia) ultrafinom részecske monitort alkalmaztam, amely a 10-300 nm mérettartományban 16 s gyakorisággal mintavételezte a levegőt, majd automatikusan kiszámította az átlagos részecskeátmérőt.

2.5.6. Beltéri gázok monitor elvű elemzése

A beltéri gázszennyezők és a nyomjelző gáz koncentrációjának monitorszerű meghatározásához Brüel & Kjær (B&K, Nærum, Dánia) 1302 típusú multi-gázelemző készüléket alkalmaztam. A mérőberendezés IR fotoakusztikai érzékelőkkel képes a mintavételezett levegőből mérni maximum öt gáznemű összetevő (jelen kutatásnál a CO₂, CO, CH₂O és H₂O) és a kénhexafluorid (SF₆) nyomjelző gáz koncentrációját. Utóbbi a vizsgált épületek esetében kémiailag inertnek tekinthető. A gázelemző készülék rendelkezik beépített légköri hőmérséklet és vízpára kompenzációval. Az analizátort kiegészítettem egy hatcsatornás, az Eindhoveni Egyetemen kifejlesztett levegőminta-elosztóval, amely lehetővé tette a gázok közel egyidejű monitorozását az épületek hat, egymástól távoli pontján. Minden mérési ciklus 2 perces levegő mintavételből és gázelemzésből állt csatornánként. Így egy teljes, hat csatornás mérési ciklus összesen 12 percet vett igénybe. Az adatgyűjtéshez laptopot és a B&K szoftvert alkalmaztam. A B&K gázelemző beállítását a gyártó ajánlása szerint végeztem. A beltéri levegő hőmérsékletet (T_{lev}) és légnyomást (P_{lev}) naponta mértem több mintavételi ponton, aminek megfelelően a B&K analizátor mérési beállításait frissítettem. A T_{lev}-et egy Brennan típusú hőmérővel határoztam meg, amely értékeket ellenőriztem egy kalibrált kézi IR sugárzásmérővel is. A napi P_{lev}-t egy Chamonix Modell 705070 (Kasper & Richter) magasságmérő barométerrel határoztam meg. Az eszközt kalibráltam közvetlenül, minden egyes mintavételi kampány előtt, Antwerpenben a pontos napi időjárási adatokat alapul véve.

A gázok beltéri eloszlásának meghatározásához a gázelemző mintabevezető csöveinek végeit az épület hat különböző pontján rögzítettem, azaz legalább 1 m magasságban a padlótól és 1 m távolságra a faltól, ha másképp nincs jelölve (7. ábra); azaz, (A) a templomhajó délnyugati sarkában, a főajtó jobb oldalán, (B) a templomhajó közepén 1 m, 4 m és 7,5 m magasságban, (C) a templomhajó északkeleti sarkánál a harangtorony ajtajának közelében, (D) a bal oldalkápolna közepén. A B(1 m) mintavételi ponton rögzített mintabevezető csövet alkalmanként áthelyeztem az (F) pontra, az orgonakarzat külső részéhez. Így az a földszinttől (templom padlózat) 4,8 m-re és az épület bal oldali falától 1 m-re helyezkedett el. A kísérletek során általában az összes ajtót és bejáratot csukva tartottam, ha másként nem említem.

A Rocca Pietore-i templomnál a kísérleteket a hagyományos forró levegő befújásos fűtési rendszert 1-1,5 órán keresztül, vagy az új pad-fűtési rendszert általában 2 óra hosszan üzemeltetve, vagy fűtés nélkül végeztem. Nyomjelzőként az ez esetben inertnek tekintett SF₆ gázt (99,9% v/v) alkalmaztam. Ezt egy kézi SF₆ gázpalack rövid idejű (beltérben 1-2 s, kültérben kb. 15-20 s) kinyitásával adagoltam az épület légterébe, általában a templomhajó közepén, a "B (1 m)" pont mellett (kb. 1 m-es magasságban), vagy a forró levegő befújásos fűtési rendszer szobájában (7. ábra, "G"), vagy az épületen kívül, közvetlenül a fő-, vagy az oldal bejárat mellett, párhuzamosan az ajtók irányában, azaz elkerülve a gáz kényszerített épületbe áramlását közvetlenül az ajtó nyílásokon keresztül. Ezután monitoroztam a SF₆ koncentrációját a B&K elemzővel a fentiek szerint kiválasztott beltéri pontokon. A kibocsátott SF₆ gáz mennyiségét úgy szabályoztam, hogy a teljes elkeveredés után 0,5-3 ppm csúcskoncentrációt mérjen az elemzőkészülék minden egyes beltéri ponton. Nyilvánvaló, hogy a kültéri levegőben jelentősen nagyobb mennyiségű nyomjelző gáz adagolása szükséges, azaz mintegy 50-100 ppm lokális, kültéri koncentráció, amely így még jól kimutatható

mennyiségben keveredik be az épület belterébe az ajtók résein keresztül. A SF₆-os kültéri kísérletekhez viszonylag szélcsendes időszakokat választottam, amikor a szélsebesség 0,5-0,8 m/s között ingadozott, azaz nem befolyásolta jelentősen a nyomjelző keveredését a környezeti levegővel.

A lengyelországi templomoknál hasonló elveket követtem a monitorozni kívánt mérési pontok (B&K gázelemző mintabevívő csövek bemenetei) kijelölésénél, mint a Rocca Pietore-i templom esetében, azaz ezek legalább 1 m-re a falaktól és 1 m-re a padlótól helyezkedtek el. Ennek megfelelően, két mintavételi pont a templomi főhajók két szemközti sarkában a padok és a főoltár mellett, míg egy pont a templomi folyosón volt. A további három mintabevezető cső végét a krakkói templomi főhajó közepe táján, a régi orgonakarzaton eltérő magasságban (1 m, 4,5 m és 7 m) helyeztem el, míg a salowai templomnál két csővéget az épület közepén (1 m és 3 m magasságban), és egyet viszonylag közel a főhajó középső részéhez, a karzaton (6 m-re a padlószinttől) rögzítettem.

A gázelemzővel végzett meghatározások lineáris koncentráció-tartománya közelítőleg öt nagyságrend (pl. SF₆-ra: 0,03-500 ppm). A monitorozott légköri komponensekre a vak értékek szórása (3σ kritérium) alapján számított LOD-ok (n=15-25) a következők: 0,15 ppm CO, 6 ppm CO₂, 0,03 ppm CH₂O és 20 mg/m³ H₂O. A SF₆-ra kapott detektálási határ 0,01 ppm. A meghatározások bizonytalansága (RSD) nem rosszabb, mint 3% a kísérletek során alkalmazott 1 ppm körüli SF₆ koncentrációra, míg általában 5% körüli a CO₂, CO, CH₂O és H₂O komponensekre.

2.5.7. EPMA kísérletek

Az EPMA kísérleteknél a kül- és beltéri aeroszolok gyűjtéséhez és méret szerinti szétválasztásához egy 9-fokozatú Berner kaszkád impaktort használtam fel. A jelen kísérletek során a 3-8. impaktor fokozatokat alkalmaztam, amelyek mintavételezett aeroszolokra vonatkozó alsó vágási átmérői 0,25, 0,5, 1, 2, 4 és 8 μm (2. táblázat). Gyűjtőfelületként szilícium lapocskákat és ezüst fóliákat használtam. A szilícium lapokat a legfinomabb részecskék gyűjtésére az impaktor 3-as és 4-es lépcsőjén alkalmaztam, amelyek alsó vágási átmérője 0,25 és 0,5 μm. Az 1,0-8,0 μm vágási átmérőnek megfelelő 5-8. impaktor fokozatokon ezüst fóliákra gyűjtöttem az aeroszolokat. A Berner impaktor különböző fokozatainak alsó vágási átmérőit (ahol a vágási hatásfok 50%), illetve az átlagos geometriai részecskeátmérőket az 2. táblázat tartalmazza. Az átlagos részecskeátmérők két szomszédos fokozat alsó vágási átmérőjének mértani közepéből számíthatók ki (Berner, 1984).

Impaktor fokozat	Alsó vágási	Átlagos vágási		
száma	átmérő (μm)	átmérő (μm)		
1	0,0625	0,0884		
2	0,125	0,1678		
3	0,25	0,3536		
4	0,5	0,7071		
5	1,0	1,4142		
6	2,0	2,8284		
7	4,0	5,6569		
8	8,0	11,3137		
9	16,0	-		

2. táblázat	Berner-impaktor fokozatainak alsó aeroszol vágási átmérői és
	átlagos részecske vágási átmérői.

A méret szerint szegregált aeroszol mintákat ultravékony ablakú Oxford Si(Li) detektorral felszerelt, JEOL 733 elektron-mikroszondás elemzőn (JEOL, Tokyo, Japán) elemeztünk meg két különböző módszert követve. A két legkisebb (3. és 4.) impaktor lépcsőn felfogott aeroszolokat manuálisan mértük 10 keV gyorsító feszültség és 1 nA elektronáram mellett. Egy részecske mérési ideje 20 s volt. Minden aeroszol mintából száz egyedi részecskét elemeztünk. Az ezüst fóliákon felfogott aeroszol mintákat az EPMA automatikus üzemmódjában elemeztük. A gyorsító feszültség és az elektronáram megegyező volt, mint a szilícium-hordozó esetében (ld. fent). Egy részecske mérési ideje 10 s volt. Többnyire 300 részecskét elemeztünk meg minden egyes mintában. Az aeroszol

részecskék sugárnyaláb általi károsodásának elkerülése érdekében a mintatartót folyékony nitrogénnel hűtöttük (Osán et al., 2000; Worobiec et al., 2003). Ezen mérési körülmények különösen alkalmasak kis rendszámú elemek (Z≥6) meghatározására. A kis rendszámú elemekre EPMA-val nyert karakterisztikus röntgenspektrumokat a nemlineáris legkisebb négyzetek módszere segítségével, az AXIL programmal értékeltük ki (Vekemans *et al.*, 1994). Az egyedi részecskék félkvantitatív elemi összetételét egy Monte Carlo szimuláción alapuló, iteratív közelítő módszerrel számítottuk ki (Ro *et* al., 1999; Szalóki et al., 2000). A kis rendszámú elemek EPMA-s méréséből nyert nagymennyiségű adatot további statisztikai elemzéssel (nem hierarchikus klaszteranalízis, non-hierarchical cluster analysis – NHCA) értékeltük ki. Az összes elemzett részecskét osztályokba soroltuk, mégpedig a Forgy algoritmuson alapuló (Massart és Kaufmann, 1983) NHCA módszerével, a DPP program alkalmazásával (Van Espen, 1984). A kezdeti súlypontok (centroidok) kiválasztásához számos hierarchikus klaszterelemzést (HCA-t) végeztem az IDAS programmal (Bondarenko et al., 1996). A finom és durva aeroszol részecskéket különválasztva értékeltem ki az eredményeket. A 0,25-1 μ m átmérőjű aeroszolokat (3-5. impaktor fokozatok) finom részecskéknek, míg a 2-8 μm átmérőjűeket (6-8. impaktor fokozatok) durva részecskéknek tekintettem. Kiszámítottam az átlagos relatív gyakoriságot mindkét (finom és durva) aeroszol-típusra. Ily módon nem csak az összes aeroszol részecske meghatározott számú, a mintára reprenzentatív vegyületosztályba való besorolását végeztem el, de az előfordulási értékek elosztását is meghatároztam mindegyik részecske típusra minden egyes mintában. A levegőben előforduló legfontosabb részecske típusok összetételének ilyen jellegű meghatározása lehetővé teszi, hogy azonosítsuk a fő emisszió forrásokat, amelyek felelősek lehetnek a kiállított műtárgyak elszennyeződéséért, illetve feketedésért.

2.6. Ellenőrző mintavételi és analitikai módszerek

A mintavételezéseknél fellépő mintavételi hibák és az esetleges művi hibák detektálásához párhuzamos mintavételezést alkalmaztam, különböző rendszerű és kivitelű mintavételi eszközökkel, ahogyan azt a lentiekben részletesen kifejtem. Az analitikai és a monitor elvű mérések ellenőrzéséhez párhuzamos mintaelemzéseket végeztem az aeroszol és a gázfázisú légköri szennyezőkre egyaránt. A párhuzamos aeroszol minták elemzésekor az egyes komponensekre nyert átlagos koncentráció adatok között tapasztalt eltérések nem voltak nagyobbak, mint 4,1-6,7%. Az IC-s és az EDXRF-es aeroszolelemzések minőségbiztosításához különböző laboratóriumi és nemzetközi összehasonlítókat alkalmaztam. Ezekről az eljárásokról részletes leírás található a vonatkozó szakirodalomban (Spolnik *et al.*, 2005b; Bencs *et al.*, 2008; Bencs *et al.*, 2017).

3. ADATFELDOLGOZÁSI, KIÉRTÉKELŐ ÉS MODELL MÓDSZEREK

3.1. Légcella-pályagörbék számítása

A tengerparton (De Haan-nál) monitorozott légszennyezők származási helyének megállapításához 120 órás és 240 órás izobár, egynyomvonalú és együttes (kötegelt) légcellapályagörbéket számítottam a mintavételi ponttól visszafelé, minden egyes mintavételi napra. A számításokat a HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) modell (Draxler és Rolph, 2003; Rolph, 2017) interneten elérhető változata segítségével (READY) végeztem, ahogy azt a szakirodalom is javasolja (Stein *et al.*, 2007; Godowitch *et al.*, 2008). Számításaim során a GDAS (Global Data Assimilation System) és az FNL (GDAS Final) meteorológiai adatbázisokat alkalmaztam. A pályagörbék végpontja a mintavételi helyen (De Haan) a mintavételi idő kezdete/vége volt (14:00 GMT), amelyek megadták a mintavétel alatt uralkodó szélirány megfelelő becslését. A viszonylag hosszú pályagörbék számításának a szükségessége azzal indokolható, hogy a légköri finom aeroszolok sokszor nagy távolságót tesznek meg egy-egy légtömeggel. Ilyen például az óceánon átívelő, légtömegek általi nagytávolságú aeroszol szállítás (Perry *et al.*, 1999). Továbbá tény, hogy az oxidált N-aeroszol komponensek légkörbeli tartózkodási ideje viszonylag hosszú. Így keletkezésük helyétől nagy távolságra szállítódhatnak a különböző időjárási frontokkal, mielőtt szárazan deponálódnának, vagy a csapadékkal kimosódnának a légkörből (Seinfeld és Pandis, 2016; Spokes és Jickells, 2005).

3.2. Aeroszol konverziós faktorok és dúsulási tényezők számítása

3.2.1. Gáz-aeroszol konverziós faktorok

A nitrogén oxidációs arány (*NOR*) és a kén oxidációs arány (*SOR*) olyan gáz-aeroszol konverziós faktorok, amelyek kifejezik, hogy a NO_2 és SO_2 prekurzor gázok légköri koncentrációjának mekkora hányada alakul át légköri aeroszol nitráttá, illetve szulfáttá (Colbeck és Harrison, 1984; Lin, 2002a).

$$NOR = \frac{N_{NO_3^-}}{N_{NO_3^-} + N_{NO_2}}$$
(1)
$$SOR = \frac{S_{NSS-SO_4^{2-}}}{S_{NSS-SO_4^{2-}} + S_{SO_2}}$$
(2)

A fenti *NOR* és *SOR* összefüggésekben a koncentrációk mértékegységei rendre μ g N/m³ és μ g S/m³. A nem tengeri só eredetű szulfát (non-sea salt sulphate – *NSS–SO*₄²⁻) kiszámítható az összes aeroszol SO₄²⁻ és a Na⁺ légköri koncentrációjából (Ohta és Okita, 1990) a következő összefüggés szerint:

$$NSS - SO_4^{2^-} = \ddot{O}SZ = SO_4^{2^-} - 0,251 \text{ Na}^+$$
 (3)

ahol a faktor (0,251) a tengervíz átlagos $SO_4^{2^-}/Na^+$ tömegarányát jelöli.

Egy terület légköri kén-dioxid szennyezés szempontjából való forrás, illetve nyelő jellegének magyarázatára Shaw és Rodhe (1982) dolgozott ki modellt és közölt először *SOR* adatokat Északnyugat-Európára (pl. Belgium, Hollandia, Anglia, Svédország). Megjegyzem, korábban Mészáros és mtsai (1977) budapesti aeroszolokra vonatkozóan igen hasonló modellt dolgoztak ki, de forrás/nyelő terület szerinti azonosítás nélkül. Előbbi szerzők a téli időszakra 0,05-0,35 és 0,15-0,49, míg nyárra 0,09-0,48 és 0,3-0,63 *SOR* tartományokat specifikáltak rendre a forrás és a nyelő területekhez (Shaw és Rodhe, 1982). Munkám során – a vizsgált területek hasonlósága miatt – ezt az osztályozást alkalmaztam, illetve szükség szerint újradefiniáltam a tartományokat PM_{2.5}-re a hat flandriai mintavételi állomásra számított *SOR* adatok osztályozásához.

3.2.2. Aeroszol savasság

A légköri aeroszolok savasságának jellemzésére a neutralizációs arány (neutralization ratio, NR) adható meg. Kiszámításához a következő összefüggést alkalmaztam (Colbeck és Harrison, 1984):

$$NR = \frac{NH_4^{+}}{NSS - SO_4^{2^-} + NO_3^{-}}$$
(4)

ahol az NH4⁺ mól-ekvivalens mennyisége fordítódik az aeroszolbeli savas komponensek neutralizálására (neq/m³). Ha NR egységnyi, vagy nagyobb egynél, az jelzi az ammónium-szulfát és nitrát sók jelenlétét, míg az egynél kisebb NR értékek mutatják a savas aeroszol tartalmat, amelyek további kationokkal (pl. Ca²⁺, Mg²⁺) semlegesítődnek.

3.2.3. Tengeri só aeroszol konverziós faktorok

A tengeri és tengerparti légköri aeroszolok domináns elemei a tengeri só komponensei, pl. Na⁺ és Cl⁻, amelyek megjelenése a légköri aeroszolokban a szakirodalomban ismert, pl. a tengervíz porlás és az óceán felől érkező légtömegszállítás eredménye (Mészáros, 1977; Koçak *et al.*, 2004, 2007). Feltételezve, hogy a tengeri só klorid (sea salt cloride – Cl_{sea}) eredetileg jelen van a frissen formálódott tengeri aeroszolban és a Na⁺ a tengeri sóból származik (Lin, 2002a), akkor írhatjuk:

$$Cl_{sea} = 1,8 \text{ Na}^+$$
 (5)

ahol a faktor (1,8) a Cl/Na⁺ tömegarányát jelöli tengervízben. A légtömegek általi szállításuk során a tengeri só aeroszolok reagálnak a savas karakterű légkörbeli gázokkal (H₂SO₄ és HNO₃), ami alatt

kloridot veszítenek (Kikuchi *et al.,* 2009). A klorid maradék arány (chloride residual ratio – *Cl_{res}*) és klorid veszteség (chloride loss – *Cl_{loss}*) azt az aeroszol klorid veszteséget fejezik ki, amely gázfázisú HCl formában való elpárolgással következik be (Ohta és Okita, 1990; Lin, 2002a):

$$CI_{loss} = CI_{sea} - CI^{-}$$
(6)

$$CI_{res} = C\Gamma/CI_{sea} \tag{7}$$

ahol Cl az aeroszolbeli klorid koncentrációt jelöli.

3.2.4. Dúsulási tényezők

Az egyes elemek légköri aeroszolbeli dúsulási tényezőjét (*EF*) a szakirodalomban megadott módszer szerint (Hoornaert *et al.*, 2004; Seinfeld és Pandis, 2016) számítottam ki:

$$EF = \frac{\left(\frac{c_i}{c_{ref}}\right)_{aeroszol}}{\left(\frac{c_i}{c_{ref}}\right)_{f\" oldk\' ereg}}$$
(8)

A fenti képletben c_i a kérdéses elem koncentrációja az aeroszolban, illetve a felszínhez közeli felszíni földkéregben (pl. talajban), míg c_{ref} a referencia elem megfelelő koncentrációja az aeroszolban, illetve a földkéregben. A számításoknál az egyes elemek átlagos földkéregbeli előfordulási koncentrációját használtam fel, amelyre a szakirodalom közöl adatokat (Wedepohl *et al.*, 1995). Összehasonlítás céljából, két különböző, döntően a földkéregből/talajból porlással légköri aeroszolba kerülő elemet (Al és Si) is alkalmaztam referenciaként az *EF* értékek számításához.

3.3. Légköri nitrogén ülepedés számítása

A napi gáz- és aeroszol-fázisú nitrogén ülepedés (N-fluxus) kiszámításához az egyes vegyületek/aeroszol frakciók kísérleti úton meghatározott száraz ülepedési sebesség (v_d) adatait használtam fel (Hertel *et al.,* 1995; Cohen, 1998). A számításokhoz azokat az ülepedési sebesség adatokat alkalmaztam, amelyek a légkör-tengervíz határfelületekre vonatkoznak, mivel a Nülepedésnek a part menti eutrofizációs folyamatokkal való kapcsolatáról ez nyújt pontosabb információt. Összevetésképpen, felhasználtam kísérleti levegő-szárazföld határfelületre (pl. növényzetre) vonatkozó v_d adatokat is a szárazföldi N-ülepedés értelmezéséhez. A száraz ülepedés sebessége döntően a részecskeméret függvénye, továbbá függ számos határfelületi és mikroklíma paramétertől, úgy, mint szélerősség, súrlódási sebesség és felületi érdesség (Slinn és Slinn, 1980). Értéke általában közel két nagyságrenddel változik a N-ülepedés szempontjából érdekes aeroszol mérettartományon (PM10) belül. Emiatt (is) általában nehéz az ülepedési sebesség értékét megfelelően pontos módon megadni azokra az aeroszol mérettartományokra, amelyek mintavételével általában a légköri vizsgálatok során foglalkozunk. Ezen probléma kiküszöbölésére bevezethető egy átlagos ülepedési sebesség az egyes részecskefrakciók ülepedésének becslésére azon szakirodalmi adatokat alapul véve, amelyek megadják az egyes részecskeméreteknél tapasztalt és/vagy modell számítások alapján becsült ülepedési sebességet. A kapott kísérleti, vagy modell adatokhoz – polinom, vagy exponenciális görbe-illesztéssel – megadható/kiszámítható az alkalmazott háromlépcsős membránszűrős mintavételezési technika szerinti három mérettartományra az átlagos ülepedés mértéke (13. ábra). Ennek megfelelően, a tanulmányozott finom (0,165-0,83 μm), közepes (0,83-4,15 μm) és durva (>4,15 μm) aeroszol frakcióra rendre 0,53, 1,34 és 2,0 cm/s átlagos ülepedési sebesség értékeket kaptam. Ezek az értékek közelítően jól egyeznek a Duce és mtsai (1991) által a szubmikronos, a mikron feletti és a durva tengeri aeroszolokra becsült (modell) adatokkal (rendre 0,1, 1,0 és 3,0 cm/s). Eltérést az egyes mérettartományok különbözősége okozza, amely inkább csak a finom aeroszolok esetében számottevő. A jelen tanulmányban a monitorozott nitrogénvegyület száraz ülepedésének (f) kiszámításához annak légköri koncentráció (c) és száraz ülepedési sebesség (v_d) adatait használtam fel az "inferential" módszer szerinti összefüggést alkalmazva:

$$f = c v_d \tag{9}$$

Ez az egyszerű száraz ülepedési modell megkívánja néhány egyszerűsítő feltétel bevezetését: (i) a N-vegyületek vertikálisan homogén eloszlásúak a mintavételi terület környezetében, és ennek megfelelően, egyenletes sebességgel ülepednek ki; (ii) a N-specieszek koncentrációját közeli emissziós források nem befolyásolják döntően (azaz az utóbbi aeroszolok a mintavételi állomáshoz érkező fő légtömegekkel szállítódnak); (iii) a pályagörbék megfelelően írják le a N-szennyezés eredetét, minden egyes mintavételi (24 órás) periódusra, azaz nincs lényeges széliránybeli változás egy mintavételi ciklus alatt; (iv) a N-specieszek nem alakulnak át a mintavétel alatt és után (pl. a mintavevőben, illetve a szállítás során).



13. ábra Becsült modell (Hicks és Williams, 1980) és kísérleti aeroszol-ülepedési sebességek (közepes és durva PM frakcióra) az áramlástani átmérő függvényében és a polinom-illesztés görbéi.

Megjegyzendő, hogy az egyes alkil-nitrát vegyületeknél nem állt rendelkezésre levegő-tengervíz, illetve levegő-szárazföld határfelületekre vonatkozó ülepedési sebesség adat a szakirodalomban. Ezért az utóbbiak N-fluxusának számításához a szerves nitrogénvegyületekhez alkalmazott átlagos ülepedési sebesség becsült, modell értékét (v_d =0,027 cm/s, Hertel *et al.*, 1995) használtam. Mint az ismert a szakirodalomból, a v_d értékek szárazföldre általában egy nagyságrenddel nagyobbak, mint tengerre. Például, Hertel és mtsai (1995) 0,12 cm/s-ot közölnek szerves nitrátokra, míg Russo és mtsai (2010) 0,13 cm/s-ot specifikálnak a legegyszerűbb szerkezetű AN vegyületre, a metil-nitrátra (MeONO₂). Ezek az értékek kb. 4,5-szer gyorsabb ülepedést jelentenek a földfelszín felett, mint tengeren, amely elfogadható becslés a vizsgált alkil-nitrátokra vonatkozóan is.



14. ábra A receptor ponttól (De Haan) visszafelé számított légcella-pályagörbék, sorrendben: (i) Atlanti-óceán/La Manche csatorna/Nagy-Britannia, (ii) Északi-tenger, (iii) kontinens felőliek.

Fontos megjegyezni, hogy a négy mintavételi kampányra számított légcella-pályagörbék iránya és gyakorisága különböző, de az adatsorok mérete (mintavételezett napok megfelelően nagy száma) lehetővé teszi, hogy kellő pontossággal meg tudjuk becsülni az éves N-ülepedést. A kampányok alatt a mintavételi pontra számított napi légcella-pályagörbék alapján, a N-fluxus adatok osztályba sorolhatók a három fő légtömeg-kategória szerint: (i) Atlanti-óceán/La Manche csatorna/Nagy-Britannia, (ii) Északi-tenger, és (iii) kontinens felőli. Ezt a besorolást az alapján végeztem, hogy az egyes pályagörbéknél tekintetbe vettem a légcellák beérkezésének irányát, valamint az általuk érintett régiókat. Egy adott légcellát például az Atlanti-óceán/La Manche csatorna/Nagy-Britannia kategóriába soroltam, ha döntően az Atlanti-óceán felől érkezett, de érintette a csatornát, és/vagy Nagy-Britannia déli partját, vagy Franciaország északi partvidékét. Tipikus, fő légtömegeket reprezentáló, kötegelt légcella-pályagörbéket tüntettem fel a 14. ábrán.

Természetesen a fenti száraz ülepedés számítási képlet egy közelítő módszer, amely a légköri N-koncentráció mérésén alapul. Ez a körülmény a méret szerint szétválasztott aeroszolok esetében 5-10%-os túlbecslést eredményezhet, mivel a mintavevő egymást követő lépcsői kismértékben átlapolnak a gyűjtött részecskék vágási tartománya tekintetében (5. ábra). További bizonytalansági faktor a bevezetett átlagos száraz ülepedési sebességek használata a vizsgált PM frakciókra, amelyek, ha kis mértékben is, de változhatnak a mintavételezett aeroszol mérettartományokon keresztül. Megjegyzendő továbbá, hogy a N-vegyületek napi koncentrációja nagyobb mértékben változhat a légkörben emisszió és időjárás által. Ezért fontos volt, hogy a mintavételt kellően közel végezzem a deponálódás helyéhez, azaz a földfelszínhez, ahogy azt a fentiekben említem. A jelen tanulmányban felhasznált, időben korlátozott mintavételi kampányok adatainak alkalmazása az éves N-ülepedésre alkalmazott extrapolációs számolásokhoz azonban elfogadható pontosságú, mivel az egyes mintavételi kampányok kellően hosszúak. Azaz általában megfelelően nagyszámú napi N-adatot foglalnak magukba, amely a fenti probléma kiküszöbölésére megoldást jelent.

3.4. Korrelációs, hierarchikus klaszter és főkomponens-analízis

A független változópárok összefüggéseinek feltárásához több statisztikai módszert alkalmaztam a szakirodalombeli ajánlásoknak megfelelően (Inczédy, 1984; Horvai, 2001): (i) a kétváltozós lineáris korrelációs analízist a Pearson-féle, kétlépcsős valószínűségi szintű (*p*=0,01 és *p*=0,05) korrelációs együttható (*r*) kiszámításával, (ii) hierarchikus klaszterelemzést (HCA) az egyes vegyületcsoportok összetételének becslésére, és (iii) főkomponens-analízist a légköri aeroszolok emisszió forrásának azonosítására (azaz a "receptor modellezésre"). Ezen statisztikai számításokat az IBM® SPSS® 14-20 verziójú szoftvercsomagjainak felhasználásával végeztem. A HCA számításokhoz először a koncentrációadatokat standardizáltam a "Z-score" módszer segítségével, majd a Ward-féle klaszterezési módszert alkalmaztam az euklidészi távolságot mérceként alkalmazva. A PCA számításokhoz Varimax-rotációt és Kaiser-normalizációs módszert használtam. Azokat a főkomponenseket tartottam meg az emissziós források azonosításához, amelyek Varimax-rotáció előtti sajátértéke (eigenvalue) nagyobb volt egynél. A dolgozatban alkalmazott kiértékelési módszerek részletes ismertetésére jelen dolgozat keretei között nem térek ki, mivel azok megtalálhatók releváns szakkönyvekben (Inczédy, 1984; Horvai, 2001).

3.5. Légszennyező térképek és aeroszol tömegmérleg számítása

Az északi-tengeri BC- és aeroszol tömegeloszlás-térképeket a monitorozásból nyert koncentráció adatok kampányokon keresztüli átlagolásával és $0,01^{\circ}x0,01^{\circ}$ léptékű térképhálók felhasználásával készítettem. A vízoldható (ionos) aeroszol komponensek kristályvíz-tartalmát Kreidenweis és mtsai (2008) módszere szerint számítottam ki. Mindegyik meghatározott aeroszol komponens (BC, ionos és ásványi alkotók) koncentráció adatait osztályoztam annak megfelelően, hogy milyen típusú területről származott (pl. hajózási útvonal, sűrűn navigált vízterület, horgonyzási zóna, távoli zátony, partközeli zátony, tengerparti háttér). Az aeroszolok ásványi elemtartalmát (c_m) az egyes földkéreg/talajkomponensek (AI, Si, Ca, Fe, Ti) PM-beli koncentrációjának (c_x) felhasználásával számítottam ki a szakirodalom által javasolt módon (IMPROVE, 2016):

$$c_m = 2,2c_{AI} + 2,49c_{Si} + 1,63c_{Ca} + 2,42c_{Fe} + 1,94c_{Ti}$$
(10)

3.6. Modell-számítások a BelEUROS programmal

A mai korszerű számítógépes modellek magukba foglalják az atmoszférabeli (tömeg) transzportot, turbulens diffúziót, atmoszféra kémiát és mikrofizikai folyamatokat. Továbbá, segítséget nyújtanak a légköri emisszió, kémiai reakciók, meteorológiai változások és az eredményükként képződő légköri finom aeroszol kapcsolatának pontosabb megértéséhez. Aeroszolok természetesen nem csak az elsődleges emisszió hatására jelennek meg a légkörben, de másodlagos módon, prekurzor gázokból is képződnek. Főképpen az NH₃, a SO₂, a NO_x és a nem metán illékony szerves vegyületek (NMVOC) vesznek részt az utóbbi légkörbeli folyamatokban, amely finom aeroszolok (PM_{2.5}) képződését eredményezi.

A flandriai finom és durva aeroszolok (PM_{2.5} és PM₁₀) modellezéséhez a BelEUROS modellt (Deutsch *et al.*, 2008) alkalmaztuk. A modell egy kiterjesztett változata az EUROS modellnek (Mensink *et al.*, 2002), amely egyik jelenleg is használos eszköze a környezetvédelmi döntéshozóknak a Brüsszeli Régiók Közötti Környezetvédelmi Ügynökségnél (Interregional Environment Agency – IRCEL) (Mensink *et al.*, 2002).

A BelEUROS-modell egy Euler-típusú kémiai transzport modell, amely tekintetbe veszi az elsődleges aeroszolt és a másodlagos folyamatokban formálódott légköri részecskéket azok teljes légköri koncentrációjának kiszámításához. Ebből a célból a modellhez a VITO-nál készített forráskód gázfázisú kémiai reakciókat és termodinamikai egyensúlyokat használ fel. Az egyik ilyen részletes emissziós modul leírja a légköri emissziót hat légszennyező-kategóriára (NO_x, NMVOC, SO₂, NH₃, PM_{2.5} és PM_{10-2.5}) és hét különböző emissziós szektorra (közlekedés, helyi emisszió, finomítók, oldószerek, égetés, ipari- és mezőgazdasági emisszió), mind pont, mind területi források felhasználásával. A meteorológiai adatokat tekintve a modell újraanalizált 3D-s adatsorokat használ az ECMWF adatbázisból (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, Reading, Egyesült Királyság) a levegő hőmérséklet, RH, szélsebesség, szélirány, borultság (felhőréteg nagysága) és a csapadékmennyiség értékeinek megadásához. Továbbá, alkalmazza az IRCEL által módosított Richardson-féle extrapolációs módszerrel számított határréteg magasságot (vastagságot) is. A fenti szimulációs feladatok megoldásához a VITO-beli szoftverfejlesztők beépítették a programba a CACM (Caltech Atmospheric Chemistry Mechanism; Griffin et al., 2002) és a MADRID 2 (Model of Aerosol Dynamics, Reaction, Ionization and Dissolution, Zhang et al., 2004) modelleket is. A CACM a SOA prekurzor gázokból történő légkörbeli képződését írja le, míg a MADRID 2 a másodlagos aeroszol képződést reprezentálja a gáz- és aeroszolfázis közötti egyensúlyi számításokkal. Az utóbbi olyan dinamikus folyamatok számítását is tartalmazza, mint például a gáz- és az aeroszol fázis közötti tömegátadás és a részecske nukleáció.

A BelEUROS program modell hálója a teljes európai kontinens légkörének modellezésére szolgál, amelyben Belgium, Hollandia, Németország, Franciaország (egy része) és Nagy-Britannia légköre 15 km x 15 km-es, vagy 7,5 km x 7,5 km-es felbontással modellezhető. A modell négy függőleges réteget alkalmaz a légkörkémiai folyamatokhoz és tizennégyet az advekciós-diffúziós számításokhoz. Nagyobb felbontás alkalmazása a program futását (CPU idő) nagymértékben megnövelte volna, míg a jelen flandriai aeroszol kutatás során azt is célként tűztük ki, hogy minél több releváns légszennyezési helyzetet modellezhessünk, amelyek eredményei összevethetők/ ellenőrizhetők a PM_{2.5} monitorozási kampányok alatt nyert kísérleti légszennyező adatokkal.

A BelEUROS modell szimulációkkal kiszámíthatók a légköri aeroszolok tömege és hozzávetőleges kémiai összetétele két méretfrakcióra (PM_{2.5} és PM_{durva}). A program az aeroszolok kémiai összetételét hét komponens kiszámításával adja meg: ammónium, nitrát, szulfát, elsődleges szervetlen komponensek, elemi szén, másodlagos szervetlen aeroszol (secondary inorganic aerosol – SIA) és SOA. A BelEUROS modell segítségével a Flandriai mintavételi helyekre számított PM_{2.5} és PM₁₀ tömegkoncentrációkat összevetettem a kísérletileg meghatározott PM_{2.5} és PM₁₀ eredményekkel. Hasonlóan, a számított PM_{2.5}-beli ammónium, nitrát és szulfát aeroszolok koncentrációadatait is összehasonlítottam a monitorozással nyert értékekkel.

3.7. Beltéri légcsere sebesség számítása

Mint az ismert a szakirodalomból (Schellen, 2002), egy helyiségre vonatkozó tömegmérleget kifejező kontinuitási differenciálegyenlet a következő:

$$V\frac{dC_i}{dt} = -VC_i \tag{11}$$

ahol V a szoba térfogata (m³), C_i a nyomjelző gáz koncentrációja (g/m³), V a ventillációs vagy szivárgási sebesség (m³/s). Ha feltételezhető, hogy a nyomjelző gáz forrását megszakítottuk, konstans szellőzési/légáramlási sebesség mellett a nyomjelző gáz koncentrációja egyenletesen csökken, írható:

$$C_i = C_{i,0} \cdot e^{-\frac{V}{V}t}$$
 (12)

ahol $C_{i,0}$ a t=0 időponthoz tartozó kezdeti nyomjelző gáz koncentráció, míg a ventilláció/légcsere sebessége (azaz a V/V értéke) meghatározható a tranziens jellegű koncentráció görbe exponenciálisan lecsengő szakaszára illesztett görbe paramétereiből. Utóbbi közelítésnek megfelelően a tanulmányozott templomi épületek szellőzési/légcsere sebességét – eltérő fűtési körülmények között – a SF₆ koncentráció-idő görbék exponenciális lecsengésű szakaszaiból számítottam. Erre a célra a Matlab, illetve az SPSS programot felhasználva exponenciális-illesztést alkalmaztam a legkisebb négyzetek módszerével minimalizálva a különbséget a mérési sorozatok és a regressziós pontok között. Itt jegyezném meg, hogy a légcsere sebesség meghatározására alternatív nyomjelzőként javasolható a CO₂ is, jól légzáró szerkezetű (vakolt) templomokban, és ahol a kültéri/beltéri légszennyezés nem fejt ki zavaróhatást a mérésre. A CO₂ egyszerűbben beszerezhető és olcsóbb, mint az egyébként erősen üvegházhatású SF₆ gáz, például, a templomi látogatók által kilélegzett CO₂-t, vagy CO₂ tartalmú patronból/vizes palackból felszabadított a gázt felhasználva.

4. EREDMÉNYEK ÉS TÁRGYALÁSUK

4.1. Beltéri légcsere és légszennyezés vizsgálata templomokban

4.1.1. Kísérletek a SF₆ nyomjelző gázzal

4.1.1.1. Beltéri SF₆ eloszlása a Rocca Pietore-i templomban

A Rocca Pietore-i templomban a SF₆ koncentráció-idő görbéi meredek felfutó éllel és exponenciálisan csökkenő lefutó éllel rendelkeznek mindegyik mérési ponton meghatározva, amely viszonylag gyors beltéri gázszállításnak/keveredésnek és lassú légcserének/beltéri légszivárgási veszteségnek felel meg, amely az egyes kampányokban hasonló mértékű (15. és 16. ábra).



15. ábra SF₆ nyomjelző gáz koncentrációjának változása a Rocca Pietore-i templom beltéri pontjain a hagyományos, forró levegő befújásos fűtési rendszerrel (folytonos vonalak) és fűtés nélkül (szaggatott vonalak) a 2002-es őszi kampányban.

Fűtés nélkül a SF₆ meglehetősen lassú keveredése (≈0,5 óra) figyelhető meg az épületben. Azaz megegyező nagyságú nyomjelző gáz koncentráció elérése az egymástól viszonylag távoli beltéri mérési pontokon lassan megy végbe. Fűtés nélkül a gázszállítás/keveredés főleg koncentráció diffúzióval megy végbe a meglehetősen kicsi és közel állandó beltéri T_{lev} -en, amely rendre 9-11 °C és 5-7 °C volt az őszi és téli kampányok alatt 2002-2004-ben.

A hagyományos fűtési rendszert működtetve a SF₆ keveredése sokkal gyorsabb (\approx 15 perc) és teljesebb, mivel a forró levegő beáramlása kényszer konvekcióval következik be. Ugyanakkor a SF₆ gyorsabban is távozik az épületből. Ez jól látható a koncentráció-idő görbe meredekebb exponenciális csökkenéséből (15. ábra). A SF₆ koncentráció csökkenése hangsúlyosabb a templomhajó sarkainál (A és C mérési pontok), amelyek közel esnek az épület bejárataihoz. A templomhajó közepén (B(1 m) pontnál) mért SF₆ koncentráció szorosan követte a beltéri szegleteknél mért értékeket. Ezzel ellentétben, a SF₆ koncentráció késleltetett csökkenése figyelhető meg a templomhajó két felső pontján és a bal oldalkápolnánál (D pont). Ez annak tulajdonítható, hogy az épület felső része légmentesen zárt. A nyomjelző gáz veszteség, – azaz a légcsere a kültéri levegővel, – főleg az épület alsóbb szintjein, pl. az ajtókon, illetve azok résein keresztül megy végbe. A bal oldalkápolna esetében azonban a gázoknak a hagyományos fűtési rendszer általi recirkulációjára lehet számítani, amely miatt a nyomjelző koncentráció itt hasonlóan alakul, mint a B(1 m) pontban.

Fűtési nélküli esetben egy az előbbiektől eltérő jellegű csökkenés figyelhető meg a koncentráció-idő görbén (15. ábra). A templomhajó sarkán a harangtoronynál (C pont) a SF₆ koncentráció lényegesen hosszabb idő alatt éri el a többi mérési ponttal megegyező értéket. Ez vélhetően két hatásnak tulajdonítható: (i) a SF₆ gyorsabb távozásának az épület ezen részről, feltehetően a harangtorony ajtaján (7. ábra, E3 pont) és az oldalsó bejáratnál (7. ábra, E2 pont) természetes konvekcióval, és (ii) a gázok lassúbb diffúziójának a templomhajó elülső részébe. Meg kell jegyezni továbbá, hogy a karzat melletti (F) mérési pont hasonló viselkedést mutatott a nyomjelző gáz koncentráció szempontjából, mint a templomhajó közepe, közel azonos magasságban (B (4m) mérési pont).





Az új, elektromos pad-fűtési rendszert alkalmazva, a SF₆ teljes beltéri keveredése figyelhető meg, anélkül, hogy jelentős koncentráció gradiensek lépnének fel (16. ábra). Ez jelzi azt, hogy nem alakulnak ki nagy nyomás- és hőmérséklet-gradiensek a beltérben, amely egyik meghatározó hibája a hagyományos fűtési rendszernek. Az is látható, hogy az új fűtési rendszer be- és kikapcsolásának elhanyagolható a hatása koncentráció-idő görbe exponenciális lefutó szakaszára (16. ábra). Ebből arra lehet következtetni, hogy az új fűtési rendszer használata során a nyomjelző gáz transzportja, keveredése és vesztesége hasonló mechanizmussal (főképpen koncentráció diffúzióval) következik be, hasonlóan, mint az épület fűtése nélküli esetben.
4.1.1.2. Beltéri légcsere és szivárgási veszteségek

A gázok egy lehetséges, a hagyományos fűtési rendszeren keresztüli beáramlását is vizsgáltam, mégpedig úgy, hogy a SF₆ nagyobb mennyiségét adagoltam a fűtőrendszer helyiségében. Szinte azonnal, a fűtőrendszer bekapcsolása után, jelentős mennyiségű nyomjelző gáz áramlott a templomhajóba, amely a továbbiakban közel homogénen oszlott el a beltéri levegőben (17. ábra). Ez a megfigyelés összhangban van az előzetes, nyomjelző gázzal végzett kísérletek eredményével, azaz az épületbe gyorsabban áramlanak be és keverednek el a légszennyezők a régi fűtési rendszer bekapcsolt állapotában. Amikor a kísérletet fűtés nélkül végeztem, a beltéri SF₆ fluxus drasztikusan csökkent mintegy 20%-ára annak, amit a fűtés során tapasztaltam (17. ábra). Ennek alapján megállapítható, hogy a fűtési rendszer kikapcsolt állapotban abból nem lép fel szívó áramlás, amely a nyomjelző gáz beáramlását segítené, azaz a gáztranszport koncentráció diffúzióval és természetes konvekcióval megy végbe. Mivel a fűtési rendszer helyiségének ablakát szellőztetés céljából általában nyitva tartják, azon keresztül a kültéri légszennyezők nagymértékű beáramlása várható.



17. ábra SF₆ nyomjelző bekeveredése a hagyományos fűtési rendszer szobájából a templomi épület fő részeibe fűtés mellett és fűtés nélkül a 2003-as téli kampány alatt.

Egy másik kísérletben az épületet fűtés nélkül vizsgálva, a zárt főbejáraton keresztül csak nagyon kis SF₆ beszivárgás figyelhető meg a kültérből, míg az oldalsó bejáraton át közel 10-szer nagyobb mennyiségű nyomjelző gáz áramlott a templomba (18. ábra).



18. ábra Kültérben (zárt bejárati ajtók előtt) kiengedett SF₆ nyomjelző gáz bekeveredése a Rocca Pietore-i templom beltéri levegőjébe a bejárati ajtók résein keresztül.

A gázoknak az épületből való eltávozásához, a bejárati ajtók és a harangtorony ajtaja fontos szerepet játszanak. Az utóbbi elősegíti a beltéri légcserét természetes és kényszer konvekció által, pl. a hagyományos fűtési rendszer használata során, és/vagy a kültéri légmozgás eredményeként (Venturihatás). Másrészt, a kettős üvegezésű ablakok, amelyek többnyire az épület felső részein helyezkednek el, légmentesen zárnak. A kültéri légszennyezők bejutása a templom beltéri levegőjébe ugyanakkor függ az időjárási körülményektől is, például a széliránytól és a szélsebességétől.

4.1.1.3. Lég-ventillációs jellemzők

A Rocca Pietore-i templomban a számított légcsere sebesség az épület teljes térfogatára rendre 0,25, 0,18 és 0,13 h⁻¹ a hagyományos, forró levegő befújásos fűtési rendszer (1,5 órás működésnél), az új fűtési rendszer (kétórás működés) esetében, és fűtés nélkül, az ezeknek megfelelő, nyomjelző gázra vonatkozó átlagos beltéri tartózkodási idők rendre 4, 5,6 és 7,7 óra. Mivel a kis aerodinamikai átmérőjű (<1 µm) finom, illetve nanoaeroszolok általában hasonló transzportjellemzőkkel bírnak, mint a gázok, ezért az utóbbi adatok elfogadhatóan közelítik az aeroszolokra vonatkozó tartózkodási időket is. A fenti adatokat kombinálva a helyi légszennyezési értékekkel és ülepedési sebességekkel, megbecsülhető az egyes szennyezőkomponensek műalkotásokra vonatkozó deponálódási sebességét, ami fontos a kockázatelemzés szempontjából. A templom légcsere sebessége fűtés nélkül viszonylag jó egyezést mutat a zárt felépítésű hollandiai templomokra nyert adatokkal (0,08-0,12 h⁻¹) (Schellen, 2002), és a krakkói Szent Katalin templomban tapasztalt értékkel (0,17 h⁻¹). Az is megfigyelhető, hogy a templom folyamatos fűtése két egymást követő szertartás alatt és a bejárati ajtók látogatók általi nyitása és zárása a liturgiák előtt és után jelentősen megnövelheti a szellőzés mértékét, akár 0,4 h⁻¹-ra. A hideg évszakban a nagyobb légcsere sebesség a beltéri levegő gyorsabb hűlését idézi elő, amely a forró levegő fűtési rendszer működtetésével kombinálva, növelheti a kiállított műalkotások sérülésének veszélyét, például a festett fa tárgyak (pl. szobrok) megrepesztése által (Bratasz és Kozlowski, 2005). Fentieknél kb. egy nagyságrenddel nagyobb légcsere sebességet tapasztaltam a viszonylag nyitott szerkezetű salowai fatemplomban mind fűtéssel (2,9 h⁻¹), mind fűtés nélkül (2,7 h⁻¹), amely döntően befolyásolta annak beltéri légszennyező összetételét (ld. 4.1.4. és 4.1.5. alfejezeteket).

4.1.2. Gázfázisú légköri komponensek beltéri eloszlása

4.1.2.1. Szén-dioxid

A CO₂ koncentráció változását először üres templomban vizsgáltam (19. ábra), majd egy templomi szertartás során, 20-30 látogató jelenlétében (20-21. ábra), abból a célból, hogy a forró levegő befújós fűtési rendszer esetleges szivárgásáról információt nyerjek.



19. ábra Beltéri CO₂ koncentráció változása a hagyományos, forró levegő befújásos fűtési rendszer bekapcsolt állapotában, üres (látogatók nélküli) templomban.

Fűtés nélkül, a szertartások idején kívül a CO₂ koncentráció 490-620 ppm között ingadozott (19. ábra). Ez egy hosszú, előző napi szertartásnak és a kutatócsoport néhány tagja (2-3 fő) jelenlétének tulajdonítható, amely megnövelte a beltéri CO₂ koncentrációt. Természetesen, az éjszakai órákban, amikor a templom üres volt, a CO₂ koncentráció csökkenő trendet mutatott. Fűtés nélkül a CO₂ beltéri eloszlása közel homogén. Azonban a CO₂ szint meredek emelkedést mutatott, amikor a forró levegő befújásos fűtési rendszert bekapcsoltam (19. ábra). A koncentrációesés hasonló mértékű az egyes monitorozott pontokon, kivéve a templomhajó ÉK-i és középső (B(1m) pont) részét, melyek élesebb csökkenést mutatnak. Másrészről, a fűtési rendszer bekapcsolt állapotában (üres épület), éles CO₂ növekedés figyelhető meg minden ponton, ami a CO₂ fűtési rendszeren keresztül történő beszivárgásának tulajdonítható. A templomhajó felső részein (pl. menyezetnél, 7,5 m magasságban) a CO₂ koncentráció késleltetett csökkenését tapasztaltam, miután a fűtést kikapcsoltam.

A szertartások során, mintegy 20 látogató jelenlétében és a hagyományos fűtési rendszer bekapcsolt állapotában a CO₂ szint teljesen eltérő viselkedése figyelhető meg, azaz gyors növekedése 900 ppm körüli csúcsértékig (20. ábra). A bal oldalkápolnánál (D mérési pont) meglehetősen éles CO₂ koncentráció-növekedést tapasztaltam, annak köszönhetően, hogy ez a legközelebbi pont a fűtési rendszer rácsaihoz. Ez a megfigyelés jelzi, hogy a fűtési rendszer fontos szerepet játszik a dízelolaj elégetéséből származó CO₂ visszakeverésében. Másrészt, fűtés nélkül, kevésbé nagy CO₂ csúcsokat figyeltem meg, amely a templomi látogatók kilégzésének tulajdonítható (20. ábra).



20. ábra Beltéri CO₂ koncentráció változása a hagyományos, forró levegő befújásos fűtési rendszer bekapcsolt állapotában (folytonos vonalak) és kikapcsolt fűtésnél (szaggatott vonalak), a szertartások (≈40 perc) során (közel 20 látogatóval).

A hosszú szertartások során, amikor a templom teljesen megtelt látogatókkal (akár mintegy 200 fő, ami tipikus ünnepnapokon, pl. karácsonykor) és a forró levegő befújásos fűtési rendszer üzemelt, a CO₂ koncentrációja 1200-1700 ppm között mozgott. Ez a szint már az ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) iránymutatása szerinti érték (1000 ppm) feletti (ASHRAE, 2001). Tehát ekkora koncentráció a hosszabb szertartások alatt már befolyásolhatja az épületben tartózkodó látogatók kényelem érzetét. Bár megjegyzendő, hogy rövid expozíciós időkre (pl. 15 perc) átlagosan max. 30 000 ppm-et specifikálnak toxikus CO₂ koncentráció-határértékként (ASHRAE, 2001). A fentiekkel ellentétben, ha az új fejlesztésű pad fűtési rendszert alkalmaztam az épület fűtéséhez, a CO₂ szint csak kis mértékben növekedett (21. ábra).

A fentieknek megfelelően erős korreláció figyelhető meg a CO_2 koncentráció növekedése és a hagyományos fűtési rendszer működése között, míg a CO_2 szint gyengébb korrelációja figyelhető meg a templomlátogatók számával. Ez azt mutatja, hogy a CO_2 kisebb része származik a templomlátogatók légzéséből, míg a régi fűtési rendszer (olajégésből részben bekeveredő égéstermék) felelős a CO_2 nagyobb részért. A beltéri légcsere kísérletekből az is látható, hogy kis mennyiségű CO₂ áramlik be kívülről koncentráció diffúzióval, azonban ez inkább csak a szélcsendes, késő esti órákban figyelhető meg (19. ábra), amely elsősorban a templom körüli lakóházak tradicionális fatüzeléséből származik.



21. ábra Beltéri CO₂ koncentráció változása az új, pad-szőnyeg fűtési rendszer bekapcsolt állapotában (folytonos vonalak) 50 perces szertartás során (körülbelül 25-30 látogató részvételével) és üres (látogatók nélküli) templomban kikapcsolt fűtésnél (szaggatott vonalak).

4.1.2.2. Vízpára beltéri eloszlása

A képzőművészeti alkotások állagmegóvása szempontjából különösen fontos a beltéri levegőbeli vízpára koncentrációjának és eloszlásának vizsgálata, mert nedvszívó anyagok (pl. falazat és festékek) könnyen adszorbeálhatják azt, továbbá, a beltéri hőmérséklet csökkenésével az lecsapódhat a hideg felületeken, így a kiállított műtárgyakon is (Camuffo *et al.*, 1999a). Továbbá, a vízpára reagálhat savképző gázokkal (pl. NO_x, SO₂), ezáltal erős szervetlen savak képződnek, amelyek felgyorsíthatják a kiállított műalkotások állagának romlását (Camuffo *et al.*, 1999b).

Az őszi mintavételi kampány során, fűtés nélkül, az abszolút vízpára koncentráció napi ciklust mutatott a templom beltéri levegőjében (22. ábra). Ennek oka, hogy a nappalok során a napfény az épület ablakain keresztül fokozatosan melegíti a beltéri levegőt és a falazatot. A falazat, amely egy higroszkópiai puffer, részben elnyeli a vízpárát a hideg éjszakai órákban, és elengedi azt napközben, amikor a templom levegője felmelegszik, így növelve a beltéri abszolút páratartalmat. A vízpára csúcsértékét a bal oldalkápolnában figyeltem meg, amely a régi fűtési rendszer belépő (diffúzor) rácsaihoz legközelebb eső pont. Ebből a megfigyelésből azt a következtetést vontam le, hogy a vízpára egy része ezen a fűtési rendszeren keresztül áramlik be (kívülről), még abban az esetben is, ha a rendszer ki van kapcsolva. Kisebb vízpára koncentráció észlelhető a harangtorony ajtaja közelében (C pont), mivel itt a levegő felfelé áramlik, a kéményhatásnak (természetes huzat) megfelelően. Ide az alacsonyabb abszolút páratartalmú levegő főleg az épület oldalsó bejáratának nyílásai felől áramlik. A vízpára a templomhajó felső részein hasonló nagyságú, mint a templomhajó sarkán (A pont), míg legkisebb középen (B (1m) pont). A beltéri vízpára egy kisebb forrása a szenteltvíztartó, amely az épület DNY-i sarkánál található. Az őszi kampány során az A mérési pont mintabevezető csövét a szenteltvíztartó mellé rögzítettem, amelyből a víz időszakosan nagyobb kipárolgását és koncentrációját mutatják a megfelelő görbén megjelenő tüskeszerű csúcsok (22. ábra).

A hagyományos fűtési rendszer bekapcsolásakor (üres, látogatók nélküli épületben), a vízpára koncentrációja erőteljes növekedést mutatott (22. ábra), egyrészt a fűtőolaj égés során keletkező vízpárának, másrészt a megnövekedett beltéri hőmérsékletnek tulajdoníthatóan, amely elősegíti a hideg felületeken kondenzált/adszorbeált víz elpárolgását. A fűtés kikapcsolása után a levegő nedvesség tartalma lassan csökkenni kezdett, de érdekes módon a templomhajó felső részén rövid ideig tovább növekedett. A nedves levegő sűrűsége kisebb, mint a száraz levegőé. Továbbá, az épület alsó részei gyorsabban hűlni kezdenek, rögtön a fűtési rendszer kikapcsolása után, azaz megszűnik a

kényszerkonvekció, csak a természetes áramlás hatása érvényesül. Ezáltal a meleg levegő felemelkedik az épület felső részébe. Ez a felfelé áramló extra hő elpárologtatja a hideg felületeken (pl. mennyezet vakolatán) elnyelt/kondenzált vizet, amely megnöveli a vízpára koncentrációt az épület felső részein, még a fűtési epizód után akár 0,5-1 órával is. Megállapítható tehát, hogy a beltéri nedvesség eloszlása nagymértékben inhomogén a forró levegő befújásos fűtési rendszer üzemeltetése alatt és után is.



22. ábra Beltéri vízpára koncentráció változása a 2002-es őszi kampány során fűtés nélkül és a hagyományos forró levegő befújásos fűtéssel, üres (látogatók nélküli) templomban.

A 2003-as téli mintavételi kampányban, amikor a monitorozást a templomi szertartás során végeztem, a vízpára koncentráció nagyon hasonló, gyors növekedését figyeltem meg a fűtési epizód során (hagyományos fűtési rendszerrel), míg a növekedés sokkal kisebb mértékű volt fűtés nélkül (23. ábra). A nagy feleslegben megjelenő beltéri vízpáráról megállapítható, hogy független a látogatók számától, de nagymértékben függ a fűtési rendszer működésétől (22-23. ábra). A nedvesség forrása beltéri és kültéri is. Az utóbbi a hagyományos fűtési rendszer szivárgási pontjain és bejáratok nyílásain/résein kívülről beáramló vízpára, míg az előbbi az adszorbeált/kondenzált víznek a higroszkópos felületekről és a beltéri elemekről (pl. padozatról) való elpárolgása. A kültérből származó nedvesség jelentős forrása lehet a beltéri vízpárának, ahogy azt a szakirodalom is leírja, azokra az eseteket említve, amikor a látogatók megtöltik a templomot a hosszabb szertartásokon, mint például a főbb ünnepek (pl. karácsonyi misék) alatt (Camuffo *et al.*, 1999a).



23. ábra Beltéri vízpára koncentráció változása a szertartások során (40 perc, közel 20 résztvevő) a hagyományos fűtési rendszer üzemelése során (folytonos vonal) és fűtés nélkül (szaggatott vonal).

Az új (pad-szőnyeg) fűtési rendszerrel végzett kísérleteim során a beltéri vízpára koncentráció kismértékű emelkedését tapasztaltam (üres templomban), míg annak szintje esett közvetlenül a fűtés kikapcsolása után (24. ábra). A szertartások során a vízpára koncentráció kismértékű növekedését figyeltem meg a teljes fűtési epizód alatt. A vízpára koncentráció csak a templomhajó közepén (B(1m) pont) mutatott jelentősebb növekedést, azaz a lokálisan fűtött padok közelében, míg a többi monitorozott ponton a növekedés kevésbé volt számottevő. Az új fűtési rendszer igen lényeges jellemzője, hogy a nedvességet főként lokalizáltan, a padok között tartja, ahol a templomlátogatók ülnek. Azonban megjegyzendő, hogy ezzel a fűtési rendszerrel a beltéri vízpára koncentráció bizonyos mértékben függött a templomi látogatók számától. A nedvesség forrása főleg kültéri (esővíz, hó, stb.), amit a látogatók a ruházatukon, önkéntelenül hordanak az épületbe. Ez a nedvesség a fűtés bekapcsolása után felszabadulhat olvadás és párolgás útján, így megnöveli a beltéri levegő páratartalmát.



24. ábra Beltéri vízpára koncentráció változása az új, pad-szőnyeg fűtési rendszer üzemelése és szertartás (50 perc, ≈20 fővel) során (folytonos vonalak) és fűtés nélkül, üres (látogatók nélküli) templomban (szaggatott vonalak).

4.1.2.3. CO és CH₂O forrásai és koncentráció-változásuk

A templom beltéri levegőjében csak kis mennyiségű CO és CH₂O volt detektálható, azaz legfeljebb rendre 1,1 és 0,15 ppm a forró levegő befújásos fűtési rendszerrel, és a rendre 0,2 és 0,02 ppm az új fűtési rendszerrel. Ezen légszennyezők koncentrációja korrelált a CO₂ és a vízpára koncentrációjával olyan templomi szertartások során, amelyeken hosszabban üzemeltették a forró levegő befújásos fűtési rendszert és/vagy tömjént égettek. Ez azt jelenti, hogy a szennyezők részben az olajtüzelésű fűtési rendszerből származnak, és/vagy legalábbis a fűtőberendezés, üzemelése során újraszuszpendálja ezeket az épület beltéri levegőjében. A CH₂O és a CO emissziós forrása lehet a füstölő égetés (Ho és Yu, 2002). Míg a CH₂O további beltéri forrásai lehetnek a rétegelt lemezt, forgácslapot tartalmazó bútorok, valamint a falikárpitok ragasztóanyagai (Sekine, 2002), amelyek hatása azonban láthatóan elhanyagolhatóan kicsi a Rocca Pietore-i templom esetében.

A CH₂O átmeneti fém-oxidok (pl. Mn, Fe, Cu, Ti) által előidézett lebomlásának (Sekine, 2002) jelentősége akkor mutatkozik meg, ha tekintetbe vesszük a fémoxid-alapú festmények felületének lehetséges kölcsönhatását a CH₂O-del. A Rocca Pietore-i templomban kiállított falfestmények számos olyan felülettel rendelkeznek, ahol ezen reakciók bekövetkezhetnek. Ezért a tömjén/gyertya égetés hatása, mint a CH₂O fő forrása, szintén erőteljesebb lehet a kiállított műalkotásokon, mint azt korábbi, viszonylag rövid monitorozási időt alkalmazó tanulmányokban megfigyelték (pl. Camuffo *et al.*, 1999a).

Fűtés nélkül, a beltéri CO koncentrációja korrelált a CH₂O-éval. Ezen szennyező anyagok jelenléte a templom beltéri levegőjében alkalmanként korrelációt mutatott a falubeli környező

házakban döntően a reggeli és az esti órákban alkalmazott, hagyományos fatüzeléses epizódokból származó légszennyezéssel (füsttel). Az utóbbi gázokéhoz hasonló koncentráció-növekedést figyeltem meg a CO₂ esetében is. Természetesen ezen szennyezők beáramlása az épület belterébe erősen függött az időjárási viszonyoktól (gyenge légmozgás, szélirány, stb.) és a templomi nyílászárók időnkénti használatától (szellőztetés, stb.) is.

4.1.2.4. Beltéri és kültéri NO₂, SO₂ és O₃ koncentráció

Passzív diffúziós mintavétellel és IC-s elemzéssel nyert adatoknak megfelelően, az első kampány során SO₂ nem volt kimutatható a Rocca Pietore-i templom beltéri levegőjében és a kültéri levegőben, még a szokásosnál hosszabb mintavételi idő (8-12 nap) alkalmazása mellett sem. Az O₃ koncentrációja 2002. november első és második felében az épületen kívül rendre 43 µg/m³ és 13 µg/m³, míg beltéri koncentrációja ezeknél több mint egy nagyságrenddel kisebb volt, rendre 1,1 µg/m³ és 0,5 µg/m³.



25. ábra NO₂ koncentráció eloszlása a Rocca Pietore-i templom különböző részein és a kültéri levegőben a 2002. novemberi kampány során (n=3, RSD<3,7%).

Az utóbbi, O₃-ra nyert megfigyelésekkel szemben a NO₂ koncentrációja ellentétes trendet mutatott. Az épületen belül mért NO₂ koncentrációk jelentősen, kb. 3-4-szeresen meghaladták a templom melletti kültéri levegőből egyidejű mintavétel után meghatározott értékeket, minden egyes mintavételi ponton (25. ábra).



26. ábra NO₂ koncentráció a Rocca Pietore-i templom különböző részein a két eltérő elvű fűtési rendszerrel és az egyidejűleg mintavételezett kültéri levegőben (n=3, RSD<3,1%).

A templom felső részein (karzat, bal oldalkápolna felső harmada, a padlószinttől 4 m-re), valamint a főbejárat előtt valamivel nagyobb NO₂ koncentráció mérhető, mint az épület többi padlószinthez közeli részén (1 m). Következésképpen a NO₂-nak létezik egy beltéri forrása, ami feltételezhetően a hagyományos fűtési rendszerben alkalmazott gázolaj-égetés. Cyrys és mtsai (2000) szerint a beltéri NO₂ fontos emissziós forrásai a hagyományos (gáz, olaj, stb.) tüzelésen alapuló konyhai tűzhelyek/sütők és fűtési rendszerek.

A második és a harmadik (téli) kampányok során látható volt, hogy a forró levegő befújásos fűtési rendszer lényegesen növelte a beltéri NO₂ koncentrációt az épület eltérő magasságú részein (26. ábra). Mind a karzaton, mind az oltárnál gyűjtött levegőminták esetében a kültéri koncentráció kb. 2,5-szeres értékét (\approx 12 µg/m³) figyeltem meg. Ezzel ellentétben az elektromos ellenállás-fűtésű pad-szőnyeg alapú rendszer működésekor csak kismértékben (1,5-szeresen) emelkedett a beltéri NO₂ koncentráció. Ez a hatás leginkább az épületbeli mécses és füstölő égetés hatásának tulajdonítható.

4.1.3. Aeroszolok eloszlása a Rocca Pietore-i templomban

A Rocca Pietore-i aeroszolminták K, Zn és Al tartalma lényeges emelkedést mutatott a hagyományos, forró levegő befújásos fűtési rendszer bekapcsolt állapotában, összehasonlítva azokra a mintákra nyert értékekkel, amelyeket fűtés nélkül a beltérben, illetve az épületen kívül, a környező levegőből gyűjtöttem (3. táblázat). A K-tartalmú aeroszol megnövekedett jelenléte a templom beltéri levegőjében égési folyamatoknak tulajdonítható, ahogyan azt a szakirodalom is említi (Injuk *et al.*, 2002). Ilyen forrás lehet pl. a gyertya és a füstölő égetés. A Zn és Al esetében lehetséges emissziós forrás lehet maga a fűtési rendszer, mivel a légbevezető csőrendszer anyaga ilyen komponenseket is tartalmaz. Az is látható, hogy a beltéri aeroszolbeli Ca koncentráció szignifikánsan nagyobb (3. táblázat), mint a kültéri mintákban tapasztalt, amiből következik, hogy a Ca-nak is létezik egy épületen belüli emissziós forrása. Megjegyzendő azonban, hogy a Ca koncentrációk ugyanazon beltéri mintavételi ponton nem különböznek jelentősen azon aeroszol mintákban, amelyeket a fűtési rendszer be-, illetve kikapcsolt állapotában gyűjtöttem.

Az egyedi részecske elemzés eredményeinek megfelelően, a Ca-tartalmú részecskék gyakoriak a beltéri finom aeroszolban is (ld. lent, 6. táblázat). A szuszpendált, kis EAD-jű részecskék tartózkodási ideje hosszabb a környező levegőben, összevetésben a durva szemcseméretűekkel. Feltételezhető, hogy a templom belsejében talált Ca-tartalmú finom részecskék származhatnak a falak kopásából, amely hatást a forró levegő befújáson alapuló fűtési rendszer által előidézett gyorsan változó beltéri mikroklíma válthatja ki.

Minta ID/(fűtés állanota)	Al	Si	S	Cl	K	Са	Fe	Zn	Br	Pb
anapotaj										
Kültéri-1	14±6	31±8	150±35	61±16	100±20	90±20	22±5	7±1	1±1	1,3±0,1
Kültéri-2	13±5	26±7	330±74	31±9	110±20	30±10	18±4	9±2	1±1	1,4±0,1
Oltár (be ¹)	27±8	86±20	150±35	44±13	140±30	200±40	20±5	16±3	2,7±1,3	1,4±0,1
Oltár (ki ²)	12±5	41±10	110±25	63±17	95±20	200±40	20±4	6±1	3,2±1,3	1,2±0,1
Rács ³ (be ¹)	24±8	51±13	130±30	63±16	170±30	160±30	22±5	12±2	4,2±1,5	1,5±0,1
Rács ³ (ki ²)	21±7	47±12	90±21	40±12	100±20	180±40	21±4	7±1	4,2±1,5	1,1±0,1
Karzat (be ¹)	24±7	39±10	110±25	104±26	170±30	120±20	21±4	12±2	4,1±1,4	1,2±0,1
Karzat (ki ²)	16±6	40±10	80±19	42±12	90±20	160±30	18±4	7±1	4,4±1,6	1,1±0,1
Bal. kápolna (be ¹)	21±8	56±13	150±35	43±12	130±30	210±40	24±5	9±2	2,1±1,1	1,4±0,1
Bal. kápolna (ki ²)	13±6	46±11	110±25	62±16	100±20	180±30	20±4	7±1	2,9±1,3	1,1±0,1

3. táblázat Elemkoncentrációk (ng/m³) és szórásuk (±SD) aeroszol (TSP) mintákban a Rocca Pietore-i templom beltéri és kültéri levegőjében (2003. január).

¹ – hagyományos fűtési rendszer üzemelt kb. 1,5 órán keresztül; ² – fűtés kikapcsolva a teljes mintavételi ciklus alatt; ³ – mintavétel a hagyományos fűtési rendszer forró levegő befújó rácsa alatt (bal oldalkápolna).

Látható az is, hogy a fűtés nélkül és a fűtéssel meghatározott beltéri Ca koncentrációk nem különböznek egymástól jelentősen. Ezért feltételezhető, hogy a forró levegő befújása a fűtés

működése során a vakolat sérülését, például felületének porlását okozza. Ezzel a Ca-tartalmú részecskék, viszonylag homogén módon, szuszpendálódnak az épület légterében. Mint az ismert, a forró levegő befújáson alapuló fűtés viszonylag nagy hőmérsékletet állít elő és nagy hőt oszlat el a templom teljes légterében aszimmetrikus módon, továbbá elősegíti a beltéri nedvesség gyors változását (Camuffo *et al.*, 1999a). Ezen feltételek miatt a falvakolat kopása állandó folyamatnak tekinthető, annak ellenére, hogy a templom fűtése alkalmankénti, azaz döntően a szertartásokra korlátozódik. Az elpárolgott nedvesség kondenzálódva a hideg falfelületeken elősegítheti a vakolat összetevőinek (pl. Ca²⁺) kioldódását, amely a nedvesség elpárolgása után szintén szuszpendálódhat a beltéri levegőben a felerősödött légmozgás (pl. fűtőrendszer bekapcsolt állapota) által.

A K és Zn koncentrációja a fűtés üzemelése mellett gyűjtött beltéri aeroszol-mintákban szignifikánsan meghaladja azokat az értékeket, amelyek a fűtés kikapcsolt állapota mellett mérhetők. Megjegyzendő az is, hogy a K-tartalmú anyagok jelenlétére a templom belsejében a falu környező házaiban fűtés céljából végzett fatüzelés emissziójának is tulajdonítható: az égéstermékek (gázok és aeroszolok) beszivároghatnak az épület belsejébe, pl. a hagyományos fűtési rendszeren keresztül. A megemelkedett aeroszolbeli Zn eredhet a fűtési rendszer hőátadó/levegő-keringtető csöveinek kopásából, melynek anyaga horganyzott lemez. Az Al, Si és Fe aeroszolbeli koncentrációjának változása és a fűtési rendszer bekapcsolt állapota között összefüggést nem találtam. Az viszont feltételezhető, hogy ezek az elemek a talaj porlásából származnak, amely főképpen alumínium-szilikát összetételű. A beltéri levegő kényszerkonvekciós áramlása a fűtés következtében a lerakódott talajporlásból származó aeroszol épületbeli felkeveredését okozza. Tehát a forró levegő befújásos fűtés hozzájárul a falvakolat erőteljesebb kopásához, valamint újraszuszpendálja a látogatók és az épület természetes szellőzése által behordott port a beltéri levegőben.

A falusi környezetben a kén többnyire a biomassza égetésből (pl. fatüzelés) származik, amelyet háztartási tevékenységekhez és fűtéshez alkalmaznak. További kén emissziós forrás lehet a helyi közlekedés, a dízelüzemű gépjárművek emissziója által, továbbá a templom fűtési rendszeréből esetlegesen visszakeveredett égéstermékből. Az épület fűtése nélkül gyűjtött aeroszol minták valamivel kisebb mennyiségű ként tartalmaztak, mint azon minták, amelyeket a fűtési rendszer bekapcsolt állapota mellett kimutattam. Ezek mindegyike kisebb, vagy hasonló koncentrációjú volt, mint a kültéri mintákban talált kén. Tehát a kéntartalmú aeroszol forrása inkább kültéri, a K-hoz hasonlóan.

Minta ID/ (fűtés	Al	Si	S	Cl	К	Са	Fe	Zn	Pb
állapota)									
Kültéri-1	9±7	20±7	140±40	110±30	120±4	130±5	26±1	9±1	2,0±0,3
Kültéri-2	n.d.	70±19	89±24	450±116	70±20	730±20	39±1	4±1	0,7±0,3
Kültéri-3	9±9	80±22	130±30	390±100	110±5	890±30	57±2	8±1	2,0±0,4
Oltár (be ¹)	70±30	200±50	110±30	180±50	170±80	870±30	94±3	14±1	4,0±1,0
Oltár (be ¹)	100±30	260±70	79±23	320±80	160±30	1400±40	107±3	12±1	2,4±0,5
Oltár (ki ²)	16±7	22±6	84±23	14±5	100±3	100±3	11±1	6±1	1,6±0,2
Karzat (be ¹)	41±13	84±22	76±21	74±20	100±4	360±10	43±2	7±1	1,7±0,2
Karzat (ki ²)	15±8	24±7	84±24	22±8	130±4	105±4	13±1	9±1	0,9±0,3

4. táblázat	Elemkoncentrációk (ng/m ³) és szórásuk (±SD) aeroszol (TSP) mintákban a Rocca Pietore	۰i
	templom beltéri és kültéri levegőjében (2004. január).	

Jelölések: ¹ – elektromos betáplálású pad-szőnyeg fűtési rendszer üzemelt kb. 3 órán keresztül; ² – fűtés kikapcsolva a teljes mintavételi ciklus alatt; n.d. – nem detektálható.

A templomban üzembe helyezett, új fejlesztésű, elektromosan fűtött padokból és szőnyegekből álló fűtési rendszernél több tendenciát figyeltem meg a beltéri aeroszolra vonatkozóan (4. táblázat). A Ca, Cl, Fe, Si, Al és Ti koncentrációja a beltérben a fűtés bekapcsolt állapota mellett gyűjtött aeroszol mintákban lényegesen nagyobb, mint azokban a mintákban, amelyeket a fűtés kikapcsolt állapotában gyűjtöttem. Ezen elemek nagyobbrészt földkéreg/talaj eredetűek, azaz a forrásuk kültéri. Ebből az látszik, hogy az új fűtési rendszer – bekapcsolása után – újraszuszpendálja

az aeroszolt. Ezt közvetve megerősíti az a megfigyelés, hogy az említett elemek koncentrációja a karzaton, azaz 4,8 m-rel a padlószint felett gyűjtött mintákban, a fűtési rendszer bekapcsolt állapotában lényegesen kisebb, mint a padokhoz közeli mérési pontokon. Mivel a karzat viszonylag magasan van a fűtött padoktól és szőnyegektől, ezért jóval kisebb mennyiségű újraszuszpendált aeroszol részecske érheti el azt. A talajpor a templomi látogatók ruházatáról a fűtőelemek közelébe jut, majd a meleg levegő felemelkedésével újraszuszpendálódik az épület alsó részein. Az oltár mellett elhelyezett elektromosan fűtött szőnyegek ugyanilyen szerepet játszanak a por/aeroszol részecskék újraszuszpendálásában. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy a fenti elemek koncentrációja (kivéve a Cl-t) nagyobb, mint azokban a mintákban, amelyeket a hagyományos, forró levegő fűtési rendszer bekapcsolása mellett gyűjtöttem. Azonban szinte minden elem aeroszolbeli koncentrációja jelentős csökkenést mutat, miután az új fűtési rendszert kikapcsoljuk. Mivel az elektromos padfűtést általában 30 perccel a templomi szertartások előtt kapcsolják be és kevesebb, mint 1 órát üzemel egy liturgia alatt, egyértelmű, hogy ez a fűtési rendszer csak rövid időtartamra idézi elő a részecskék újraszuszpendálását. Fontos megemlíteni azt is, hogy a mintavételi kampányt röviddel az elektromos fűtési rendszer telepítése után végeztem. Ez alatt a nyílászárók rendszerese nyitogatása, és a szerelési munkák miatt keletkezhetett nagyobb aeroszol koncentrációt az épületben. A továbbiakban tehát arra lehet számítani, hogy a fentiekben megfigyelt elemkoncentráció idővel csökken, amit az épület rendszeres szellőztetése elősegít.

A karzaton gyűjtött aeroszol minták K és Zn koncentrációja az új elektromos rendszerű pad fűtés bekapcsolt és kikapcsolt állapota mellett nem különböztek jelentősen. A levegőben szuszpendált kén koncentráció változása és a fűtési rendszer be- vagy kikapcsolt üzemállapota között sem figyelhető meg pontos összefüggés. Az elektromos pad fűtési rendszer bekapcsolt állapota nem növelte meg az aeroszolbeli kén mennyiségét a beltéri levegőben, amely hasonló, vagy kisebb volt, mint a kültéri aeroszolban. Ez a megfigyelés is azt jelzi, hogy ezen elemek hozzájárulása az aeroszol koncentrációhoz a forró levegő befújásos fűtési rendszer működtetésével hozható kapcsolatba.

4.1.4. Beltéri aeroszol összetétel a lengyel templomokban

A fentiektől eltérő aeroszol koncentráció trendet figyeltem meg a salowai hegyi templomban a szezonálisan működtetett (IR sugárzó) elektromos fűtőtestek használatánál. Ebben a templomban az összes mért elem PM-beli koncentrációja, a Ca kivételével, lényegesen nagyobb a Rocca Pietore-i mintákban mérteknél, függetlenül a fent említett két fűtési rendszer működtetésétől. Ennek egyik lehetséges oka, hogy a két templomban eltérő a liturgiák rendje. A Rocca Pietore-i templom hetente csak 3-4 alkalommal van nyitva ilyen célokra (mindegyik közel 1 órás szertartás), és a templomlátogatók száma is csekély (kb. 20-30 ember). Ezzel szemben, a salowai templomban naponta több alkalommal tartanak istentiszteletet, ahol lényegesen több látogató van jelen, főleg a hétvégéken, amikor a templomi folyosók és az előtér is megtelik emberekkel. Ezért az utóbbi épületnél a bevitt finompor/aeroszol szennyezés lényegesen nagyobb, mint a Rocca Pietore-i templom esetében. Azonban a fűtési rendszer bekapcsolt állapota mellett gyűjtött aeroszolmintákból meghatározott elemek koncentrációja nem haladja meg azon mintákból meghatározott értékeket, amelyeket a fűtés alkalmazása nélkül gyűjtöttem. Ebből következik, hogy az alkalmazott IR fűtési rendszer nem befolyásolja döntően az aeroszol részecskék képződését és újraszuszpendálását az épület beltéri levegőjében. Továbbá, egy másik szempontot is figyelembe kell venni, mégpedig azt, hogy a Rocca Pietore-i templom mészkőből épült és vakolt, ami a beltér jó légszigetelését biztosítja a kültéri levegőtől. Ezzel ellentétben a salowai templom fából készült, amely légszigetelése hézagos. Továbbá, a salowai templom egyik ajtaja általában nyitott a nap folyamán, amikor a látogatók az épület előtti tornácra lépve imádkozhatnak a szertartásokon kívül is. A templomi tornác és a főhajó közötti ajtó ilyen esetekben csak egy ráccsal van elzárva a kültértől.

A lengyel templomokban a TSP koncentrációja 19-43 μg/m³ között váltakozott (5. táblázat). EDXRF módszerrel 12 elemet sikerült detektálni, de csak hét elem (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe) volt jól kimutatható mennyiségben jelen, amelyek a TSP 7,5-19%-át teszik ki. A többi aeroszol komponens döntően C, O és N összetételű lehet, amelyek nem detektálhatók EDXRF-val. Mindkét templomban a kén jelenléte meghatározó, amely jóval nagyobb TSP-beli hozzájárulást mutat összevetésben a többi elemmel. Az Al, Si és Fe relatív hozzájárulása a salowai templomban lényegesen nagyobb, amely utal a talajeredetű PM-ra. Ezek koncentrációja nagyobb a földszinten, összevetésben a karzati értékkel. A krakkói templomban kis mennyiségű talajeredetű PM található, míg a Cl hozzájárulása jóval nagyobb, mint a salowaiban. A városban télen nagy mennyiségű NaCl-t használnak az utak jégtelenítésére, amely az épületbe kerülhet természetes úton (pl. mint szuszpendált PM), vagy a látogatók ruházatán.

Mintavétel templom	Mintavételi pont	Fűtés	TSP (μg/m³)	Elemek TSP-beli hozzájárulása (%)						%)	
·				Al	Si	S	Cl	К	Ca	Fe	Teljes
Salowa	földszint	be	19	1,3	3,1	8,6	0,3	1,5	2,3	1,5	18,6
		ki	37	1,5	4,0	4,1	0,6	1,3	2,0	1,4	14,9
	karzat	be	34	0,4	0,9	5,9	0,1	0,8	0,5	0,6	9,2
		ki	42	0,6	1,2	4,8	0,7	1,1	0,6	0,7	9,7
Krakkó	földszint	be	38	0,1	0,3	3,6	0,7	1,0	0,4	0,3	6,4
		ki	40	0,1	0,3	3,6	1,2	1,7	0,3	0,7	7,9
	karzat	be	31	0,1	0,3	4,1	1,0	1,2	0,5	0,3	7,5
		ki	43	0,1	0,3	3,8	2,3	1,8	0,3	0,7	9,3

5. táblázat Aeroszol (TSP) koncentráció és elemi összetétel/hozzájárulás a salowai és a krakkói templomokban különböző fűtési feltételek mellett (RSD<5,2%).

Általában nem tapasztaltam jellegzetes és szisztematikus különbséget a relatív elemtartalmak között a fűtés mellett és fűtés nélkül gyűjtött aeroszol mintákban. Kivételt képezett a salowai templomban tapasztalt nagyobb kén-hozzájárulás olyan napokon, amikor az épület fűtését használták, összevetésben azokkal a napokkal, amikor nem használtak fűtést. Megjegyzendő azonban, hogy a TSP abszolút értéke sokkal kisebbnek bizonyult a fűtés üzemelése alatti napokon. Az egyedi aeroszol részecske analízis eredményei azt bizonyították, hogy a kén döntően ammónium-szulfát formájában van jelen a beltéri levegőben. Ha feltételezzük, hogy az ammónium-szulfát koncentrációja közel azonos a környezeti levegőben a mintavételi napokon, akkor közel azonos mennyiségű szulfátot mintavételeztünk mindkét (fűtés melletti, illetve fűtés nélküli) esetben. Kisebb TSP koncentrációval számolva ez nagyobb szulfát járulékot jelent. Megjegyzem, hogy ez a hatás, az ammónium-szulfát gyors, fűtés általi elpárolgása, kockázati tényezőt jelent a templomi berendezési tárgyakra, mivel kondenzálódhat/kiülepedhet a kiállított műalkotásokon és a falakon/tapétázaton is.

4.1.5. Egyedi aeroszol részecske összetétel

A Rocca Pietore-i templomban a karzat közelében, Berner típusú kaszkád-impaktorral gyűjtött finom aeroszol frakciót alkotó egyedi aeroszol részecske összetétel és relatív előfordulás adatokat fűtéssel és fűtés nélkül a 6. táblázatban foglaltam össze. Látható, hogy a finom részecskék típusai eltérőek a salowai templomban nyertekhez képest. A Rocca-i hagyományos, forró levegő befújásos fűtési rendszer által kifejtett hatást jól nyomon lehet követni a négy legfontosabb finomrészecske csoport aeroszol-összetételhez való hozzájárulásának változásából:

- (i) Szerves vegyületekből álló részecskék (továbbiakban: "tiszta" szerves részecskék);
- (ii) Talajpor szemcsék (beleértve az Al-ban és a Fe-ban gazdag részecskéket);
- (iii) Alumínium-szilikátok agglomerátumot képezve a szerves anyaggal;
- (iv) Kalciumban gazdag részecskék.

Utóbbi fűtési rendszer működésekor megfigyelhető a talajeredetű PM nagymértékű hozzájárulása, továbbá, a Ca-ban gazdag részecskék lényegesen nagyobb aránya, összevetésben a fűtés kikapcsolt állapotával. Ezek alapján kikövetkeztethető, hogy a forró levegő viszonylag gyors keringése a beltéri levegőben újraszuszpendálja a templomi látogatók által behordott talajpor szemcséket, valamint a Ca-ban gazdag részecskéket. Ugyanakkor az is megmutatható, hogy az ilyen típusú fűtési rendszerek a falvakolat kopását idézhetik elő, amely így egy külön beltéri forrása a Ca-tartalmú aeroszolnak.

Mivel az ilyen típusú fűtési rendszerek dízelolaj tüzeléssel működnek, ezért a fenti szervetlen légszennyezők mellett szerves részecskéket is kibocsátanak. Ezek a szerves finom aeroszol részecskék lényegesen hosszabb tartózkodási idejűek a beltéri levegőben, mint a többnyire a durvább aeroszol frakcióban jelenlevő talajeredetű, vagy a Ca-ban gazdag részecskék. Tisztán szerves aeroszol részecskéket nagy arányban (53%) a fűtés kikapcsolt állapotában figyeltem meg, ami azzal magyarázható, hogy a viszonylag nehezebb, talajeredetű aeroszol szemcsék kiülepednek a padlóra és a műtárgyakra, így kevésbé járulnak hozzá a beltéri levegőben szuszpendált anyaghoz.

				, ,				
Aeroszol részecske típus	Forró levegő befújásos fűtés		Elektro fűtött	omosan padok	Infravörös sugárzós fűtés			
	ki	be	ki	be	ki	be		
Szerves	53	29	27	28	38	10		
Alumínium-szilikát	3	21	18	8,8	12	6,4		
Ca-ban gazdag	8,6	21	24	16	4,7	2,8		
Szerves+alumínium-szilikát	18	20	16	35	2,3	2,6		
Fe-ban gazdag	6,4	2,7	0,3	2,4	0,8	0,2		
NaNO ₃ /Na ₂ CO ₃	7,1	6,1	9,4	9,1	4	2,6		
(NH ₄) ₂ SO ₄ /NH ₄ HSO ₄	3,8	1,4	5,0	0,9	39	75		

6. táblázat	Finom aeroszol frakció százalékos egyedi részecske összetétele hegyi
templomokba	an (salowai IR-fűtéssel és Rocca Pietore-i két. eltérő fűtési rendszerrel)

Rövidítések: ki – kikapcsolt fűtés; be – bekapcsolt fűtés.

Természetesen az újabb fejlesztésű Rocca Pietore-i fűtési rendszer (elektromosan fűtött padok és szőnyegek) nem tekinthető a szerves részecskék forrásának. Az ilyen részecskék hozzájárulása a beltéri aeroszolhoz ettől a fűtési rendszertől független. Azonban az elektromos fűtési rendszer működése során a gyűjtött mintákban talált szerves aeroszol mennyisége úgy tűnik, hogy ugyanakkora, mint a forró levegő befújásos fűtésnél. Különbség csak abban mutatkozik, hogy a szerves anyag egy része agglomerátumot képez a talajeredetű részecskékkel. Ilyen típusú, összetett részecskék levegőben szuszpendálódnak, amikor az elektromos pad-szőnyeg fűtést bekapcsoljuk. Látható tehát, hogy ez a fűtési rendszer elősegíti az ilyen típusú részecskék újraszuszpendálását, valamint agglomerátumok képződését. Bár az elektromos pad fűtési rendszer a meleg levegőt és a nedvességet helyben, a padok környezetében tartják, azaz nem hoz létre jelentős hőmérsékletgradienst és beltéri nedvesség fluktuációt (ld. 4.1.2.2. alfejezet), a Ca-ban gazdag részecskék relatív hozzájárulása még mindig nagy. Feltehető, hogy a falvakolat kopása nem áll meg az új típusú fűtés alkalmazásával, azaz továbbra is állagromlást – bár kisebb mértékűt – mutat az idővel. Ugyanakkor, az EDXRF kísérletek szerint (4.1.3. alfejezet), a 2004. januári mintavételi kampányban a kültéri Ca koncentráció többszöröse volt a 2003. januári kampányban mértnek. Feltételezhető tehát, hogy Caban gazdag PM egy része a templomi látogatók ruházatán kerül be az épületben, amelyeket azután az elektromos pad-fűtőtest rendszer újraszuszpendál a beltéri levegőben. Megjegyzendő, hogy a Ca egy része származhat a környező hegyek Ca-ban gazdag (dolomit) kőzeteiből is.

A salowai templomban gyűjtött minták merőben más típusú részecskékre mutatnak megnövekedett relatív előfordulást, összevetésben az előzőekben vizsgált templommal (6. táblázat). Ezen egyedi aeroszol részecskék főbb csoportjait alkotják a tiszta szerves, az (NH₄)₂SO₄, és/vagy NH₄HSO₄ részecskék. Ilyen típusú részecskék jelentős koncentrációját figyeltem meg az épület körüli kültéri levegőben is. A beltéri levegőbeli megnövekedett részecske előfordulást a beltéri és a kültéri környezet közötti intenzív légcsere idézi elő. Az IR fűtési rendszer bekapcsolása konvektív és erősebb diffúzív légmozgást indít el, amely az ilyen részecskéket felfelé, a templom felső részeire szállítja. Az (NH₄)₂SO₄ részecskék könnyű aeroszolok, de beltéri szállításuk/újraszuszpendálódásuk csak a fűtés bekapcsolt állapotában következik be. Amint az ismert a szakirodalomból (Brimblecombe, 1990), az (NH₄)₂SO₄ részecskék a lakkfestményeken kirakódást ("virágzást") okoznak, amely hatást elősegíti a növekvő beltéri nedvesség. Ezek a másodlagos aeroszol részecskék feltehetően a környező kültéri

levegőben képződnek az NH₃ és a H₂SO₄ reakciójából, ahol az előbbi vegyület a környező területeken végzett mezőgazdasági tevékenység (pl. állattartás) emissziójából, míg az utóbbi az antropogén SO₂ prekurzor gázból képződik. A keletkező finom aeroszol könnyen bekeveredik az épület beltéri levegőjébe az intenzív légcsere miatt. A jelen EPMA kísérletek megerősítik ezt a feltételezést, vagyis az utóbbi vegyületek jelenlétét – főleg finom aeroszolok formájában – a kültéri és a beltéri levegőben egyaránt. Ez feltétlenül kockázati tényezőt jelent a műalkotások állagára, mivel a finom aeroszolok könnyebben alakulhatnak át a templomi mikroklíma gyors megváltozásának hatására, mint a durva aeroszolok. Utóbbiak ülepedési sebessége is gyorsabb, tehát a beltéri levegőből rövidebb idő alatt kiülepednek (ld. fent), mint a finom aeroszolok.

Megfigyelhető az is, hogy az IR sugárzós fűtési rendszer nem szuszpendálja újra a nehezebb, talajeredetű részecskéket. Ahogy említem a fentiekben, a salowai templomot sokan és intenzíven látogatják. Ezért lehetséges, hogy a látogatók nagy mennyiségű talajeredetű PM-ot hordanak be a ruházatukon a beltérbe. Azonban még ezt a "legrosszabb" esetet feltételezve, megállapítható, hogy a talajpor részecskék nem járulnak hozzá jelentős mértékben az épület beltéri aeroszol összetételéhez.

Részecske típus	Forró levegő befújásos fűtés		Elektro fűtött	mosan padok	Infravörös- sugárzós fűtés				
	ki	be	ki	be	ki	be			
Al ₂ O ₃	0	0,6	0,6	0	0,4	0			
Alumínium-szilikát	10	13	21	19	19	19			
Ca-ban gazdag	21	14	28	31	6,7	10			
Ca-ban gazdag+szerves	23	12	21	24	32	25			
Fe-ban gazdag	1,7	1,1	9,5	5,9	0,7	1,9			
Na-S-O-ben gazdag	2,2	5,0	1,9	3,6	1,4	26			
NaCl	0	0,7	5,6	1,8	0,2	0			
Szerves	40	26	7,2	2	35	8			
SiO ₂ +szerves	1,5	25	2,6	2,2	2,9	4,9			
Talajpor+szerves	1,0	3,4	2,7	11	1,9	5,2			

7. táblázat	Durva aeroszol frakció százalékos egyedi részecske összetétele hegyi
templomokb	an (salowai IR-fűtéssel és Rocca Pietore-i két, eltérő fűtési rendszerrel)

Rövidítések: ki – kikapcsolt fűtés; be – bekapcsolt fűtés.

A durva PM-frakció összetételét a vizsgált hegyi templomokban, különböző fűtési körülmények között, a 7. táblázat tartalmazza. Ha összehasonlítjuk a Rocca Pietore-i templomban alkalmazott két fűtési rendszer hatását, azt látjuk, hogy a hagyományos, forró levegő befújásos fűtési rendszer üzemelése alatt gyűjtött mintákban nagyobb mennyiségű tiszta szerves részecske (max. 40%) található, mint azon mintákban, amelyeket az elektromos pad fűtési rendszer működése alatt mintavételeztem. Az ilyen típusú aeroszolok aránya a beltéri levegőben az elektromosan fűtött padok telepítés után, azaz a 2004. januári kampány során gyűjtött mintákban elhanyagolhatóan kicsi. Tehát amint az feltételezhető volt, a forró levegő befújásos fűtési rendszer forrása a szerves aeroszoloknak. A nehezebb aeroszol részecskék (pl. alumínium-szilikátok, SiO2) újraszuszpendálásának hatásfoka is jelentősen nagyobb a forró levegő befújáson alapuló fűtési rendszerrel, mint az elektromosan fűtött padok esetében. Az EDXRF eredmények is azt támasztják alá, hogy az elektromos pad fűtési rendszer újraszuszpendálja a látogatók által kívülről az épületbe hordott finom PM szennyezést. Azonban az EPMA eredmények azt mutatják, hogy ez a fűtési rendszer csak a finom részecskéket szuszpendálja újra a beltéri levegőben. A durva frakció összetételét tekintve a relatív előfordulási arány a fűtéssel és fűtés nélkül gyűjtött mintákra igen hasonló a talajeredetű aeroszol, a Ca-ban gazdag részecskék, valamint a Ca-ban gazdag részecskékkel agglomerátumot képező szerves anyagok tekintetében.

Az EPMA kísérletek során (is) bizonyosságot nyert, hogy a forró levegő befújásos fűtési rendszer a vakolat kopását okozza, amit jelez a Ca-tartalmú részecskék nagy aránya a beltéri

aeroszolban. Ezzel szemben, az aeroszol finomfrakcióban a Ca-ban gazdag részecskék aránya akkor volt nagyobb, amikor a fűtési rendszer ki volt kapcsolva. Ez annak köszönhető, hogy a fűtési rendszer bekapcsolt állapotában gyűjtött aeroszol mintákban a SiO₂ részecskék nagy száma, ezért jelentős hozzájárulása (≈20%) figyelhető meg. Ugyanakkor, az elektromos pad fűtési rendszer működésekor tapasztalt nagyszámú Ca-tartalmú részecske azt mutatja, hogy a falak kopása továbbra is fennáll.

A salowai templomban fűtés nélkül gyűjtött durva aeroszol frakciót alkotó három fő csoport: (i) tiszta szerves anyag, (ii) talajpor, és (iii) Ca-ban dús szemcsék agglomerálódva a szerves anyaggal. Ezek mindegyike megtalálható a templom kültéri levegőjében is. Amint az érzékelhető a finom PM frakcióra, az elektromos IR fűtőtestek bekapcsolása a beltéri levegő némi turbulenciáját okozza, aminek eredményeképpen néhány könnyű aeroszol részecske (pl. Na-S-O) az épület felső szintjére szállítódik. Ezt a megfigyelést megerősíti a kénben gazdag aeroszolok (pl. (NH₄)₂SO₄) jelenléte a karzaton mintavételezett finom aeroszol frakcióban. Az is megfigyelhető, hogy az IR fűtőtestek működtetése csak az igen könnyű aeroszol részecskék újraszuszpendálását segíti elő.

4.2. Légköri finom aeroszol tanulmány Flandriában

4.2.1. Klíma és meteorológiai adatok

A flandriai időjárás óceáni jellegű, amely enyhe téllel és nyárral, valamint általában sok csapadékkal jellemezhető. Ennek megfelelő időjárási adatokat figyeltem meg a mintavételi időszak alatt is (A1. táblázat). A 2001-2003-as mintavételi periódus során a napi átlagos levegő hőmérséklet és légnyomás rendre 3,2-17 °C és 1010-1024 hPa tartományokba váltakozott. A levegő relatív páratartalma általában igen magas volt, napi átlaga 60-84% között változott a mintavételi kampányok során. Az uralkodó széljárás délnyugati volt, azaz a légtömegek döntően az Atlanti-óceán/La Manche csatorna irányából érkeztek. Az első mintavételi kampány alatt döntően a tengeri légáramlatok domináltak, míg a második kampány során inkább kontinens felőli/tengeri (keveredett) légtömegek hatása érvényesült az egyes mintavételi helyeken (A1. ábra). A napi átlagos szélsebesség, 30 m-es magasságban mérve, 3,3-5,5 m/s között váltakozott, ami kis légköri stabilitásnak felel meg. Az első kampány során, a tengeri légáramlatok dominanciájának köszönhetően, nagy mennyiségű csapadék (átlagosan 2,26 mm/nap, 284 napra) volt megfigyelhető, míg a második kampány alatt, a kevert légtömegek kialakulása és dominanciája miatt, már valamivel lecsökkent mennyiséget (átlagosan 2,05 mm/nap, 285 napra).

4.2.2. PM_{2.5} és PM₁₀ tömegkoncentráció mérési módszereinek összehasonlítása

4.2.2.1. Optikai és gravimetriás módszerek

Az optikai Dustscan-nel kapott PM_{2.5} koncentráció görbéinek időbeli változása nagyon hasonló, mint a Partisol-mintavétellel és gravimetriás méréssel kapott görbéké (ld. például a városi/ipari mintavételi hely esetében a 27. ábrán), bár az jól látható, hogy az előbbiek abszolút értékei jóval nagyobbak. Mivel a koncentráció-eltérés mértéke inkább véletlenszerűen változott, nem volt lehetőség egy pontos korrekciós faktor megadására. A Dustscan-t hasonlóan más, optikai elvű aeroszoltömeg meghatározási módszerekhez, ún. "standard aeroszolok" ellenében kalibrálják. Azonban a légköri aeroszolok morfológiája és összetétele változik időben és hely szerint is, amivel az elvégzett "előkalibráció" pontatlanná válhat adott aeroszol típusra. Ez a mérési eredmények nagy szisztematikus eltérését okozhatja az optikai módszerekkel nyert adatok esetében. Megjegyzem, jóval pontosabb, lézeroptikai részecskeszámlálás elvén működő, aeroszol-monitorozási módszereket is leír a szakirodalom (Czitrovszky és Jani, 1993). Ezek továbbfejlesztett változatával akár a 0,1-10 μm mérettartományban nyílik lehetőség a mintavételezett légköri aeroszol számának és eloszlásának megadása, kb. 10%-os hibával (Szymanski *et al.*, 2002). A flandriai kampányok során ilyen típusú optikai mérőrendszerekhez nem volt hozzáférési lehetőségem. Ezért a Partisollal, gravimetriával és a TEOM-mal nyert mérések eredményeit használtam fel a további PM_{2.5} vizsgálatokhoz.

Az ESM berendezésekkel nyert PM_{10} koncentrációk igen jó egyezést mutatnak a Dekatiimpaktorral és gravimetriásan kapott PM_{10} értékekkel, és a megfelelő Partisol-gravimetriás mérésekkel is (27. ábra). A fentieknek megfelelően a $PM_{2.5}$ és PM_{10} koncentrációk között erős korreláció figyelhető meg. A $PM_{2.5}$ hozzájárulása a PM_{10} tömeghez a legnagyobb a városi mintavételi helyen, ahol ez az érték átlagosan 71%, míg a maximuma eléri a 92%-ot, amely megfigyelés megfelel annak, hogy a részecskék döntő hányada a finom és az ultrafinom tartományban található.



27. ábra Optikai (Dustscan), gravimetriás (Partisol, ESM) és TEOM módszerekkel nyert átlagos napi PM_{2.5} és PM₁₀ koncentrációk a belvárosi állomáson (Borgerhout) a téli-tavaszi kampány alatt.

4.2.2.2. Gravimetriás és TEOM elvű aeroszol tömeg meghatározások

Látható, hogy a gravimetriásan meghatározott PM2.5 koncentrációk lényegesen nagyobbak, mint a standard TEOM-mal nyert eredmények (27. ábra). Ez az eltérés a TEOM hőmérsékletkondicionált mérőrendszerének köszönhető, amely az alkalmazott termikus előkezeléssel a minta volatilis alkotóinak, – pl. ammónium-nitrát (NH₄NO₃) (Charron et al., 2004), félig-illékony szerves vegyületek (SVOC) (Vecchi et al., 2009), és higroszkóposságuk miatt az aeroszolokhoz tapadt levegőbeli nedvesség egy részének, – elpárolgás általi veszteségét okozza, akár 25-30 °C-on. Ezt a teóriát igazoltam az egyik külvárosi mintavételi ponton (Mechelen) a második mintavételi kampány alatt két standard TEOM berendezéssel egyidejűleg végzett kísérletekkel, rendre 40 °C-os és 50 °C-os előkondicionálási hőmérsékletet alkalmazva a mintavételezett levegőre (8. táblázat). A referencia PM_{2.5} mérésekhez 20 °C-os mintavételi hőmérsékleten működő Partisol mintavevőt használtam. Az NH4NO3 párolgási veszteségének a korrekciójára nem alkalmaztam külön matematikai eljárást, amit általában javasolnak a normál TEOM berendezések alkalmazásánál (Charron et al., 2004). Fontos azonban megjegyezni, hogy az NH₄NO₃ általában jelen volt a PM₂.₅-ben mind a hat mintavételi helyen, ahogy az látható a párhuzamosan gyűjtött PM minták IC-s elemzésének eredményeiből (ld. 4.2.6. alfejezet). Amint az várható volt, az előkondicionáló/mintavételi hőmérséklet emelése minden esetben maga után vonta az átlagos napi PM_{2.5}-re mért érték csökkenését (8. táblázat, 28. ábra).

8. táblázat PM_{2.5} normál TEOM (50 °C és 40 °C) mérésekből nyert napi minimum, maximum, átlagos értékei (μ g/m³) és fluktuációjuk (±SD) a hat flandriai mintavételi helyen.

Mintavételi hely jellege (rövidítése)	1. kampány			2. kampány			
	Min.	Max.	Átlag±SD	Min.	Max.	Átlag±SD	
Ipari (P)	8.2	31	17±6	8.3	32	16±6	
Belvárosi (B)	6.2	35	20±8	12.0	47	28±11	
Városi/ipari (Z)	6.2	53	21±11	5.7	30	16±7	
Külvárosi (H)	6.8	34	13±6	6.8	31	15±6	
Mezőgazdasági (W)	6.5	45	20±10	6.5	27	13±5	
Külvárosi (M)	7.4	27	14±5	9.9	45	21±9	
Külvárosi (M)	8.0	27	13±4	8.0 ^ª	51 ^ª	22 ± 10^{a}	

^a párhuzamos mintavétellel második TEOM egységből kisebb előkezelési hőmérsékleten (40 °C-on) nyert adatok.



28. ábra Partisol mintavétellel és gravimetriásan, valamint különböző hőmérsékletű előkondicionálást alkalmazó normál TEOM és TEOM-FDMS módszerekkel nyert PM_{2.5} koncentrációk a belvárosi mintavételi állomáson (Borgerhout).

Összevetve a normál TEOM és a TEOM-FDMS berendezésekkel nyert eredményeket, jól kiugró eltérés látható a két PM_{2.5} mérési sorozat között (28. ábra). Másrészről azonban a TEOM-FDMS-sel mért koncentráció értékek igen jól közelítik a Partisol mintavétellel (kiegészítve igen élesen vágó ún. WINS, illetve ciklon impaktorokkal) és gravimetriás elemzéssel kapott eredményeket. Tehát ezen utóbbi módszerek kétséget kizáróan a PM_{2.5} jóval pontosabb meghatározását teszik lehetővé, mint más, matematikai korrekciót igénylő normál TEOM-os módszerek. Megjegyzendő az is, hogy a TEOM-FDMS-sel nyert koncentrációkkal (4 °C-on és 30 °C-on nyert adatok különbsége) nyomon követhető az illékony komponensek által okozott párolgási veszteség mértéke is (28. ábra).

4.2.3. PM_{2.5} hely szerinti változása

Az európai uniós direktíva 2015. január 1-től előírja, hogy a légköri PM_{2.5} átlagos éves koncentrációja nem lehet nagyobb, mint 25 μg/m³ (European Directive, 2008). A hat flandriai mintavételi pontra a kampányok alatt megfigyelt átlagos napi PM_{2.5} koncentráció 11 µg/m³ és 45 µg/m³ között váltakozott (9. táblázat). A legnagyobb átlagos napi PM_{2.5} koncentrációt Borgerhout belvárosi mintavételi helyen kaptam az őszi-téli illetve a téli-tavaszi kampány alatt rendre 29 µg/m³-t és 45 μg/m³-t (9. táblázat). A legnagyobb napi PM_{2.5} koncentrációt (99,7 μg/m³) is itt figyeltem meg, mégpedig az utóbbi kampányban. Hasonlóan nagy, az EU-s direktívában foglalt limit értéket meghaladó koncentrációkat tapasztaltam az ipari/városi behatású mintavételi helyen (Zelzate: 26 μg/m³) télen, és meglepő módon a vidéki/mezőgazdasági (Wingene: 29 μg/m³) mintavételi helyen a tavaszi monitorozás alatt. További két mintavételi ponton, az ipari (Petrolumkaai) és külvárosi jellegű (Mechelen) helyeken nyert átlagos PM25 értékek közel esnek az EU-s határértékhez. A kapott PM25 koncentrációk összemérhető nagyságúak a belgiumi Gent városában 2004-2005 telén megfigyelttel (28,6 µg/m³) (Viana et al., 2007). Azonban az átlagos nyári PM_{2.5} koncentrációk feleakkorák, mint a téli értékek, pl. a mezőgazdasági és a külvárosi mintavételi helyeken. Ez a megfigyelés összhangben van a Gentben nyáron mért átlagos PM_{2.5} értékkel (12,4 μ g/m³) (Viana *et al.*, 2007). Megjegyzem, ha tekintetbe vesszük mindkét szezonbeli kampányból számított átlagokat, csak a városi mintavételi hely (29 μ g/m³) lépi túl az EU-által definiált határértéket (10. táblázat).

Mivel a hat flandriai mintavételi helyen végzett két-két kampány alatt összességében csak maximum három hónapon keresztül volt lehetőségem mintavételezni, ezért extrapolációs becslést alkalmaztam az egyes mintavételi helyekre vonatkozó éves átlag PM_{2.5} koncentráció kiszámításához. Az eljárásban a napi PM_{2.5} értékek átlagát (10. táblázat) vettem alapul, továbbá egy korrekciós faktort alkalmaztam, amelyet három további flandriai mintavételi hely teljes éves monitorozásából nyert átlag PM_{2.5} koncentrációinak arányosságát tekintetbe véve számítottam. Ez azon alapult, hogy a

mintavételezett napok számán belül mennyi a határértéket meghaladó napok száma, amelyet 365 napra extrapoláltam.

Hely jellege (név	Évszak	Átlagos napi	PM ₂₅ kon	centráció	Szervetlen ior	nos alkotók [*]
rövidítése – kampány száma)		csapadék (mm)	(µg/m³)		aránya a PM _{2.5} -ben (%)	
			Tartomány	Átlag±SD	Tartomány	Átlag±SD
Ipari (P-1)	ősz	3,0	7,9-59,5	20±11	20-54	34±8
Ipari (P-2)	tél	3,5	6,3-61,6	21±12	20-98	48±16
Belvárosi (B-1)	ősz-tél	2,7	0,2-62,7	29±15	19-53	35±9
Belvárosi (B-2)	tél-tavasz	0,9	13,8-99,7	45±22	9-64	38±13
Ipari/városi (Z-1)	tél	1,8	1,6-67,7	26±16	26-91	50±13
Ipari/városi (Z-2)	nyár-ősz	1,0	5,9-43,8	16±8	11-83	37±10
Külvárosi (H-1)	tél-tavasz	3,2	5,5-59,0	19±13	13-72	41±11
Külvárosi (H-2)	ősz	2,1	4,4-38,5	16±8	7-58	40±12
Külvárosi (M-1)	tavasz-nyár	2.1	7,1-21,3	12±7	7-54	18±10
Külvárosi (M-2)	ősz-tél	2,6	9,2-60,1	24±13	17-57	36±10
Vidéki/Mezőg. (W-1)	tavasz	1,3	7,0-63,9	28±16	19-59	36±11
Vidéki/Mezőg. (W-2)	nyár	2,2	5,2-23,2	11±4	6-81	49±13

9. táblázat Napi PM_{2.5} koncentrációk (módszer: Partisol+gravimetria) és az ionos alkotók aránya a PM_{2.5}-ben (%) a hat flandriai mintavételi helyen.

* - ionos alkotók PM-beli koncentrációját IC-s módszerrel határoztam meg (ld. lent 4.2.6.1. alfejezetben).

A PM_{2.5} átlagos éves koncentrációja 16 μ g/m³ volt 2002-ben a három referencia mintavételi helyen (Mechelen-Zuid, Mechelen-Nekkerspoel, Brüsszel-Zaventem), míg átlagos értéke valamivel nagyobb (21 μ g/m³) volt a kiugró éves PM_{2.5} értéket adó belvárosi mintavételi hellyel (Borgerhout) megegyező monitorozási időszakban. Ezek az eredmények jól egyeznek a belgiumi Menen városi mintavételi pontjára nyert átlagos éves PM_{2.5} koncentrációval (17 μ g/m³) (Ravindra *et al.*, 2008). A fenti megfigyelésekből feltételezhető tehát, hogy a belvárosi mintavételi ponton (Borgerhout) a két kampány során megfigyelt igen nagy (38 μ g/m³) átlagos napi PM_{2.5} koncentráció érték egy epizódikus szennyezés következménye. A fenti eredményeknek megfelelően nyilvánvaló, hogy csak a belvárosi mintavételi hely nem felel meg az európai uniós direktívában foglalt éves PM_{2.5} határértéknek.

Mintavételi hely jellege (rövidítése)	Mintavételi napok száma	PM _{2.5} átlag (μg/m³)					
	•	Partisol/gravimetria	Extrapolált éves				
Ipari (P)	89	21	23				
Belvárosi (B)	76	38	29				
Városi/ipari (Z)	91	22	21				
Külvárosi (H)	82	17	20				
Mezőgazdasági (W)	94	20	18				
Külvárosi (M)	71	19	19				

10. táblázat Átlagos napi PM_{2.5} koncentráció Partisollal mintavételezve és gravimetriásan meghatározva (két kampányból) és az extrapolált éves értékek.

4.2.4. Modellel számított PM_{2.5} és PM₁₀ koncentrációk

A BelEUROS programmal számított modell és az egyik külvárosi levegőmintavételi állomáson (Mechelen) mért (Partisollal mintavételezett és gravimetriásan meghatározott) PM₁₀ adatokat a 29. ábrán jelenítem meg. Amint az látható, igen jó egyezés mutatkozik a két adatsor között a viszonylag hosszú (135 napos) megfigyelési időszakra, 2002. január 1-e és május 15-e között. A nyert PM trendgörbéken számos kiugró PM₁₀ csúcsérték figyelhető meg. Ezeket és a kis PM értékeket is eléggé jól reprodukálható módon adja vissza a modell-közelítés. Látható, hogy a modell és a kísérleti PM₁₀

abszolút értékei is számos esetben jó egyezést mutatnak. Megfigyelhető azonban az is, hogy néhány esetben a BelEUROS program lényegesen eltérő, alul-, illetve felülbecslést ad az aktuális napi PM₁₀ koncentrációra. Erre az eltérésre számos magyarázat lehetséges. Ezek közé tartoznak például a modellben alkalmazott közelítő meteorológiai "mezők" és az egyes területek valós meteorológiai adatai közötti különbség, a helyi, flandriai emissziós adatokbeli bizonytalanság, különösen a primer részecskék emissziójának vonatkozásában, valamint a különböző légkörbeli diszperziós és kémiai átalakulási folyamatok nem megfelelően pontos reprezentációja a BelEUROS modellben. Megjegyzendő azonban, hogy a számítások során tapasztalt, átlagosan 20%-os eltérés a kísérleti és a modell adatok között már elfogadható pontosságúnak mondható légköri modellt jelent. Továbbá feltételezhető az, hogy a PM-ben váltakozó mennyiségben jelenlevő szerves aeroszol komponensek (pl. SOA) befolyásolhatják a PM_{2.5} adatok pontosságát. Ezen vegyületek légkörbeli reakcióit, így koncentrációit a BelEUROS program még nem közelíti kellő pontossággal.



29. ábra Átlagos napi PM₁₀ koncentráció BelEUROS modellel számított és kísérleti értékei a külvárosi mintavételi helyek egyikén (Mechelen, 2002. január 1. - május 15.).

Belgium teljes területét lefedő, éves (2003-ra) modellezett PM_{2.5} és PM₁₀ koncentráció értékek láthatók a 30. ábrán. A PM₁₀ modell adatokból (30a. ábra) látszik, hogy azok mind a vallóniai (dél-belgiumi), mind a flandriai régiók nyugati részében érik el csúcsértéküket. Nagy PM koncentráció figyelhető meg Flandria középső részén is. Ezzel ellentétben jóval kisebb PM₁₀ értékeket kaptam Kelet-Flandriára és Vallónia délkeleti részére. Az utóbbi terület nagyobb részét erdők és füves területek képezik, amelyek a nagyobb antropogén emissziós forrásoktól mentesek.



30. ábra Modellezett átlagos éves PM₁₀ (a) és PM_{2.5} (b) eloszlás Belgiumban 2003-ban.

Belgium területére, 2003-ra modellezett éves PM_{2.5} eloszlást a 30b. ábra tartalmazza. Amint az kitűnik, nagyobb koncentráció-különbségek tapasztalhatók az antropogén szempontból kényes, "forró pont"-nak minősülő területek között a PM_{2.5} esetében, mint a PM₁₀-nél. Nagyobb PM koncentrációkat számítottam közép-Flandriára (Brüsszelre, illetve környező területekre), és Vallónia nyugati részeire. Ezek az eredmények a nagyobb sűrűségű ipari emisszió jelenlétét mutatják az északi területeken. Érdekesség, hogy Nyugat-Flandria, – amelyre, mint fent látható, mind a modellből, mind a monitorozásból viszonylag nagy PM_{10} értékeket kaptam, – csak viszonylag kis $PM_{2.5}$ értékeket mutatott. Ennek feltételezett oka a nagy relatív elsődleges aeroszol emisszió a durva ($PM_{10-2.5}$) mérettartományban, amely az utóbbi területekre jellemző, igen jelentős mezőgazdasági aktívitásnak tulajdonítható. A legkisebb $PM_{2.5}$ értékeket, hasonlóan a PM_{10} eloszláshoz, Vallónia délkeleti régiójára (erdős, füves vidék) figyeltem meg.

4.2.5. Meteorológiai paraméterek hatása a PM_{2.5} és PM₁₀ koncentrációra

Az általános atmoszféra elmélet alapján várható, hogy megnövekedett szélsebesség, csapadékmennyiség, és/vagy páratartalom csökkentheti a légköri aeroszol-koncentrációt a levegő hígítása és/vagy kimosása által (Mészáros, 1997). Általában ennek megfelelően alakult a flandriai PM_{2.5} és a PM₁₀ koncentrációja is (A1. táblázat). Másrészről, a megemelkedett sugárzási intenzitásnak (R_i) és léghőmérsékletnek (T_{lev}) maga után kellene vonnia a légköri aeroszol-koncentráció növekedését új részecskék (másodlagos aeroszol) indirekt fotokémiai képződésén keresztül (Mészáros, 1973), valamint a szuszpendált részecskék összetapadása és növekedése által. Ezt a növekedést azonban csak néhány mintavételi helyen tapasztaltam, mint például a téli-tavaszi kampány alatt a belvárosi (Borgerhout), illetve a nyári kampány alatt a vidéki/mezőgazdasági (Wingene) mintavételi pontoknál. Ezzel ellentétben, a legtöbb mintavételi helyen és szezonban, a T_{lev} inkább antikorrelált a PM_{2.5} és PM₁₀ tömeggel. Ez feltételezhetően annak tulajdonítható, hogy a flandriai aeroszolok nagy százalékban tartalmaznak NH₄NO₃-ot (31. ábra), amely egy része a T_{lev} növekedésének hatására mindkét (finom és durva) részecskefrakcióból a gázfázisba párolog el.

4.2.6. Légköri gázszennyezők, PM_{2.5} összetétel és változásuk

4.2.6.1. Aeroszol ionos összetétel szezonális és hely szerinti változása

A vízoldható (ionos) szervetlen aeroszol alkotók általában jelentős hozzájárulást mutattak a PM_{2.5} tömeghez, amely átlagosan 34-50% között fluktuált a mintavételi helyeken (9. táblázat). Hasonló mértékű hozzájárulást figyeltek meg a belgiumi Gent városára nyáron és télen, pl. 38%-ot és 43%-ot (Viana *et al.*, 2007). Az egyik külvárosi mintavételi állomás (Mechelen) volt az egyetlen kivétel, jóval kisebb ionos aeroszol alkotó hozzájárulással (18%) a késő tavaszi/kora nyári kampány alatt. Ezen a mintavételi ponton az OC aeroszol jelentős hozzájárulását tapasztaltam (ld. 4.2.8. alfejezetet). Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy az ionos komponensek PM_{2.5}-beli hozzájárulása igen széles határok között (6-98%) váltakozik a hat Flandriai mintavételi helyen (9. táblázat).

Kationok. – A flandriai $PM_{2.5}$ -ben a Na^+ és az NH_4^+ bizonyult a két leggyakoribb kationnak. Átlagos napi koncentrációjuk rendre a 0,4-1,2 és 0,9-4,9 µg/m³ tartományba esett (31. ábra). Mindkét aeroszol alkotó közel egyenletes eloszlást mutatott szezonálisan és hely szerint is. A Na^+ és NH_4^+ légköri $PM_{2.5}$ koncentrációja a csúcsértékét télen érte el, rendre az ipari (Petroleumkaai) és a belvárosi (Borgerhout) mintavételi helyeken. Minimális értékeket regisztráltam a tavaszi/nyári kampányok során a többi mintavételi hely bármelyikén (pl. Mechelen, Zelzate, Wingene). A nagy Na^+ koncentráció a megnövekedett tengeri só aeroszol tengerfelőli légtömegek általi szállításának tulajdonítható, míg a nagy $PM_{2.5}$ -beli NH_4^+ tartalom az NH_4NO_3 nagyobb termikus stabilitásának köszönhető a hidegebb téli hónapok alatt, amely ellentétes trend a nyári mintavétel alatt tapasztaltakkal. Viana és mtsai (2007) hasonló eredményeket kaptak városi (Gent, Belgium) aeroszolok vizsgálatakor, sugallva az atlanti-óceáni légtömegek nagytávolságú aeroszol-szállító hatását, amelyek döntően határozzák meg a kontinens feletti aeroszol tengeri só tartalmát. A jelen tanulmány eredményei bizonyítják, hogy tengeri só aeroszol szállítás a flandriai légkörbe a hideg évszakban (télen) éri el a maximumát. Ez ellentétes megfigyelés a Dél-Európára vonatkozóval, ahol a tengeri só aeroszol maximuma nyáron tapasztalható (Viana *et al.*, 2007).

A K⁺ jóval kisebb mennyiségben fordult elő a PM_{2.5}-ben, mint az előző kationok. A K⁺ átlagos napi koncentrációja 0,24 μ g/m³, míg csúcsértékeit az ipari és a nagy/közepes forgalmú (belvárosi/ külvárosi) mintavételi helyeken kaptam, ami jelzi, hogy fő forrásai a szén/fatüzelés és/vagy az üzemanyag/ipari égetés. Számos tanulmány, mint a szén/fatüzelés indikátorát említik a K⁺-t (pl. Yuan

et al., 2006; Khalil és Rasmussen, 2003). A PM_{2.5} Ca²⁺ és Mg²⁺ tartalma viszonylag kicsi volt mindegyik mintavételi helyen: 0,01-0,05 μg/m³. Ez alól kivétel Zelzate és Hasselt a téli/kora tavaszi kampányban.



31. ábra Vízoldható aeroszolok ionos összetevőinek átlagos napi koncentrációja a PM_{2.5}-ben különböző évszakokban és mintavételi helyeken Flandriában.

Anionok. – Általánosságban, a SO₄²⁻ nagyobb átlagos napi koncentrációját figyeltem meg összevetésben a többi, IC-s módszerrel detektált anionnal. Kivételt képeztek a vidéki/mezőgazdasági (Wingene) és az külvárosi (Mechelen) mintavételi helyek a tavaszi kampány alatt kapott kisebb koncentrációkkal, rendre 0,79 µg/m³ és 0,43 µg/m³. Más tanulmányok maximum SO₄²⁻ koncentrációt általában tavasszal és nyáron tapasztaltak (Mészáros, 1974a; Day *et al.*, 1997; Lee és Kang, 2002; Manoli *et al.*, 2002; Rodríguez *et al.*, 2004; Ravindra *et al.*, 2008; Putaud *et al.*, 2004). Ez a trend azonban nem figyelhető meg Zelzate és Mechelen mintavételi állomásoknál, amelyek nagyobb SO₄²⁻ koncentrációt mutattak télen, mint nyáron. Mészáros (1974b) eredményei szerint a téli SO₄²⁻ képződése SO₂ prekurzor gázból számos mechanizmus szerint játszódhat le, pl. aeroszolok felületén, vagy légköri vízpára cseppekben bekövetkező abszorpción keresztül. A megnövekedett légköri SO₄²⁻ koncentrációt, mint az ipari méretű széntüzelés indikátorát gyakran használják Nyugat-Európában légszennyező markervegyületként (Cyrys *et al.*, 1995). Mivel ez az emissziós forrás jellemzően nem nagy Flandriában, ezért a megnövekedett koncentrációjú SO₄²⁻ azt jelzi, hogy az aeroszol inkább más iparterületekről származó szennyezés nagytávolságú szállításával érkezik a vizsgált területekre.

A NO₃⁻ átlagos napi koncentrációja hasonló, vagy nagyobb volt, mint a SO₄²⁻ é a hideg évszakban. A légköri NO₃⁻ és SO₄²⁻ aeroszolok fontos forrásai prekurzor gázaik, a SO₂ és a NO₂ fotokémiai oxidációjával bekövetkező másodlagos aeroszol képződés (Kaneyasu *et al.*, 1995; Lin, 2002a). A nagyvárosok levegőjében a NO₂ főképpen a gépjárműforgalom emissziójából származik. Mivel az emisszió éves eloszlása közel egyenletes, a NO₃⁻ koncentráció szoros kapcsolatban állhat a NO/NO₂ (pl. OH-gyök, vagy O₃ általi) oxidációjával, továbbá meteorológiai faktorokkal, mint a *T_{lev}*, RH, sugárzási intenzitás és atmoszféra stabilitás.

Tavasszal a vidéki/mezőgazdasági behatású mintavételi helyen (Wingene) a NO₃⁻ és az NH₄⁺ megnövekedett átlagos napi koncentrációja figyelhető meg a PM_{2.5}-ben, ami a terület környezetében folyó intenzív állattenyésztés és trágyázás emissziójának a következménye. Nyáron mindkét komponens koncentrációja lecsökkent a nagyobb $T_{\acute{a}tl}$, és az NH₄NO₃ termikus instabilitása miatt, pl. normál atmoszférikus hőmérsékletek (pl. 20 °C) felett (Harrison *et al.*, 1990), és a nyári időszak alatt csökkent mértékű trágyázási aktivitásnak köszönhetően. Ezzel ellentétben a PM_{2.5} átlagos napi SO₄²⁻ tartalma növekedett a nyári időszakban, ami feltehetően a környező, megművelt területek intenzívebb (dízelüzemű) gépjárműforgalmával, továbbá a SO₂ felgyorsult fotokémiai oxidációjával magyarázható.

A Flandria felett monitorozott aeroszol Cl átlagos napi koncentrációja jelentős fluktuációt mutatott a 0,01-0,66 μg/m³ tartományban. Korábbi tanulmányok tengeri só aeroszol légköri HNO₃ és H₂SO₄ gázok hatására bekövetkező Cl⁻ veszteségét írták le különböző tengerparti területek felett (Horváth et al., 1981b; Laskin et al., 2003; Yuan et al., 2006). A légköri Cl⁻ döntően a tengervíz porlásából és elpárolgásából keletkezett aeroszolokból származik (Mészáros, 1977). Meteorológiai körülmények nagymértékben befolyásolhatják annak PM_{2.5}-beli koncentrációját. A téli mintavételi kampány alatt az aeroszol Cl⁻ átlagos napi koncentrációjának megnövekedett értékét (0,35 μg/m³) figyeltem meg az ipari/városi behatású mintavételi helyen (Zelzate), amely feltehetően tengerhez viszonylag közeli elhelyezkedésének (≈50 km) és a mintavételi periódus alatt uralkodó tengeri (döntően DNY/NY-i) légáramlatoknak tulajdonítható. További megfigyelés a Cl nyáron tapasztalható minimum koncentrációja, amely az aeroszol NH₄Cl elpárolgásának tulajdonítható. Utóbbi például szuszpendált tengeri só részecskék NH4NO3 aeroszolokkal bekövetkező reakciójában keletkezik (Harrison és Pio, 1983). A fluorid átlagos napi koncentrációja igen kicsi volt az összes flandriai mintavételi ponton (0,01-0,02 μg/m³). Csúcsértékét a városi/ipari mintavételi helyen (Zelzate) érte el, ami a közeli acélolvasztók emissziójának tulajdonítható, hasonlóan a megnövekedett Ca²⁺, Mg²⁺ és K⁺ koncentrációhoz. Néhány szórványos mintavételi naptól eltekintve, a PO₄³⁻ és a SO₃²⁻ nem volt jelen a PM2.5-ben, az IC módszerrel kimutatható mennyiségben. Aeroszol NO2-ot a vidéki/mezőgazdasági (Wingene: 0,38 μg/m³) és a külvárosi (Hasselt: 0,04 μg/m³, Mechelen: 0,17 μg/m³) mintavételi pontokon a késő téli/tavaszi kampányban, illetve a vidéki/mezőgazdasági (0,12 μg/m³), külvárosi (Hasselt: 0,01-0,04 μg/m³) és ipari (Petroleumkaai: 0,1 μg/m³) mérési pontokon gyűjtött mintákból mutattam ki, mind a nyári, mind a téli időszakban. A nagyobb aeroszolbeli NO2 a heterogén képződési folyamat felgyorsulásának eredménye, melyet a prekurzor (HNO₂) nagyobb légköri szintje és az időjárási feltételek (nagy RH, csapadék, és/vagy kis intenzitású napsugárzás) is gyorsíthatnak.





Kation-anion egyensúly. Vízoldható aeroszolra számolt kation-anion egyensúly pozitív (kation többletnek megfelelő) átlagértéket mutatott és nagymértékben fluktuált szezon-, illetve helyspecifikusan is (32. ábra). A kampány és szezon szerinti átlag 19% (medián: 15%). Kiugróan nagy, pozitív irányú eltérés mutatkozott az erős antropogén behatással rendelkező mintavételi állomásokon (ipari, belvárosi). Ugyanakkor a legtöbb mintavételi helyen, évszaktól függetlenül, általában 15% alatti az eltérés. Ennek lehetséges magyarázata szerves (anionos) alkotók és esetleges kismértékű karbonát jelenléte a Flandriai légkörben, amelyek az alkalmazott IC-s módszerrel nem mutathatók ki. A szerves komponensek jelenlétére közvetett adatokból lehet következtetni, mint pl. a megnövekedett OC-tartalomból a flandriai PM_{2.5}-ben (ld. 4.2.8. alfejezet), továbbá, számos aeroszol/gázfázisú PAH vegyület megemelkedett koncentrációjából a vizsgált mintavételi helyeken (Ravindra *et al.*, 2006). Megjegyzendő, hogy Kubátová és mtsai (2002) több mint 100 szerves komponenst (*n*-alkánokat, zsír-, dikarboxil-, oxidikarboxil-, és diterpénsavakat, lignin-pirolízis termékeit, PAH vegyületeket, levoglükozánt, stb.) találták jelentős mennyiségben (koncentráció-tartomány: \approx 0,1-60 ng/m³) Gent városában gyűjtött aeroszol mintákból. Ezek légköri koncentrációja szezonális trendet mutatott, függött a légkör "oxidációs erejétől". Általában a *n*-alkánok és a zsírsavak esetében télen, míg dikarboxilsavaknál nyáron figyeltek meg nagyobb légköri koncentrációt.





Modell számítások ionos aeroszol-összetevőkre. A kísérletileg meghatározott ionos komponensek átlagos napi koncentráció adatait később felhasználtam a BelEUROS programmal számított modell koncentrációadatok pontosságának ellenőrzésére (33. ábra). Kielégítően jó egyezés figyelhető meg a modell és a kísérleti koncentrációadatok között pl. az ipari/városi mintavételi helyre (Zelzate) a SIA, azaz az NH₄⁺, NO₃⁻ és SO₄²⁻ komponensek esetében (33a-c. ábrák). Ugyanakkor az is jól látható, hogy a modell valamivel nagyobb koncentrációkat produkált a mintavételi időszak első felére, míg lényegesen kisebb értékeket adott az kampány második felére. Mint azt fent is megjegyzem, a modell túlbecsült adatokat adott a PM tömegre. Ennek megfelelően, a következő átlagos pozitív hiba jellemzi a modellel nyert adatokat: 33,6% (NH₃), 37,6% (NO₃⁻), és 19,6% (SO₄²⁻).

A másodlagos aeroszol komponensek modell általi túlbecslése feltételezhetően abből ered, hogy a légköri folyadékfázisban végbemenő szulfát aeroszol képződés csak erősen parametrizált módon szerepel a BelEUROS modellben. Ez a számításokban alkalmazott geológiai rácspontokba helyezett felhőkre vonatkozó részletes adatok hiányának tulajdonítható, mint például a felhők (kondenzált) víztartalma és az alsó légkör felhők által elfoglalt térfogatának nagysága.

Sajnos a SOA modellezett koncentrációit nem tudtam összehasonlítani kísérleti adatokkal, mivel az utóbbira nem végeztem adatgyűjtést. Megjegyzem, hogy a SOA képződés Flandria felett lényeges nagyságú lehet, amit közvetetten alátámasztanak a monitorozási eredmények, pl. az OC és az ionos aeroszol komponensekre megfigyelt adatok (ld. pl. 32. ábra).

4.2.6.2. Aeroszolképző gázok koncentráció változása

Denuder. – Az átlagos napi HNO₂ és HNO₃ koncentráció hasonlóan kis értékű (0,3 μg/m³) a vidéki mintavételi helyen (Wingenében) (11. táblázat). A külvárosi Mechelenben hasonló értékeket kaptam (0,8-1,0 μg/m³), míg a hideg évszakban a HNO₂ koncentrációja közel egy nagyságrenddel nagyobb (2 μg/m³), mint a HNO₃-é. Kiugróan nagy HNO₂ koncentrációt mutattam ki az ipari (Peroleumkaai) mintavételi pontnál mindkét (őszi és téli) kampány folyamán. Ez a megnövekedett légköri NO₂ koncentrációnak és depozíciónak volt tulajdonítható (11. táblázat), döntően a nagymennyiségű csapadék miatt (A1. táblázat), amely megnövelte a NO₂ konverzió sebességét HNO₂-vá. Mint az ismert a szakirodalomból, a NO₂ heterogén légkörkémiai folyamatban konvertálódik HNO₂-vá. Ennek során a NO₂ gáz kiülepedik/adszorbeálódik különböző környezeti felületekre (pl. növényzet, talaj), ahol a nagyobb nedvesség (pl. kondenzált vízpára) elősegíti az átalakulását (Stutz *et al.*, 2002, 2004). Az ipari behatású állomás, Petroleumkaai ("Petróleum Kikötő") légkörét általában mindig nagy aeroszol (pl. füst, korom) és NO_x koncentráció jellemzi. Ezek a körülmények elősegítik az említett légköri átalakulási folyamatok felgyorsulását. A HNO₂ lecsökkent mértékű fotokémiai átalakulása a kevésbé előnyös légköri körülmények (pl. gyenge napsugárzási intenzitás) szintén hozzájárulnak annak légkörbeli akkumulációjához a mintavételi helyek felett.

Hely (név röv. – kampány száma)	Évszak	Közvetlen mérés			Denuder és IC elemzés				
		NO	NO ₂	SO ₂	HNO₂	HNO ₃	SO ₂	NH ₃	
Ipari (P-1)	ősz	24±16	42±11	26±14	3±1	0,4±0,2	29±15	5±2	
Ipari (P-2)	tél	35±34	46±15	34±24	4±2	0,2±0,2	51±32	6±3	
Belvárosi (B-1)	ősz-tél	58±49	53±10	17± 8	-	-	-	-	
Belvárosi (B-2)	tél-tavasz	38±32	61±20	18±12	-	-	-	-	
Városi/Ipari (Z-1)	tél	30±41	37±15	19±9	-	-	-	-	
Városi/Ipari (Z-2)	nyár-ősz	12±12	31±9	6±4	-	-	-	-	
Külvárosi (H-1)	tél-tavasz	-	-	5±4	-	-	-	-	
Külvárosi (H-2)	ősz	-	-	5±2	-	-	-	-	
Külvárosi (M-1)	tavasz-nyár	8±4	32±8	6±3	0,8±0,3	1,0±0,7	3±2	4±1	
Külvárosi (M-2)	ősz-tél	30±28	45±13	8±6	2±2	0,3±0,2	6±6	2±3	
Mezőgazd. (W-1)	tavasz	-	-	-	0,5±0,3	0,3±0,2	3±3	6±4	
Mezőgazd. (W-2)	nyár	-	-	-	0,3±0,1	0,3±0,1	1,4±0,6	5±2	

11. táblázat Gázfázisú szennyezők közvetett és közvetlen elemzéséből nyert átlagos napi légköri koncentrációi (μg/m³) és változásuk (±SD) a hat flandriai mintavételi helyen.

A SO₂ napi átlagos légköri koncentrációja igen kicsi a vidéki/mezőgazdasági terület közelében (Wingene) és a külvárosi (Mechelen) mintavételi helyen 1,4-6 μ g/m³. Csúcsértékét az ipari mintavételi pontnál (Petroleumkaai) figyeltem meg a kora őszi és téli kampány során, rendre 29 μ g/m³-t és 51 μ g/m³-t, amely az olajfinomítók helyi hatását és más, kapcsolódó antropogén aktivitást is mutathat (pl. teherhajó forgalomat a Schelde folyón).

A légköri NH₃ átlagos napi koncentrációja (2-6 μ g/m³) nem mutatott lényegesen fluktuációt, még a trágyázási szezon (tavasz) alatt sem, amikor a PM_{2.5} nagy SO₄²⁻ tartalommal volt jellemezhető. A vidéki mintavételi hely (Wingene) környéke a flandriai állattartás központjának tekinthető, ahol az NH₃ emissziója maximális. Azonban az NH₃ hasonló légköri koncentrációja Flandria felett a légszennyező viszonylag egyenletes eloszlását jelzi. Továbbá az NH₃ jelentős része az állattartás emissziójából származik. Az állattenyésztés (döntően a sertés farmok) évente több mint 20 000 t NH₃át bocsát ki Flandriában (1990-es adat: 50 000 t NH₃). Az emisszió 45%-a Nyugat-Flandriából származik, ahol a vidéki/mezőgazdasági mintavételi pont (Wingene) található. Ezen a területen az NH₃ fő forrásai, csökkenő emissziós hatás szerint a következők: (i) szarvasmarha istállók, (ii) trágyatárolók és elosztók, (iii) rétek és (iv) műtrágya. Kevésbé fontos NH₃ emisszió források a szántók, a biomassza égetés és a bioüzemanyag használat (Asman és Van Jaarsveld, 1991; Asman *et al.*, 1998). A felsorolt források, – hasonló intenzitási sorrendnek megfelelően, – Flandriára is jellemzőek.

Közvetlen monitorozás. – A NO és a NO₂ napi átlagos koncentrációja a legnagyobb volt a nagyforgalmú belvárosi (Borgerhout) mintavételi ponton, azaz közel 60 µg/m³. Kisebb NO és NO₂ koncentrációkat figyeltem meg a többi, ritkább gépjárműforgalommal rendelkező mintavételi helyen, azaz rendre 8-35 µg/m³-t és 31-45 µg/m³-t. Mindkét komponens a csúcsértékét a hideg évszak alatt érte el. Ez a trend megfigyelhető volt a SO₂-ra a vidéki/mezőgazdasági jellegű Wingene kivételével. A SO₂-ra a direkt monitorozással és az indirekt (denuderes) mintavétellel kombinált IC-s elemzéssel nyert eredmények igen jó egyezést mutattak (11. táblázat), ami jelzi a két alternatív módszer megbízhatóságát.

A SO₂, NO és NO₂ koncentráció időbeli változása (direkt monitorozás) jól követte a közvetett (denuder és IC) módszerrel nyert SO₂, HNO₂ és HNO₃ koncentráció trendet, mint ahogy a kapcsolódó másodlagosan képződött (SIA) aeroszol alkotók időbeli változását is (34. ábra). Ezért a köztük fennálló összefüggés feltárása végett kiszámítottam a megfelelő gáz-aeroszol konverziós faktorokat, ahogy azt a következőkben kifejtem.



34. ábra Gázok és aeroszol komponensek napi átlagos légköri koncentrációjának időbeli változása a külvárosi mintavételi ponton (Mechelen) az őszi-téli kampány alatt.

4.2.6.3. Gáz-aeroszol konverziós faktorok

A számított SOR adatok a másodlagos szulfát aeroszolok nagymértékű képződésére utalnak a vidéki/mezőgazdasági (Wingene) mintavételi helyen, míg inkébb kicsi/közepes intenzitásúra a másik öt mintavételi ponton (35. ábra). Ezek az adatok látszólag nem tükröznek hely, vagy évszak specifikus trendet a külvárosi (Hasselt), belvárosi (Borgerhout) és ipari (Petroleumkaai) mintavételi állomásokra. Ugyanakkor az ipari/külvárosi helyen (Zelzate) a nyári/őszi SOR nagyobb a téli értéknél. A vidéki helynél megfigyelhető, kiugróan nagy SOR érték megmagyarázható a közeli mezőgazdasági területeken a mintavételi időszak alatti intenzívebb gépjárműforgalommal (pl. traktorok, vontatók), amelyekben nagy kéntartalmú mezőgazdasági dízelolajat használnak üzemanyagként. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy a közeli északi-tengeri kikötőkben zajló nemzetközi hajóforgalom emissziójából származó kénvegyületek légtömegek általi nagytávolságú szállítása is magyarázhatja a megemelkedett SOR értéket. A nagyobb SOR értékre további magyarázat lehet a hely vidéki jellege, azaz mivel nincs elsődleges forrás a közelben, így a szulfát nagyobb része másodlagos aeroszol és/vagy légtömegek általi hosszú távú aeroszol szállítás eredménye. Az eredményekből az is kitűnik, hogy a SOR értékek csak akkor kisebbek, amikor a szulfát elsődleges forrásból (pl. tengeri só, vagy

antropogén aeroszol) származik. További fontos megfigyelés, hogy a *SOR* értéke nagyobb tavasszal, mint nyáron (35. ábra). Ez jelezheti a SO₂ gyorsabb átalakulását SO₄²⁻-tá, döntően a nagyobb számú és hosszabb napos időszakoknak köszönhetően, amely megnöveli az oxidálóanyagok (pl. OH-gyök, O₃) légköri koncentrációját. Ez konzisztens megfigyelés a szakirodalommal (Mészáros, 1974a). Ugyanakkor, további emissziós források (pl. dízelüzemű gépjárművek) is hozzájárulhatnak az aeroszol SO₄²⁻ koncentrációhoz a vizsgált területen. A külvárosi jellegű állomáson (Mechelen) a késő őszi/téli kampány alatt nagymértékben megnövekedett *SOR* értéket kaptam, összevetésben a nyáron nyert eredményekkel. Az előbbi kampány során a szárazföld felőli széljárás dominált (35. ábra), amely alátámasztja az antropogén másodlagos SO₄²⁻ aeroszol nagyobb mértékű jelenlétét a PM_{2.5}-ben.



35. ábra Évszak és hely szerinti gáz-aeroszol konverziós faktor (*SOR, NOR*) és neutralizációs arány (*NR*) átlagos napi értékei, fluktuációjuk, és az uralkodó szélirányok.

A szakirodalomban közöltek szerint, a NOR értéke általában kisebb, mint ugyanazon mintavételi helyhez tartozó SOR-é (Colbeck és Harrison, 1984). Ez a megállapítás helytálló a jelen tanulmányban számított adatokra is. A flandriai mintavételi helyeken a NOR értéke 0,004-0,08 között váltakozott (teljes kampány átlag: 0,03), amely alátámasztja a másodlagos nitrát aeroszol képződését (35. ábra). Ez mindig kisebb mértékű ugyanazon a mintavételi helyen, mint a másodlagos szulfát aeroszol képződése. A NOR adatok nagyobb hely szerinti és szezonális változást mutatnak, mint a SOR értékek. A szervetlen NO₃ megoszlása a gázfázisú HNO₃ és az aeroszol NH₄NO₃ között az utóbbi javára tolódik el a téli szezonban. A mintavételi pontokra nyert legtöbb NOR érték ezt a szabályt követi. Ez alól ismét kivételt képez a vidéki/mezőgazdasági mintavételi pont (Wingene), amelyre a tavaszi NOR érték nagyobb, mint a nyári. Ez várható is, hiszen a T_{átl} nagyobb a nyár folyamán, mint tavasszal. A Wingenére megfigyelt NOR adat követi a SOR-ra megfigyelt trendet, míg a többi mintavételi helyre megfigyelhető szezonális SOR/NOR változás ellentétes ezzel, de a trendjük hasonló, mint amit SO₄²⁻-ra és NO₃-ra közöl a szakirodalom (Harrison és Pio, 1983; Querol et al., 2004). A Wingenére vonatkozó ellentétes trend magyarázható a nyár folyamán tapasztalt nagy mennyiségű csapadékkal, amely különbözőképpen módosíthatja a gázfázisú prekurzor és a SO4²⁻ aeroszol aktuális légköri koncentrációját azok különböző mértékű kimosása által.

A SOR számítások előnye, hogy a nyert adatok alapján, egyszerű módon lehetséges a mintavételi hely emissziós tulajdonságának beazonosítása a kén-dioxid szennyezés szempontjából, azaz annak megállapítása, hogy a hely inkább forrás vagy nyelő jellegű, vagy a kettő kombinációja (Shaw és Rodhe, 1982). Említett kutatók közlésének megfelelően, télre a 0,05-0,35 és a 0,15-0,49 közötti SOR értékek, míg nyárra a 0,09-0,48 és 0,3-0,63 közé eső értékek felelnek meg rendre a forrás és a nyelő jellegű helynek. A PM₁₀ aeroszolok azonban 1,2-szer nagyobb SOR értékkel jellemezhetők, mint a PM_{2.5} (Lin, 2002b). Ennek megfelelően újradefiniáltam a fenti SOR tartományokat a PM_{2.5}-re.

lly módon a 0,04-0,30 és 0,13-0,42 téli, míg a 0,08-0,41 és 0,26-0,54 nyári *SOR* értéktartományokat kaptam, amelyek rendre megfeleltethetők a forrás és a nyelő típusú mintavételi helynek. Ezeket a tartományokat és a mintavételi helyekre nyert átlagos *SOR* értékeket tekintve, a mintavételi helyek nagyobb része forrásként azonosítható (12. táblázat). Kivételt a vidéki/mezőgazdasági hely képezett, amely mint nyelő jellegű terület jellemezhető a tavaszi, és enyhén kombinált (forrás/nyelő) jellegű területként a nyári periódus alatt. Az egyik külvárosi mintavételi pont (Hasselt) – szezontól függetlenül – szintén kombinált jelleget mutatott. A másik külvárosi mintavételi állomás (Mechelen) hasonlóan kombinált jellegű az őszi-téli szezonban, míg forrásként viselkedett a tavasz-nyári időszak során. Megjegyzendő azonban, hogy a *SOR* adatok hely szerinti fluktuációját is tekintetbe véve néhány mintavételi terület (pl. ipari, városi/ipari) változó (kombinált) jelleget mutat.

Mintavételi hely (név rövidítése)	Évszak	SOR	Hely besorolása		
Belvárosi (B)	ősz-tél	0,13±0,08	Forrás		
	tél-tavasz	0,14±0,10	Forrás		
Külvárosi (H)	tél-tavasz	0,23±0,09	Forrás/Nyelő		
	ŐSZ	0,23±0,11	Forrás/Nyelő		
Külvárosi (M)	tavasz-nyár	0,10±0,20	Forrás		
	ősz-tél	0,21±0,08	Forrás/Nyelő		
Ipari (P)	ŐSZ	0,11±0,09	Forrás		
	tél	0,10±0,08	Forrás		
Vidéki/mezőgazd. (W)	tavasz	0,71±0,27	Nyelő		
	nyár	0,45±0,17	Forrás/Nyelő		
Városi/ipari (Z)	tél	0,15±0,10	Forrás		
	nyár-ősz	0,26±0,12	Forrás		

12. táblázat	Hat flandriai mintavételi hely évszak szerinti átlagos SOR adatai,
	fluktuációjuk és SOR érték szerinti besorolásuk

A hat flandriai mintavételi helyre a két kampány során nyert semlegesítési arány (*NR*) általában egységnyi, vagy annál nagyobb (35. ábra); átlagos értéke 1,1±0,3. Ez jelzi az ammónium aeroszol domináns jelenlétét a flandriai PM_{2.5}-ben, például NH₄Cl formában, amely elpárolgása/szublimációja által a gázfázisba kerül. Mint az ismert, a NH₃ részlegesen semlegesíti a H₂SO₄-at a gáz és az aeroszol fázisban, szulfát aeroszolok képződése közben (Mészáros, 1977; Seinfeld és Pandis, 2016). Ezután az NH₃ feleslege reagál a HNO₃-val, NH₄NO₃-ot képezve. A jelen tanulmánybeli *NR* eredményekből következik, hogy a PM_{2.5} ionos része döntően ammónium-szulfát és NH₄NO₃ sók formájában van jelen a flandriai légkörben. A flandriai mintavételi helyekre számított *NR* értékek általában nagyobbak azoknál, amelyeket megfigyeltek az ázsiai kontinensen, pl. Tajvanon (Tsai és Cheng, 1999) és Pekingben (Wang *et al.*, 2005). A flandriai *NR* értékek általában a városi és az ipari mintavételi pontokon jeleznek savas aeroszol karaktert, jellemzően inkább a hideg évszakban. Fentiekkel konzisztens megfigyelést tettem flandriai tengerparti aeroszolok vonatkozásában, ahol a finom és a közepes PM-frakció alkalikus jelleget (*NR*: 1,2 és 1,15), míg a durva aeroszol frakció inkább savas karaktert (*NR*: 0,73) mutatott (Horemans *et al.*, 2009).

Tengeri só aeroszol hozzájárulás. – A Na⁺/Cl⁻ átlagos aránya 2-11 között változott a PM_{2.5}-ben a különböző mintavételi kampányokban és helyeken. A tengeri só aeroszol arányt Maenhaut és mtsai (2002) módszerével számítottam ki. Ez a PM_{2.5}-ben átlagosan rendre 7%, illetve 8,1% volt az első és a második mintavételi kampányban, amely értékek valamivel nagyobbak, mint Gentben 2004 nyarán és 2004-2005 telén megfigyeltek, azaz rendre 4% és 5% (Viana *et al.*, 2007). Azonban utóbbiak jól egyeznek a belvárosi (Borgerhout) mintavételi állomásnál a két kampány (őszi-téli és téli-tavaszi) során megfigyelt értékekkel, amelyek rendre 4,2% és 5% (13. táblázat).

Hely (név rövidítés)	Évszak	NSS szulfát konc. (μg/m³)	Tengeri só aeroszol (%)	n
1. kampány				
Ipari (P)	ősz	3,9±2,6	8,2±5,2	36
Belvárosi (B)	ősz-tél	4,1±2,9	4,2±3,1	32
Városi/ipari (Z)	tél	4,3±2,8	9,5±10	51
Külvárosi (H)	tél-tavasz	2,1±1,5	7,5±7,3	46
Vidéki/Mezőgazd. (W)	tavasz	0,7±2,2	5,0±6,1	41
Külvárosi (M)	tavasz-nyár	0,4±1,3	6,1±3,7	30
2. kampány				
Ipari (P)	tél	2,4±1,4	11,8±7,4	52
Belvárosi (B)	tél-tavasz	4,1±3,1	5,0±3,9	44
Városi/ipari (Z)	nyár-ősz	3,2±1,9	6,5±5,1	40
Külvárosi (H)	ősz	2,4±1,5	11,0±12	38
Vidéki/Mezőgazd. (W)	nyár	3,2±1,8	7,4±6,1	45
Külvárosi (M)	ősz-tél	3,3±1,9	6,4±5,0	38

13. táblázat Nem tengeri só eredetű (NSS) szulfát koncentráció és tengeri só aeroszol hozzájárulás a PM_{2.5}-hez: napi értékek átlaga és évszak szerinti változásuk a flandriai mintavételi helyeken.

n – mintavételezett napok száma

Az első és a második mintavételi kampány során a Cl_{sea} rendre 0,7-1,5 és 0,8-2,2 μg/m³ közé esett, míg a Cl_{loss} rendre 0,5-1,4 és 0,8-2,1 μg/m³ között váltakozott (36. ábra), amely megfelel 69-95% és 92-96% tengeri só klorid veszteségnek (kampány átlagok: 79% és 93%). Ezek általában nagyobb értékek azoknál, amelyeket megfigyeltek más országok tengerparti városaira, ami azt sugallja, hogy a tiszta tengeri só aeroszol légköri szállítása a kontinens felé nem számottevő. Ez a Flandria feletti jóval intenzív atmoszférikus kivonódásnak tulajdonítható, pl. tengeri só aeroszolok reakciójának antropogén gázokkal és/vagy másodlagos aeroszolokkal.



36. ábra Átlagos napi tengeri só aeroszol klorid hozzájárulás és veszteség faktorok (Cl_x) és változásuk a hat flandriai mintavételi helyen különböző évszakokban az uralkodó szélirányokkal.

A klorid veszteség másik lehetséges magyarázata a finom tengeri só aeroszolok átalakulása ("kopása") durvább szemcseméretű aeroszolokká, amelyek atmoszférabeli tartózkodási ideje viszonylag rövid, gyors kiülepedésüknek köszönhetően. Szakirodalmi adatok szerint a klorid veszteség általában nagyobb a finom részecskefrakcióban (Kerminen *et al.*, 2001). Horváth és mtsai (1981b) a tengeri só aeroszol jelentős klorid vesztéséről (26%) számoltak be az ázsiai kontinens körüli nyílt tengeri területek felett gyűjtött minták elemzésénél. Ezen megfigyelésekkel összhangban, a flandriai tanulmányban a hat mintavételi pont közül általában azoknál figyeltem meg nagyobb mértékű klorid veszteséget PM_{2.5}-ben, amelyek távolabb estek a tengerparttól (pl. Hasselt) és/vagy jelentős antropogén környezettel rendelkeztek (pl. ipari behatású és/vagy városi, gépjárműforgalom által befolyásolt helyek). Ennek megfelelően, a tengerhez viszonylag közel fekvő vidéki/mezőgazdasági mintavételi hely (Wingene) mutatta általában a legkisebb klorid-aeroszol veszteséget.

4.2.6.4. Elemi komponensek aránya a PM_{2.5}-ben

Az aeroszol minták EDXRF elemzésével a Z>12 rendszámú elemekre nyert százalékos elemi (vagy "tömbi") járulék a PM_{2.5} teljes tömeghez viszonyítva általában kis értékű, de széles határok között változó (tartomány: 0,1-24%, átlagos értéke: 3,4%) (14. táblázat). Általánosan megfigyelhető, hogy a PM_{2.5} elemi összetétele a csúcsértékeit (azaz olyan értékeket, ahol az elemi járulék 10% feletti) a kisebb/nagyobb ipari behatással rendelkező mintavételi helyeken érte el (pl. Pertoleumkaai, Zelzate, Mechelen). Az egyik külvárosi mintavételi helyen (Hasselt), az elemek járuléka a PM_{2.5}-hez csak a második kampány alatt nagyobb, ami a közeli hajóforgalomnak és mintavételi kampányra megváltozott meteorológiai feltételeknek (átfordult, nyugati irányú szél) tulajdonítható. Amint az várható a vidéki/mezőgazdasági mintavételi helyen (Wingene) az elemek járuléka csak igen kis része a PM_{2.5}-nek, azaz maximum 6,3%-a. Ezek az eredmények az ipari emisszió nagyobb, míg a közlekedésből származó emisszió kisebb hatását mutatják az elemi PM_{2.5} összetétel tekintetében. A teljes-elemi összetétel PM_{2.5}-beli arányai összemérhető nagyságúak azokkal a megfigyelésekkel, amelyeket Gentre (3-4%) (Viana *et al.*, 2007), illetve közép-európai városokban mértek, azaz rendre 15-40%-ot és 8-20%-ot (Querol *et al.*, 2004).

Mintavételi hely jellege (neve)		1. kam	ipány	2. kampány			
	Min.	Max.	Átlag±SD	Min.	Max.	Átlag±SD	
Ipari (Petroleumkaai)	2,4	10,9	6,3±2,5	1,1	11,5	2,7±2,0	
Belvárosi (Borgerhout)	1,1	7,5	2,9±1,2	0,9	4,0	2,2±0,7	
Városi/ipari (Zelzate)	0,7	24,1	5,8±5,5	1,0	12,9	4,0±2,5	
Külvárosi (Hasselt)	0,2	5,1	2,1±1,1	1,8	14,6	4,3±3,2	
Vidéki/mezőgazd. (Wingene)	0,4	6,3	2,1±1,4	0,8	4,1	2,1±0,8	
Külvárosi (Mechelen)	0,1	15,1	2,8±2,6	1,1	13,5	3,8±2,8	

14.	táblá	áza	t	PM _{2.5}	-beli	elemi	frakció	SZä	ázalék	k os	aránya a	flandr	iai ı	minta	vétel	i hely	eken.
	4																

4.2.6.5. Antropogén aktivitás hatása a PM_{2.5} elemösszetételére

A PM_{2.5} elemösszetétele nagymértékű hely szerinti függést mutatott (37. ábra). Nemfémes elemek, mint a P, S, Cl, Se és Br, lényeges mennyiségben mutathatók ki a flandriai levegőben, rendre 14-302, 9,9-4600, 9-2400, 1,1-28, és 2-91 ng/m³ koncentrációban. A PM_{2.5} arányok ismeretében (ld. előző fejezet) nem meglepő, hogy a legnagyobb aeroszolbeli elemkoncentrációt az ipari behatással és/vagy nagy gépjárműforgalommal rendelkező mintavételi helyeknél kaptam (Zelzate, Borgerhout és Petroleumkaai). A hideg évszakra jellemző a PM_{2.5} megemelkedett elemtartalma (pl. K, V, Fe, Ni és Zn). A teljes elemkoncentráció (200-1100 ng/m³) – függetlenül a mintavételi hely jellegétől – összemérhető nagyságú azzal, amit közép-európai városokra (Vallius *et al.*, 2005) és a belgiumi

Gentre (Viana *et al.*, 2007) közölnek, de általában kisebb, mint az észak- és dél-európai városokra közölt értékek (1000-6000 ng/m³) (Querol *et al.*, 2004).

Az Al, Si, K, Ca és Fe elemek viszonylag nagy koncentrációban (néhány száz ng/m³-ig) fordultak elő minden egyes mintavételi helynél (37. ábra). Ezen elemek általában a földkéregből származnak (Maenhaut *et al.*, 2007), bár az is lehetséges, hogy néhány antropogén eredetű a PM_{2.5}-ben. Oravisjärvi és mtsai (2003) például Li, F, Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Cs és Pb megnövekedett légköri koncentrációját mutatták ki egy acélüzem közelében. Ezen elemek döntő része ugyancsak megnövekedett koncentrációt mutat a PM_{2.5}-ben a külvárosi/ipari (Zelzate) mintavételi helyen (37. ábra). Itt a fluorid aeroszol is kissé megnövekedett koncentrációban volt jelen (Bencs *et al.*, 2008). A legnagyobb K koncentrációt a téli szezon alatt a belvárosi mintavételi helyen tapasztaltam, ami feltehetően a biogén anyagok égetésével (fa- és szénfűtés alkalmazása) magyarázható. Hasonlóan megnövekedett K koncentrációt figyeltem meg a külvárosi mintavételi állomásoknál a hideg évszakban: Zelzateben télen és Hasseltben ősszel.



37. ábra Elemi aeroszol alkotók mintavételi hely és évszak szerinti koncentrációja PM_{2.5}-ben.

Az előbbi elemekhez képest a Zn és a Pb kisebb, de lényeges koncentrációban volt jelen a PM_{2.5}-ben (37. ábra). Koncentráció-csúcsokat az ipari és/vagy sűrű gépjárműforgalmú mintavételi helyeknél (Zelzate és Borgerhout) figyeltem meg. A Pb-t általában a nem biomassza tüzelésű emissziós források kibocsátásával hozzák kapcsolatba, mint például fosszilis tüzelőanyagok égetése és színesfém feldolgozóipar (Nriagu és Pacyna, 1988). A belvárosi (Borgerhout) mintavételi helyhez közeli (5 km-en belüli) nemesfém feldolgozó közelsége ezt a feltevést erősíti meg. További Zn és Pb emissziós forrás lehet a széntüzelés, pl. erőművekben. Ez a tevékenység növeli a Cd, Cr, Cu és Ni légköri SPM-beli koncentrációját is (Keegan *et al.*, 2006). Városi környezetben a Cu, Zn, Cd, Sb és Pb egyik fő emissziós forrása a járművek fékrendszere (Hjortenkrans *et al.*, 2007).

A Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu és Rb PM_{2.5}-beli koncentrációja kisebb volt, mint 10 ng/m³ (37. ábra). Jól mérhető mennyiségű Sr-ot csak az ipari/városi mintavételi helyen (Zelzate) első kampánybeli mintákból sikerült kimutatni. Megemelkedett szintje döntően a mintavételi helyhez közeli acélipar emissziójának tulajdonítható. Nagy koncentrációban jelenlevő Cu-t figyeltem meg a nagy forgalmú belvárosi mérőállomásnál. A Ti és a V megemelkedett értékeit tapasztaltam az ipari/sűrű gépjárműforgalmú mintavételi helyeknél. Érdekesség, hogy a V légköri koncentrációja eléggé megnövekedett a mezőgazdasági terület (Wingene) felett, mindkét kampány során. Ez a közeli mezőgazdasági területeken (pl. szántóföldeken) közlekedő, nehéz dízelolajjal működő gépjárművek kibocsátásával magyarázható. A V/Ni aránya (\approx 2) is alátámasztja ezt a feltételezést, ami megegyezik a szakirodalombeli nehéz dízelolaj égés emissziós adataival (Maenhaut *et al.*, 2007). Az elemi, fémes alkotók mintavételi hely és évszak szerinti hozzájárulása az elemi PM_{2.5} aeroszol összetételhez a 38. ábrán látható. Amint az kitűnik, kisebb-nagyobb mértékű évszak szerinti változás általában megfigyelhető a relatív hozzájárulásokban az egyes mintavételi helyeken. Ez alátámasztja azt a hipotézist, hogy Flandriában a PM_{2.5} nehézfém-tartalmú légszennyezői nagyobbrészt az ipari emisszióból és kevésbé a viszonylag egyenletes kibocsátású gépjárműforgalomból származnak. Pár elem esetében megfigyelhető szignifikáns hely- és szezonspecifikusan változó hozzájárulás (pl. Ca, K, Si, Al, V), amely a környezet erős ipari behatásának, és/vagy a helyi szezonális fűtés használatának (fa/szén alapú tüzelés) következménye.



38. ábra Fémek járuléka a PM_{2.5} elemi összetételéhez mintavételi hely és évszak szerint.

4.2.6.6. Dúsulási tényezők

Különböző aeroszol komponensek PM2.5-beli, Al-ra, mint referencia elemre számított, dúsulási tényező (EF) értékei a 39. ábrán láthatók. A V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb és Pb EF értékei mindkét kampányban tíz felettiek, ami jelzi, hogy ezen aeroszol komponensek főképpen antropogén forrásokból származnak. A Ca, Si és Ti EF értékei általában 2-3 alattiak (helytől függően), ezért ezek az elemek nagy valószínűséggel földkéreg/talaj eredetűek. A Fe, K, és Sr EF értékei 2-12 között váltakoznak, amely hely és szezon szerinti specificitást is mutat. Ezen elemek részben a földkéregből, részben antropogén emissziós forrásokból származnak. Maenhaut és mtsai (2007) évszaktól függetlenül a Ca-ra 6-9, Al-ra ≈1, míg Fe-ra 7-16 közötti EF értékeket figyeltek meg PM_{2.5}-ben a Brüsszel melletti (Uccle) városi háttért reprezentáló mintavételi állomáson. A Ca és Al esetében talajbeli forrást azonosítottak, míg a Fe esetében feltételezték az antropogén hozzájárulást is. A Ca nagyobb EF értékét a belgiumi talajok mészkőben (CaCO₃) dúsabb jellegével magyarázták, összevetésben a Ca átlagos földkéregbeli előfordulásával (Wedepohl *et al.,* 1995). A jelen tanulmányban a Fe esetében megfigyelt nagyobb EF értékek utalhatnak az antropogén emisszióra mind a hat mintavételi hely esetében, láthatóan évszaktól függetlenül, amit alátámasztanak a forrásazonosításnál nyert eredmények, amelyeket a következőkben ismertetek. Érdekesség a Si esetében a második kampányban tapasztal egynél kisebb EF érték. Ez azzal magyarázható, hogy az Al egy része antropogén forrásból származhat. Referencia elemként alkalmazva a Si-ot, az erősen antropogén behatású mintavételi helyeken (ipari, városi, külvárosi) a második mintavételi kampány során az Al EF értékei fluktuáltak 3,6-5,4 között, ami alátámasztja a fenti, Fe-ra vonatkozó feltevést.

4.2.7. PM_{2.5} emisszió forrásainak azonosítása

4.2.7.1. Korrelációs elemzés ionos összetételre

A szakirodalom szerint a SO_4^{2-} és az NH_4^+ aeroszolok a legnagyobb előfordulási gyakoriságú alkotói a $PM_{2.5}$ -nek, míg NO_3^- és Na^+ alkotókat a finom és a durva aeroszolfrakciókban is találtak a 2,5-

100 µm mérettartományban (Wall *et al.*, 1988). A NO₃⁻ általában a durva aeroszolok összetevője, legtöbbször együtt alkalikus komponensekkel, mint pl. a Ca²⁺ és K⁺ (Wu és Okada, 1994; Hayami és Carmichael, 1998). A flandriai PM_{2.5} tanulmányban a NO₃⁻ erős korrelációját figyeltem meg elsősorban az NH₄⁺-mal (r=0,95, p=0,01), valamivel kisebb mértékűt a Ca²⁺-mal (r=0,73, p=0,01) és K⁺-mal (r=0,78, p=0,01). Továbbá, a NO₃⁻ korrelátl a Na⁺-mal (r=0,4). Aeroszol NO₃⁻ főképpen a NO_x HNO₃-vá oxidálódásával képződik, amely után aeroszolt képez a NaCl-dal, illetve NH₃-val bekövetkező reakciója során (Claes *et al.*, 1998). Az aeroszol SO₄²⁻ gyenge korrelációt mutatott a többi PM_{2.5}-beli ionos alkotóval, ami jelzi elterjedt jelenlétét és képződését a SO₂ prekurzorból a flandriai légkörben.





Az aeroszol fluorid forrása általában természetes (földkéregbeli), viszont a flandria feletti finom fluorid aeroszol általában antropogén eredetű (acél- és alumínium-olvasztók, széntüzelésű erőművek, szuperfoszfát-műtrágya előállító üzemek). Oravisjärvi és mtsai (2003) tanulmánya szerint a PM_{10-2.5} részecskék inkább földkéreg/talajbeli forrásúak, mint PM_{2.5}-beli (koagulált) részecskék. A F⁻ koncentrációja lényegesen antikorrelált a Na⁺ (r=-0,66, p=0,05) és gyengén a SO₄²⁻ koncentrációjával (r=-0,55, p=0,05). Míg a Cl⁻ aeroszol erős korrelációt mutatott a Mg²⁺ (r=0,85, p=0,01) és a Ca²⁺ (r=0,62, p=0,05) alkotókkal, addig gyengébben korrelált a F⁻-dal (r=0,53, p=0,05). Ezek az eredmények a fluorid emissziós forrásának helyi jellegét sugallják, annak ténye mellett, hogy a Na⁺ jelentős része tengeri só permet nagytávolságú szállításából származik, és kisebb mértékben helyi antropogén

aeroszol forrásokból. A Cl⁻ erős korrelációja mind a Mg²⁺, mind a Ca²⁺ ionos aeroszol alkotókkal azt sugallja, hogy ezek forrása a flandriai PM_{2.5} aeroszolban a tengervíz permetből képződött aeroszolok.

A fenti megfigyelésekkel összhangban a HCA módszerével a következő domináns csoportokat találtam a PM_{2.5} vízoldható részében: (i) NH₄NO₃, KNO₃; (ii) Na₂SO₄; és (iii) MgCl₂, CaCl₂, MgF₂, CaF₂. Az első csoport reprezentálja az antropogén emisszióból (pl. biomassza égetés, másodlagos aeroszol képződés) származó aeroszol komponenseket. A második csoport az átalakult, "kopott" tengeri só aeroszolok, amelyek általában a H₂SO₄ tengeri só aeroszolokkal való reakciója során képződik. A harmadik csoport keverék aeroszolokból áll, amelyek a tengeri só aeroszolok antropogén (főképpen égetés során keletkező) aeroszolokkal való reakciójára utal. Hasonló, kopott és keverék ("piszkos") tengeri só egyedi részecske összetételt figyeltek meg Pósfai és mtsai (1995) az Atlanti-óceán északi része felett gyűjtött aeroszol mintákban.

4.2.7.2. Korrelációs elemzés elemi aeroszol összetételre

Általános trendek a különböző mintavételi helyeken és kampányokban. – Számos antropogén emisszióból származó elem, mint pl. a K, Mn, Fe, Cu, Zn és Pb, egymással erős korrelációt mutattak, ezért a jelen alfejezetben, mint *"alapcsoport elemei*"-t említem (A2. táblázat). Ezek az elemek sok esetben korreláltak nemfémes elemekkel, mint pl. P, S, Cl és/vagy Br, továbbá az EC és OC koncentrációval. A szakirodalom szerint a Fe, Zn, Cu, Ba és EC korrelációja jelzik a közlekedést, gépjárműforgalmat, mint ezen elemek emissziós forrásait (Viana *et al.*, 2008).

A flandriai antropogén eredetű PM_{2.5}-beli elemek általában erős korrelációt mutattak a földkéreg/talaj eredetű elemekkel is, pl. Al, Ca, és/vagy Si, Ti. Lakott területektől távoli, háttér mintavételi helyekről származó aeroszolok elemzése az mutatja, hogy a Si-Al-Fe, Si, Ca-S-Si, Ca-Si, Fe-Si, és Ti-Si elemekben gazdag részecskék tipikus talajból származó szuszpendált anyagok (Hoornaert *et al.*, 2004). Ezen PM_{2.5} alkotók egy része azonban szintén származhat antropogén forrásból, mint az a fentiekben, az *EF* értékek vizsgálatánál látható. Ezek közül a vas bizonyult antropogén eredetűnek (közlekedés emissziója, ld. fent), míg a Ca és Ti esetében inkább a földkéregbeli forrás feltételezhető a flandriai légkörre. Ez jó egyezést mutat a fenti dúsulási tényező számítások eredményével.

Az aeroszolbeli Cr általában erősen korrelál az alapcsoport elemeivel, amely azt mutatja, hogy közös az emisszió forrásuk. A szakirodalom a Cr-t legtöbbször a közúti közlekedés/gépjárműforgalom (Viana *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2009) és az ipari tüzelés (pl. széntüzelésű erőművek) (Wang *et al.*, 2003; Keegan *et al.*, 2006) emissziójához kapcsolja. A legtöbb mintavételi helyen a Ni és Cu szignifikáns korrelációt mutatott, ami úgy értelmezhető, mint az olajtüzelés jelzője (Pio *et al.*, 1989). A Rb általában jól korrelált az EC, OC, és az alapcsoport elemeivel azokon a mintavételi helyeken, amelyek ipari behatású környezettel rendelkeznek. A Sr többnyi korrelált az Al és/vagy Si elemekkel, ami mutatja döntően földkéreg eredetét.

Hely- és kampány-specifikus korrelációk. – A külvárosi, ipari behatású Zelzateben az alapcsoport elemei mellett, a K korrelációt mutatott Ni-lel és Sr-mal a téli kampány alatt, míg a V-mal és Rb-mal a nyári-őszi kampány alatt. Ezek az elemek és a Fe általában igen szoros korrelációt mutattak egymással mindegyik kampány alatt, ezért döntően a közeli acélipar emissziójából származhatnak. Érdekes megjegyezni, hogy az általában a földkéregből származó Al-mal és/vagy Simal is korrelációt mutattak. Ugyanakkor, a PM_{2.5}-ben jelenlevő Al-ra eredetére vonatkozóan néhány tanulmány a nagy hőmérsékletű égetés emisszióját is feltételezi (Oravisjärvi et al., 2003). A téli kampány alatt a Ca jól korrelált a P, Ni, és Cu elemekkel, ami sugallja, hogy a Ca egy része származhat az út menti por újraszuszpendálódálásából. A téli mintavétel alatt a V jól korrelált a Br és P elemekkel, míg a nyári/őszi kampány alatt a Ni-lel és Si-mal mutatott erős korrelációt. Maenhaut és mtsai (2007) szerint a V és Ni forrása a gépjárműforgalom és a nehézolaj égés. Zelzateben a V feltehetően a dízelolaj üzemű járművek kibocsátásából származik, de egy része származhat az újraszuszpendált országúti porból. Utóbbihoz hasonló megfigyelést tettek Oravisjärvi és mtsai (2003). Zelzateben a PM_{2.5}-beli Ti valószínűleg az acéliparból származik, mivel erős korrelációt mutat a Fe és más acéliparral összefüggő elemekkel, mint fent, továbbá az EC-nel a nyári kampány alatt, de egy része eredhet földkéregbeli forrásból (Maenhaut et al., 2007), és/vagy újraszuszpendált országúti porból is (Oravisjärvi et al., 2003).

Egy kőolaj-feldolgozó ipari komplexum légköri emissziója megemelkedett S, V, Ni, Zn és Se tartalmú PM_{2.5} összetétellel jellemezhető (Bosco *et al.*, 2005), amely általában ezen elemek korrelációját is maga után vonja. Ennek megfelelően, a kőolajipari környezetű mintavételi állomásnál (Petroleumkaai) az alapcsoportbeli elemek, EC és OC jó korrelációt mutattak a V és/vagy Ni tartalommal, ami a közelben zajló nehézolaj égetési tevékenységet demonstrálja. Az őszi kampány során a Ti korrelált a földkéregbeli Al, Si, de az antropogén P és Se elemekkel, míg télen erős korrelációt mutatott a V-mal és Si-mal, tehát részben az olajfinomító emissziójából származik.

A nagyforgalmú belvárosi mintavételi helyen (Borgerhout), az alapcsoport- és földkéregbeli elemek mellett, a Ca erősen korrelált a Ti, Cr és a nemfémes elemekkel, továbbá az EC-nel, ami azt mutatja, hogy ezek mind az út menti por újraszuszpendálásából keletkeznek. A Ti korrelált a V, Ni és P elemekkel az őszi/téli kampány alatt, míg a téli/tavaszi kampány alatt korrelált a V, Cr, az alapcsoport- és a földkéregbeli elemekkel. A Ni jól korrelált az EC-nel és OC-nel a téli/tavaszi kampányban. Ebből következően a Ti és Ni feltehetően a dízelüzemű gépjárművek, illetve a nehézolaj égetés emissziójából származik. Például, az ipari mintavéleteli hely (Petroleumkaai) viszonylag közel esik Borgerhouthoz, ÉNY-i irányban, légvonalban kb. 5 km-re. Tehát az ipar intenzív emissziója és az aeroszolszállítás által befolyásolhatja az utóbbi hely légköri aeroszol összetételét.

A külvárosi/folyóparti mintavételi hely (Hasselt) az alapcsoportbeli elemek erős korrelációját mutatta mindkét kampányban a földkéregbeli (Al, Si és Ca) és a nemfémes (P, S, Br) elemekkel. Érdekesség, hogy a Cl is erősen korrelált ezekkel az elemekkel. Az aeroszolbeli klorid jelentős része a tengeri só permetből származik (Mészáros, 1997; Hoornaert *et al.*, 2003). Azonban a szóban forgó külvárosi mintavételi állomásnál a Cl eredhet a közeli papíripar emissziójából, amely a szerves klorid szennyezés egyik forrása. Érdekesség, hogy a Ni erős korrelációt mutat a legtöbb PM_{2.5}-ből detektált elemmel, míg a Ti, V és Cr gyengén korrelált bármelyikükkel. Hasonlóan, a V gyenge korrelációt mutatott a PM_{2.5}-lel Uccle-ban (belga városi háttér mintavételi hely), amiért további Ni emissziós források (pl. színesfém feldolgozóipar) hatása lehet felelős (Maenhaut *et al.*, 2007). Ez a megállapítás feltehetően igaz a jelen tanulmányban szereplő mecheleni mintavételi helyre is.

A mecheleni külvárosi mintavételi hely, a nemfémes elemektől eltekintve, melyek légköri koncentrációi kevésbé korreláltak, igen hasonló viselkedést mutatott a különböző elemekre, mint a hasselti mintavételi állomás. A Cl például korrelált a Ca-mal és Ti-nal, tehát ezek a PM_{2.5} alkotók az országúti por újraszuszpendálódásából származnak. Az őszi/téli kampány alatt a Fe, Zn és Pb jó korrelációt mutatott az EC-nel.

A vidéki/mezőgazdasági területnél (Wingene) a P, S, V, Ni és Br erős korrelációját mutattam ki, amely elemek utalnak a közeli mezőgazdasági területeken használt nehéz dízelolaj üzemű gépjárművek fokozott használatára a tavaszi és a nyári időszak alatt. A tavaszi mintavételi kampány alatt a Ti korrelációt mutatott Ni-lel és Br-mal, ezért feltételezhető, hogy a Ti is a dízel üzemanyag égetésből ered. A K, Cr, Mn, Fe, Zn, Pb és EC korrelációja utal a közeli biomassza égetési tevékenységre (*cf.* Godoi *et al.*, 2004).

4.2.7.3 Főkomponens-analízis

A PCA számítások során a főkomponenseket (PC) egymás után vontam ki, ezért az első PC jobban korrelált a változókkal, mint a második, stb. (ld. A3-A8. táblázatokat). Megjegyzem, csak a legfontosabb PC-ket tartottam meg forrásazonosítás céljából. A nyert PC vektorok egyes komponensei közül, amelyik töltöttsége ("loading") nagyobb volt, mint 0,7, azt erősen korreláltként, amelyik 0,4-0,7 közé esett, mint gyengén korreláltat vettem figyelembe a kiértékelések során. Az a komponens, amely 0,4-nél kisebb volt, úgy tekinthető, mint amelyik nem függ a többi változótól, vagy tekintetbe vehető egy másik főkomponensben (Costello és Osborne, 2005).

PC1 az ipari mintavételi helyen (Petroleumkaai) a P, S, K, Fe, Cu, Zn és Pb elemek erős korrelációját mutatja. Ez a PC jelzi a kőolajfinomítók és más ipari tüzelési tevékenység dominanciáját a mintavételi terület környezetében. PC2 nagy telítést mutat Al-ra, Si-ra, és közepes töltést Ca-ra és Rb-ra, amely földkéregbeli elemek hozzájárulását mutatja. A belvárosi mintavételi ponton (Borgerhout) PC1 erősen töltött az Al, Si, P, S, és K elemekre, míg közepes töltöttséget mutat a Cl, Ca, V, Fe, Zn, Br és Pb alkotókra. Ez a PC mutatja a gépjárműforgalom és az országúti por

újraszuszpendálásának kevert hatását. A Zn-t például azonosították, mint a gumiabroncs-kopásból származó elemet, míg a Fe-t, mint fékdob kopásból eredő komponenst (Manoli *et al.*, 2002). PC2 erős Fe és Cu töltöttséget mutat, és kisebb mértékű telítést a Ca, Zn, Sr és Pb elemekre. Ez a PC a nem kipufogógáz jellegű jármű eredetű emisszióra jellemző (kerékabroncs/fékbetét kopás), ugyanakkor tartalmazza a dízel emisszió és egy közeli nemesfém-finomító hatását is. Habár Pb-tartalmú adalékot már nem használnak a gépjármű-benzinben, az országúti közlekedés továbbra is jelentős Pb forrás (Heal *et al.*, 2005). A külvárosi jellegű Zelzateben PC1 nagy töltöttséget mutat az Al, Cl, K, Fe, Zn, Br és Pb, míg közepeset a Si, P, S és Cu elemekre. Ez az emisszió feltehetően a brikett égetésből származik. PC2-ben a P, S és Cr nagy töltöttsége sugallja a helyi tüzelés hatását a külvárosi környezetben.

A külvárosi/folyóparti Hasseltben a PC1 nagy korrelációt mutat a Si, S, Cl, K, Ca, Ni, Cu, Zn, Br és Pb elemekre, ami a természetes és gépjármű/hajóemisszió jelenlétét, annak kevert hatását mutatja. PC2 a Cr-ra és Fe-ra mutat korrelációt. Mindkét elem nagy töltöttsége utal az országúti porra (Manoli et al., 2002), de jelentős mennyiségű Cr származhat mobil forrásokból (pl. gépjárművek fékkopása) nagyforgalmú utak környezetében (Hu *et al.,* 2009). A vidéki/mezőgazdasági mintavételi helyen (Wingene) a K, Fe, Zn és Pb mutat viszonylag nagy töltöttséget. A K földkéregbeli eredete mellett, további, igen fontos forrása a biomassza égetés. Ezért a K-t, mint az ilyen típusú emisszió nyomjelzőjét használják (Khalil és Rasmussen, 2003). Wingene vidéki/mezőgazdasági környezetben található, ahol a biomassza tüzelés gyakori tevékenység. PC2 erős töltöttséget mutat a V, Mn és Ni elemekre. A V és Ni a dízel tüzelőolaj égetés fontos markerei (Heal et al., 2005). A többi elem feltehetően a helyi talaj szuszpendálásából származik, például, a mezőgazdasági területeken végzett munkák során. Mechelenben PC1 nagy töltöttségű az Al, Cl, K, Cu, Zn, Se és Br elemekre. Érdekesség, hogy erős korrelációt a Br-ra és Se-re csak ezen a mintavételi állomáson tapasztaltam. Brómot gyakran alkalmaznak a festékiparban, míg a Se-t főképpen az üveggyártásban adalékok és színezékek előállítására használják. Ez a PC feltehetően a közeli ipari tevékenység hatását mutatja a PM_{2.5} összetételre. PC2 a Si, P, S, Fe, Rb és Pb elemekre mutat nagy töltöttséget. Ezen elemek egy része az újraszuszpendált országúti porra jellemző (Heal *et al.,* 2005), ezért jelzi a nem kipufogógáz jellegű emissziót. Azonban a S és a P jelenléte utalhat rendre az ipari emisszióra és a biomassza tüzelésre is.

További, a fentieket kiegészítő forrásazonosítást is végeztem a PCA módszert az aeroszol (ionos alkotók, PAH) és gázszennyezőkre (NO, NO₂, SO₂, HNO₂, HNO₃, NH₃, PAH) alkalmazva. Ezeket részletesen kifejtettem a vonatkozó közleményekben (Bencs *et al.*, 2008, Ravindra *et al.*, 2006). Tömören összefoglalva ezek eredményeit, a mintavételi helyeken PC1 nagy töltöttségét figyeltem meg N- és S-tartalmú komponensekre, amelyek alátámasztják a *SOR-NOR* számítások eredményeit, azaz a Flandria feletti SIA képződést. Mint az ismert a szakirodalomból, a nitrát és szulfát aeroszolok nagymértékben képződnek a széntüzelés, a biomassza égetés és a gépjármű forgalom (kipufogógáz) emissziós forrásokból (Seinfeld és Pandis, 2016). Ennek megfelelően, ezek domináns forrásai a PM_{2.5}nek a flandriai légkörben is. A Cl⁻ és F⁻ komponensek nagy töltöttséget mutattak az ipari mintavételi helyen (Petroleumkaai) a PC1-ben és a külvárosi mintavételi helyen (Hasselt) a PC2-re. Mindkét hely viszonylag nagy hajóforgalommal rendelkezik, továbbá ipari behatással. Éppen ezért ezeknél a Cl egy része származhat helyi antropogén emisszióból. Hasseltnál a Cl⁻-ra megfigyelt nagy PC töltöttség magyarázható a viszonylag közeli papírgyártás emissziójával.

4.2.8. PM_{2.5} elemi szén (EC) és szerves szén (OC) tartalma

4.2.8.1. Hely szerinti EC és OC koncentrációk

A különböző mintavételi helyeken és kampányokban ACPM-mel nyert PM_{2.5}-beli EC és OC napi koncentrációadatait a 15. táblázatban tüntettem fel. Az EC napi legkisebb értéke 0,1 és 0,5 μ g/m³ között ingadozott, míg a maximum EC érték 1,1 és 4,4 μ g/m³ között. A tanulmányozott mintavételi helyek közül a belvárosi (Borgerhout) és az ipari (Petroleumkaai) mutatta a legnagyobb EC értékeket az első mintavételi kampányban, rendre 3,3 és 4,4 μ g/m³-t. A napi EC értékek átlaga ugyancsak kimagasló (1,3-1,5 μ g/m³) a sűrű gépjárműforgalmú belvárosi állomásnál, míg a többi, kisebb forgalmú mintavételi helynél kisebb EC értékeket (0,3-0,6 μ g/m³) figyeltem meg. Ez alól kivétel volt Petroleumkaai, amelynél megnövekedett EC koncentrációt (1,1 μ g/m³) tapasztaltam az első mintavételi kampány során, feltehetően a közeli nagymértékű ipari tevékenység és az időjárási viszonyok együttes hatásának tulajdoníthatóan. A napi OC értékek legnagyobb átlagát az egyik külvárosi állomáson (Mechelen; 10 μ g/m³) és az ipari (7,3-7,6 μ g/m³) mintavételi helyen tapasztaltam, aminek megfelelően alakultak az átlagos OC koncentrációk, rendre 4,1 és 4,2 μ g/m³. A szakirodalomban az OC adatokat gyakran, mint szerves anyag (organic material – OM) tartalmat adják meg. Az OM kiszámításához az OC értékek 1,6, vagy 2,1 faktorokkal való szorzását javasolják a városi, illetve a városon kívüli aeroszolokhoz (Turpin és Lim, 2001). Tanulmányomban az előbbit alkalmaztam az OM értékek kiszámításához (15. táblázat).

15. táblázat EC és OC napi koncentrációi és változásuk a PM_{2.5}-ben, megfelelő átlagos OC/EC arányok, átlagos OM és OM+EC értékek.

Hely jellege (rövidítés – kampány No.)	Évszak	EC (µg/m³)			OC (µg/m³)			OC/EC	OM [*]	OM+EC
		Min	Max	Átl.±SD	Min	Мах	Átl.±SD			
Ipari (P) — 1	ősz	0,2	3,3	1,1±0,8	2,0	7,3	4,1±1,3	3,7	6,6	7,7
Ipari (P) – 2	tél	0,1	1,1	0,4±0,3	0,7	7,6	2,3±1,3	5,8	3,7	4,1
Belvárosi (B) – 1	ősz-tél	0,1	4,4	1,3±1,0	1,3	4,9	2,5±1,1	1,9	4,0	5,3
Belvárosi (B) – 2	tél-tav.	0,5	3,1	1,5±0,6	1,0	5,6	2,9±1,3	1,9	4,6	6,1
Városi/Ipari (Z) – 1	tél	0,0	1,9	0,6±0,5	1,1	5,9	2,6±1,5	6,5	4,2	4,8
Külvárosi (H) – 2	ősz	0,1	1,1	0,3±0,2	1,3	5,6	2,7±1,1	9,0	4,3	4,6
Külvárosi (M)– 2	ősz-tél	0,1	1,5	0,5±0,3	2,0	10,2	4,2±1,6	8,4	6,7	7,2

az OM értékeket 1,6-os szorzófaktorral számítottam.

Meglehetősen kis EC és OC átlag koncentrációk figyelhetők meg az egyes mintavételi helyeken/kampányokban, amelyek rendre a 0,4-1,5 μ g/m³ és a 2,3-4,2 μ g/m³ közé esnek, amely megfelel a 4,1-7,7 μ g/m³ OM+EC tartománynak. Ez az intervallum hasonló azokhoz az EC+OC adatokhoz, amelyeket Gent (Belgium) PM_{2.5} teljes szén (EC+OC) tartalmára (3,9-9,7 μ g/m³) (Viana *et al.*, 2007), illetve észak-európai városok EC+OC koncentrációira (1-6 μ g/m³) jelentettek (Querol *et al.*, 2004), de valamivel kisebb, mint amit közép-európai városokban megfigyelt adatok (3-16 μ g/m³) (Querol *et al.*, 2004; Putaud *et al.*, 2004).

Mintavételi hely – kampány	EC (μ	g/m³)	ΟC (μ _ξ	g/m³)
	Min.	Max.	Min.	Max.
Ipari (Petroleumkaai) – 1	0,014	7,4	0,014	18,5
Ipari (Petroleumkaai) – 2	0,025	1,7	0,391	8,8
Belvárosi (Borgerhout) – 1	0,001	19,2	0,001	19,9
Belvárosi (Borgerhout) – 2	0,444	5,1	0,465	10,3
Ipari/Külvárosi (Zelzate) – 1	0,001	9,2	0,001	12,3
Külvárosi (Hasselt) – 2	0,006	3,1	0,858	8,1
Külvárosi (Mechelen) – 2	0,061	1,9	1,150	13,5

16. táblázat EC és OC kétórás minimum és maximum koncentrációja (ACPM mérések).

Az EC és OC kétórás csúcsértékei rendre 19 μ g/m³ és 20 μ g/m³ a belvárosi (Borgerhout) állomásnál (16. táblázat). Hasonlóan megnövekedett OC értékeket kaptam az ipari behatású mintavételi helyen (Petroleumkaai) az őszi mintavételi kampány alatt, míg az EC értéke kisebb volt (7,4 μ g/m³). A kétórás minimum EC csúcsértékét a belvárosi mintavételi helyen (Borgerhout) figyeltem meg (0,44 μ g/m³) a téli-tavaszi kampány alatt, míg a többi helyen 1-2 nagyságrenddel kisebb értékeket kaptam. Érdekesség, hogy a minimális OC értékek közül a legnagyobbat Mechelenben (1,1 μ g/m³) és Hasseltnél (0,86 μ g/m³) tapasztaltam, melyek külvárosi mintavételi pontok (mindkettőnél csak kis ipari behatás tapasztalható), bár a kevésbé intenzív, de folyamatos helyi gépjármű, illetve hajóforgalom hozzájárulhat az OC háttér megnövekedéséhez.

4.2.8.2. OC/EC arányok

Az elsődleges OC/EC arány, definíciója szerint, az elsődleges szerves szén aeroszol (azaz, amely az antropogén források közvetlen emissziójával jut a légkörbe) atmoszférikus koncentráció és a légköri EC koncentráció hányadosa. Kezdetben, a szakirodalomban 2,2 elsődleges OC/EC arányt feltételeztek, amely jelezte a légkör növekvő SOA koncentrációját (Turpin és Huntzicker, 1991). Későbbi tanulmányok (Gray *et al.*, 1986; Turpin *et al.*, 1990; Chow *et al.*, 1996) az OC/EC=2 arányt használták a SOA képződés azonosítására. Ezzel ellentétben egy frissebb tanulmány OC/EC=0,65 minimum arányt javasolja a légkörbeli SOA képződés kimutatására (Harrison és Yin, 2008).

A legtöbb mintavételi helyen viszonylag nagy OC/EC arányokat (3,7-9,0) kaptam (15. táblázat). Kivételt képezett a sűrű gépjárműforgalmú belvárosi mintavételi hely (Borgerhout, OC/EC=1,9) mindkét mintavételi kampány alatt. Különösen nagy, rendre 8,4 és 9,0 OC/EC arányokat figyeltem meg a gyenge ipari behatású külvárosi mintavételi állomásoknál (Mechelen és Hasselt), amelyeknél a gépjárműforgalom egyébként kis/közepes sűrűségű. Ezeken a helyeken tapasztalt nagy OC/EC arányok intenzív SOA képződésre utalnak, vagy pedig helyi emisszió források (pl. fatüzelés) megnövekedett légköri OC szinthez való lényeges hozzájárulását jelezhetik.

4.2.8.3. Teljes szén (EC+OC) járuléka a PM_{2.5}-hez

A teljes szén (total carbon – TC) hozzájárulás minimum értéke a PM_{2.5} koncentrációhoz 3-11% között változott, míg a maximum értéke 22% és 77% között (17. táblázat). Az átlagos TC PM_{2.5}-beli hozzájárulása viszonylag nagy a Petroleumkaai (32%), Hasselt (23%) és Mechelen (24%) mintavételi állomásoknál, míg a többi mintavételi helyen általában 14% körüli, vagy ez alatti. A nagyszámú kőolajfinomítóval rendelkező Petroleumkaai kivételével, ezek az értékek mind kisebbek, mint a PM_{2.5} OM+EC tartalmára közölt szakirodalomi értékek: pl. Gent (32-39%) (Viana *et al.*, 2007), hasonlóan, más európai nagyvárosok (20-45%) (Viana *et al.*, 2007; Putaud *et al.*, 2004; Querol *et al.*, 2004).

Mintavételi hely	Hozzájárulás (%)							
		Kampán	ıy 1.	Kampány 2.				
	Min.	Max.	Átlag±SD	Min.	Max.	Átlag±SD		
Városi/ipari (Zelzate)	3	77	14±17	-	-	-		
Külvárosi (Hasselt)	-	-	-	11	49	23±8		
Külvárosi (Mechelen)	-	-	-	7	71	24±13		
Ipari (Petroleumkaai)	9	48	32±8	8	23	14±4		
Belvárosi (Borgerhout)	8	48	14±8	4	22	12±4		

17. táblázat	Teljes szén aeroszol (EC+C	C) százalékos hozzájárulása a P	$M_{2.5}$ -hez.

4.3. Tanzániai aeroszolok vizsgálata

4.3.1. Meteorológiai körülmények

A tanzániai mintavételi kampányok idején, a tengerpart menti és a félvárosias mintavételi helyeken a száraz és esős szezon alatt a $T_{\acute{a}t\prime}$ rendre 24-30 °C és 25-29 °C között ingadozott, míg a RH rendre 65-82% és 66-88% tartományokban. A mintavételi pontok időjárását döntően befolyásolják a passzátszelek, amelyek fő irányai észak-északkeleti (ÉÉK) (száraz évszakban) és dél-délkeleti (DDK) (esős évszakban). Az ÉÉK-i és a DDK-i irányú szelek áthaladnak rendre az Indiai-óceán és a szomszédos madagaszkári területek felett. Az 1970-2000-es évek meteorológiai adatai szerint az átlagos szélerősség 3-4 m/s az esős szezonban, míg kicsivel nagyobb (3,5-4,3 m/s) a száraz évszakban.

A vidéki mintavételi helyet T_{dt} =21-29 °C jellemezte a száraz időszakban és 60-72% RH, míg a szél döntően DK-i irányból fújt. Az esős évszak alatt az uralkodó szélirány KDK-i volt. Az átlagos havi csapadékmennyiség (valamint minimum-maximum értékei) a tengerparti, a félvárosias és a vidéki mintavételi helyen rendre 82 mm (2-409 mm), 89 mm (4-302 mm) és 80 mm (6-316 mm) volt.
4.3.2. Légköri elemi aeroszol összetétel szezonális és hely szerinti változása

A vidéki mintavételi ponton a kitelepített mintavételi eszközök gyenge biztosíthatósága miatt, csak rövidebb mintavételi kampányokra volt lehetőség (kampányonként hetente 3-4 mintavétel), amely 21-28 mintát eredményezett egy-egy évszakra. Mindegyik mintavételi helyen a száraz évszakban tapasztaltam nagyobb átlagos/medián elemkoncentrációkat, összevetésben az esős évszakkal, a S, Fe és Zn kivételével (40. ábra). Ezekre az elemekre időnként tapasztalható ellentétes szezonális trend az időjárás hatásának tulajdonítható; például a szélirány megváltozásnak, amely lényegesen befolyásolja a vidéki mintavételi helyet érő aeroszol szennyezést. A teljes elemkoncentráció csúcsértékét a tengerparti mintavételi helynél mértem, a száraz és az esős évszakban egyaránt, rendre 18,5 és 15,3 μg/m³-t. Ezt követte némileg kisebb koncentrációkkal a félvárosias (15,7 és 12,1 μg/m³), valamint a vidéki (14,2 és 11,9 μg/m³) mintavételi pont. Ezek a koncentrációk valamivel nagyobbak, mint a PM₁₀ elemösszetétele Morogoro egy vidéki mintavételi helyére és egy Dar es Salaam-i, városi mintavételi helyre, 2005-ben az esős szezon alatt, rendre 4,4 és 10,4 µg/m³ (Mkoma et al., 2009b). Ez az eltérés a vizsgált aeroszol frakciók különbözőségéből adódik (TSP a jelen tanzániai tanulmányban vs. szakirodalomi PM₁₀). A megfigyelt kisebb PM koncentrációk, összevetésben az európai adatokkal (pl. Viana et al., 2007; Bencs et al., 2010) annak tulajdoníthatók, hogy jóval nagyobb T_{átl} tapasztalható a szubszaharai mintavételi helyeken, amely elősegíti az ammóniumsók nagyobb részének gyors elpárologását és/vagy disszociációját a környező levegőben.



40. ábra Elemi aeroszol komponensek átlagos koncentrációja, fluktuációja, hely- és évszak specifikus változása TSP-ben a három tanzániai mintavételi ponton.

A száraz évszakban a legnagyobb légköri koncentrációkat a Si, K, Ca, Fe, Al és Cl elemekre figyeltem meg a tengerparti mintavételi állomásnál, míg a Zn és S csúcsértékeit rendre a félvárosias és a vidéki helynél kaptam (40. ábra). Ezen elemek mindegyike nagymértékű változást mutatott minden egyes kampányban és mintavételi helyen. Az esős évszakban a Si, K, Fe és Al legnagyobb koncentrációját a vidéki mintavételi ponton tapasztaltam, míg a Ca-Cl és a Zn-S csúcsértéket ért el rendre a tengerparti és a félvárosias mintavételi ponton. A nyert adatokból úgy tűnik, hogy az esős évszak alatt a helyi szennyező források főszerepet játszanak az egyes mintavételi pontok aeroszol összetételének szabályozásában. Érdekesség, hogy Mkoma és mtsai (2009b) szintén nagyobb medián Al és Fe koncentrációkat és azok nagyobb mértékű fluktuációját figyelték meg Morogoro vidéki mintavételi állomásánál, összevetésben egy Dar es Salaam-i városi mintavételi ponttal.

A csapadékos évszak alatt, a földkéregbeli eredetű elemek (Si, Ca, Fe és Al) átlagos/medián koncentrációja csökkent minden egyes mintavételi ponton, összevetésben a száraz évszakkal, ami annak tulajdonítható, hogy kevesebb talaj/por szuszpendálódott a levegőben a gyakori esőknek köszönhetően. Ezzel ellentétben az antropogén elemek koncentrációja, mint pl. K és Zn gyakorlatilag megegyező maradt mindkét évszakban. A tengerparti és a félvárosias mintavételi ponton általában nagyobb átlagos/medián légköri Cl és S koncentrációt figyeltem meg az esős évszakban, összevetve a

száraz évszak adataival, amely az Indiai-óceán felőli légáramlatokkal szállított tengeri só aeroszolok jelentős hozzájárulásának tulajdonítható. Azonban a vidéki mintavételi helyen lecsökkent, vagy legalábbis hasonló szezonális koncentrációkat kaptam az utóbbi elemekre.

A jelen tanulmányban nyert medián légköri elem koncentrációk általában elég jó egyezést mutatnak a szakirodalomi PM₁₀ elemi medián koncentrációkkal és tartományokkal, amelyeket egy Dar es Salaam-i városi mintavételi helyen kaptak a 2006-os esős évszakban (Mkoma *et al.*, 2009b). Eltérést a Zn és S esetében tapasztaltam, rendre kisebb és nagyobb mediánnal, ami a mintavételezett aeroszol mérettartományok különbözőségének, illetve a hely-specifikusságnak tulajdonítható.



41. ábra Elemi komponensek relatív hozzájárulása a légköri TSP összetételéhez a tanzániai mintavételi helyeken a száraz és az esős szezonban.

A különböző elemi aeroszol alkotók relatív hozzájárulása a PM tömeghez a 41. ábrán látható. A Si, K és Al elemek járuléka nem mutat szezon-, illetve hely szerinti trendet, értékük rendre 14-17%, 5-6% és 4-6%. Feltehető, hogy ezen elemek a felszíni kőzet/talaj mállásával kerülnek a légkörbe, így hozzájárulásuk is hasonló az egyes területeken és a különböző évszakokban. A Fe esetében a hozzájárulás hasonlóan kicsi (4-7%), mint az Al és K esetében, de a Fe növekvő trendet mutat a tengerparti mintavételi ponttól a vidéki felé. Ezzel ellentétben a Ca relatív hozzájárulása igen széles tartományban változik 23-40%, és csökkenő trendet mutat a tengerparti helytől távolodva a félvárosias és a vidéki mintavételi pont irányába. A Zn esetében a relatív hozzájárulás viszonylag kismértékű, de annak fluktuációja nagy (0,4-3,4%), csúcsértékét mindkét szezonban a félvárosias mintavételi helyen éri el, ami azt mutatja, hogy döntően helyi antropogén emisszióból származik. A Cl hozzájárulás váltakozó (10-21%). Ahogy az várható, csökkenő relatív hozzájárulás tapasztalható a tengerpartról a vidéki mintavételi hely felé távolodva. Az antropogén eredetű S-aeroszolok relatív járuléka szintén erősen fluktuál (9-31%), de az aeroszolbeli Cl-ral ellentétben növekvő trendet mutat a kontinens belseje felé haladva, és általában nagyobb mértékű az esős évszakban.

4.3.3. Vízoldható aeroszolok

4.3.3.1. lonok viszonylagos hozzájárulása

A vízoldható aeroszol frakció domináns ionos alkotói a Na⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ és Cl⁻, amelyek relatív hozzájárulása a teljes ionos aeroszol összetételhez rendre 8-15, 8-17, 6-20, 15-30 és 38-52%, a különböző kampányok alatt és évszakokban (42. ábra). A Na⁺ és SO₄²⁻ viszonylagos hozzájárulása általában csökkent, míg a Ca²⁺, NO₃⁻ és Cl⁻ hozzájárulása növekedett a tengerparti mintavételi helytől távolodva a félvárosias és a vidéki mintavételi pont felé. Az NH₄⁺ relatív hozzájárulása hasonló a tengerparti és a félvárosias mintavételi állomásoknál (3-4%), míg valamivel nagyobb a vidéki mintavételi helynél (6%). Mind a K⁺, mind a Mg²⁺ hasonlóan kis hozzájárulású, 1-3% között váltakozott, függetlenül a mintavételi hely jellegétől és/vagy az évszaktól.



42. ábra Vízoldható szervetlen aeroszol komponensek relatív koncentrációja a három tanzániai mintavételi helyen a száraz és az esős évszakban.

4.3.3.2. Ionos aeroszolok szezonális és hely szerinti változása

Az ionos aeroszol komponensek teljes koncentrációja a száraz és az esős évszak alatt is csökkenő trendet mutat a tengerparti, félvárosias és vidéki mintavételi helyek sorrendjében (43. ábra). A száraz évszakban a teljes ionos komponens koncentráció lényegesen nagyobb (30-50%), mint az esős évszakban mindhárom mintavételi pontnál.



43. ábra Vízoldható szervetlen aeroszolok ionos komponenseinek koncentrációja és változásuk a három tanzániai mintavételi helyen a száraz és az esős évszakban.

Száraz évszak. – Az átlagos légköri Na⁺ és Ca²⁺ koncentráció a tengerparti és a vidéki mintavételi helyen érte el a maximumát, amely rendre 2,3 és 1,5 μg/m³ (43. ábra). A Na⁺ esetében ez a tengeri só aeroszolok hozzájárulásának tulajdonítható, ami az Indiai-óceán felőli légtömegek hatását jelzi. A vidéki mintavételi ponton tapasztalt megnövekedett Ca²⁺ koncentrációja a szél által felkavart/atmoszférába juttatott, újraszuszpendált finom talajpornak tulajdonítható, a környező, döntően sivatagos terület felett. Nem zárható ki a viszonylag közeli ipari aktivitás hatása sem: mészkőbánya 10 km-re DK-re és cementgyár 10 km-re ÉK-re a mintavételi helytől. A szakirodalom hasonló eredményeket közöl új-zélandi városokra, ahol nyáron nagy légköri Na⁺ koncentrációt, míg télen nagy Ca²⁺ koncentrációt figyeltek meg (Wang és Shooter, 2001). Ezeken a mintavételi helyeken a fő Na⁺ forrás a Csendes-óceán és a Tasman-tenger felől érkező levegővel szállított tengeri só

aeroszol. Mkoma és mtsai (2009a) szintén nagy Na⁺ koncentrációt kaptak durva légköri aeroszolokra (2,8±1,0 μg/m³) a 2005-ös száraz évszakban Dar es Salaam egy városi mintavételi pontján.

A K⁺ légköri átlagkoncentrációja 0,2 μ g/m³ a félvárosias és a vidéki mintavételi helyeken, míg valamivel nagyobb értéket kaptam a tengerparti mintavételi ponton (0,3 μ g/m³), amely feltételezhetően a helyi biomassza égetési tevékenységnek tulajdonítható. Ezek a koncentráció adatok valamivel kisebbek, mint a szakirodalomban közölt durva (PM₁₀₋₂) és finom (PM₂) frakciók összege, azaz 0,39±0,15 μ g/m³ és 0,27±0,15 μ g/m³, Dar es Salaamra a 2005-ös száraz évszakban (Mkoma *et al.*, 2009a).

A SO42- légköri koncentrációja bizonyult a legnagyobbnak, összevetésben a többi detektált anionnal, kivéve a vidéki mintavételi helyet az esős évszakban (43. ábra). A SO4²⁻ koncentrációja a száraz évszak alatt összemérhető azokkal, amelyeket Dar es Salaamban (2,7 μg/m³) (Mkoma *et al.*, 2009a), Szingapurban (5 μg/m³) (Karthikeyan és Balasubramanian, 2006) és Ahmedabadban (4,6 µg/m³) (Rastogi és Sarin, 2005) figyeltek meg. A vizsgált három tanzániai mintavételi pontot tekintve, a Cl⁻ volt a következő domináns ionos aeroszol komponens, amelyet a NO₃- követett. Nem véletlenül, a legnagyobb légköri Cl koncentrációt a tengerparti és a félvárosias mintavételi állomásoknál tapasztaltam (≈2 μg/m³). Magától értetődően a part menti mintavételi hely aeroszol összetételét nagymértékben befolyásolja a tengeri levegő. A vidéki mintavételi pont azonban jóval kisebb antropogén behatásnak van kitéve, mint a félvárosias hely, ezért az előbbinél a tengeri aeroszol Cl koncentráció nagyobb lehet, mint az utóbbi mérési ponton, a légtömegek által szállított tengeri aeroszolok kisebb mértékű átalakulása miatt. Érdekesség, hogy a NO3⁻ átlagkoncentrációja a vidéki mintavételi ponton bizonyult a legnagyobbnak (1,1 µg/m³), amely feltehetően az antropogén szennyezés légtömegek általi nagytávolságú szállításából ered. A szakirodalom valamivel nagyobb átlagos Cl⁻ koncentrációt (5,1 μg/m³), de kisebb NO₃⁻ koncentrációt (0,99 μg/m³) közöl PM₁₀-re Dar es Salaam egy városi mintavételi helyére vonatkozóan (Mkoma et al., 2009a).

Esős évszak. – Az átlagos Na⁺ koncentráció a 0,5-0,9 µg/m³ között változott, és átlagértéke kismértékben csökkent a félvárosias, tengerparti és vidéki mintavételi hely sorrendben (43. ábra). Az átlagos légköri Ca²⁺ 0,7-1,1 µg/m³ között fluktuált, és arányosan növekvő értéket mutatott a félvárosias, vidéki és tengerparti hely sorrend szerint. A szakirodalom szerint valahogy nagyobb Na⁺ és Ca²⁺ koncentrációt (rendre 1,2 és 4,5 µg/m³-t) mértek Dar es Salaamban a 2006-os esős évszak alatt (Mkoma *et al.*, 2009a), mely leginkább helyi emissziónak tulajdonítható.

Esők általi nedves ülepedéssel az aeroszolok hatékonyan mosódnak ki a légkörből (Seinfeld és Pandis, 2016). Az egyes aeroszol komponensek légköri koncentrációi között a különböző mintavételezett években/szezonokban tapasztalt eltérés magyarázható meteorológiai változásokkal (pl. csapadékmennyiség, szélirány). A K⁺ és a Mg²⁺ átlagkoncentrációja eléggé hasonlóan alakult mindhárom mintavételi helyen, azaz 0,16-0,25 μ g/m³ között fluktuált (43. ábra). Az NH₄⁺ koncentrációja közel azonos volt a tengerparti és a vidéki mintavételi terület felett (≈0,35 μ g/m³), míg valamivel kisebb szintet ért el a félvárosias mintavételi ponton (0,24 μ g/m³). A fenti aeroszol komponensek némelyike mintavételi hely szerinti koncentráció-változásának hiánya kis légköri koncentrációjuknak és a helyi emissziós források esős évszak alatti dominanciájának tulajdonítható.

A SO_4^{2-} legnagyobb átlagkoncentrációját (2,5 µg/m³) a tengerparti mintavételi ponton figyeltem meg (43. ábra). Ez helyi, megnövekedett antropogén behatásnak tudható be, azaz a nagyobb környezetbeni SO_2 kibocsátásnak (ld. 4.3.4. alfejezet). Érdekes módon, a NO_3^- koncentráció a legkisebb a félvárosias mintavételi ponton (0,5 µg/m³), míg a Cl⁻ koncentrációja a csúcsértékét a vidéki mintavételi hely felett érte el (1,9 µg/m³). Jelen tanzániai tanulmányban az anionos komponensekre vonatkozó koncentrációadatok összemérhető nagyságúak azokkal, amelyeket Dar es Salaam egy városi mintavételi helyére közölnek a 2006-os esős évszakra (Mkoma *et al.*, 2009a).

4.3.4. Gázfázisú légköri szennyezők

A száraz évszakban a monitorozott gázfázisú szennyezők közül az ózon bizonyult a legnagyobb koncentrációjúnak. Értéke a 25-35 μg/m³ tartományban váltakozott, míg maximumát a vidéki mintavételi ponton ért el (18. táblázat). Ez az időjárási körülményeknek tulajdonítható, mint például a tiszta, felhőtlen égbolt, nagy mennyiségű napsugárzás és kis légmozgás (4 m/s alatti átlagos

szélerősség), amelyek elősegítik a fotokémiai folyamatok intenzívebbé válását. A legkisebb légköri SO₂ koncentrációt a vidéki mintavételi helyen tapasztaltam (0,94 µg/m³), mivel ez pont viszonylag messze fekszik az antropogén forrásoktól. A légköri SO₂ koncentráció csúcsértékét (5,1 µg/m³) a félvárosias mintavételi helyen az esős évszak alatt figyeltem meg, amely megfelelt a csapadékos szezonban valamelyest csökkent fotokémiai aktivitásnak, az időnként borult égboltnak (tehát kisebb intenzitású napsugárzásnak) köszönhetően. A félvárosias mintavételi hely megnövekedett NO₂ koncentrációt mutatott, amely a közeli villamos erőmű, buszpályaudvar és egy állandó, sűrű tömegközlekedésű csomópont (amelyen döntően régi, használt gépjárművekkel zajlik a forgalom) kombinált hatásának tulajdonítható. További ilyen helyi emissziós forrás lehet, a könnyűipar (pl. fémhegesztési műhelyek, textilgyárak és egy helyi sörgyár). Itt jegyezem meg, hogy 2004 októbere és 2006. között a helyi telepítésű, nagyteljesítményű, dízelüzemű villamos generátorok fokozott használata is jellemző volt a mintavételi hely környezetére. Erre a kialakult aszályos időszak miatt volt szükség, amely erősen korlátozta a vízerőművek működését. A SO₂ és NO₂ hasonló koncentrációtrendet követett, amelyek csúcsértéküket a félvárosias mintavételi helyen érték el.

	uuutoku	tanzamarmin	tuveten nei	yeken a sean	ue es de eso.	5 CV32ukb		
Mintavételi hely	Évszak	Átlagos szélerősség (m/s)	Átlagos csapadék (mm)	Konce	ntráció (µg/r	n³)	Mintavéte napok sz	lezett áma
				SO ₂	NO ₂	O ₃	SO ₂ /NO ₂	O ₃
Tengerparti	száraz	4,9	0,3	2,2±1,9	10,8±2,0	27±5	56	84
	esős	4,1	7,6	4,4±1,4	9,2±4,9	35±4	56	84
Félvárosias	száraz	4,7	0,9	4,1±2,3	13,4±5,9	27±4	56	42
	esős	3,3	7,2	5,1±4,6	10,5±3,0	20±7	56	84
Vidéki	száraz	4,3	0,5	0,94±0,86	5,0±1,5	34±15	42	84
	esős	2,8	6,9	2,2±1,3	5,1±1,0	25±12	42	84

18. táblázat Gázszennyezők napi koncentrációjának átlaga, változásuk (±SD) és meteorológiai adatok a tanzániai mintavételi helyeken a száraz és az esős évszakban.

4.3.5. Légköri gáz-aeroszol konverzió vizsgálata

4.3.5.1. Kén és nitrogén konverziós faktorok

A három mintavételi ponton az átlagos NSS-SO₄²⁻ koncentráció nagyobb a száraz évszakban, mint az esős szezon alatt (19. táblázat). Ezek az értékek általában egyeznek azzal a megfigyeléssel, amit Mkoma és mtsai (2009b) közölnek Dar es Salaamra. A száraz évszakban mindegyik mintavételi helyen hasonló NSS/összes SO₄²⁻ arányt kaptam, amely 90,5-91,8% között váltakozott. Ez úgy értelmezhető, hogy a szulfát aeroszol jelentős része antropogén eredetű, míg kb. 8-10%-a tengeri aeroszolokból származik. Másrészről az esős évszak alatt a NSS/összes SO₄²⁻ aránya jóval szélesebb határok (84,3-93%) között ingadozott. Különösen lecsökkent értékeket kaptam a félvárosias és a vidéki mintavételi helyeken, azaz rendre 86,9 és 84,3%-ot, amely jelzi a nagyobb tengeri só aeroszol SO₄²⁻ hozzájárulást a kontinentális aeroszol összetételhez és a kisebb fotokémiai aktivitást.

19. táblázat	Nem tengeri só eredetű (NSS) szulfát, aeroszol klorid faktor (Clsea, Clres és Clloss) átlas	igok,
változásuk és	a tengeri só aeroszol tartalom a tanzániai mintavételi helyeken különböző évszakok	kban.

Hely	Évszak	NSS-SO₄²- (µg/m³)	NSS-SO ₄ ²⁻ (teljes SO ₄ ²⁻ %-a)	Cl _{sea} (µg/m³)	Cl _{res}	Cl _{loss} (µg/m³)	Cl _{loss} (%)	Tengeri só aeroszol (μg/m³)	n
Tengerparti	száraz	5,89±5,1	90,5	4,16±3,83	0,70±0,40	2,21±3,32	30,2	5,29	28
	esős	2,27±0,77	93,0	1,25±0,90	1,80±1,03	-0,37±0,81	-79,8	2,62	28
Félvárosias	száraz	3,62±2,26	91,8	2,83±1,36	0,85±0,57	0,95±1,73	38,5	4,15	28
	esős	2,25±1,48	86,9	1,6±1,26	0,63±0,46	0,12±1,88	37,1	2,78	28
Vidéki	száraz	4,10±2,96	90,9	2,77±1,62	0,80±0,34	0,79±1,0	20,1	4,21	21
	esős	1,02±1,00	84,3	0,97±0,61	2,49±1,58	-1,10±0,61	-91,1	2,67	21

n – mintavételezett napok száma.

Az átlagos NOR értékek 0,015-0,067 között váltakoztak a tanzániai mintavételi pontokon (44. ábra). A legnagyobb NOR értékeket a vidéki mintavételi helyen tapasztaltam, mindkét évszakban. Ezt szintén tükrözik a napi NO₂ koncentrációra kapott eredmények (18. táblázat), amelyre a csúcsértéket a félvárosias mintavételi helyen tapasztaltam a száraz évszakban, ennek megfelelően kicsi NOR értékekkel (44. ábra). A tanzániai mintavételi helyekre megfigyelt átlagos NOR értékek általában nagyobbak, mint a Flandria felett tapasztaltak, ami jelzi a másodlagos nitrát aeroszol hatékonyabb képződését prekurzor gázokból a szubszaharai területek felett.



44. ábra SOR, NOR és NR átlagos értékei és változásuk a három tanzániai mintavételi helyen a száraz és az esős évszakban.

Az átlagos *SOR* értékek mindhárom mintavételi helyen nagyobbak a száraz évszakban, mint az esős évszak alatt (44. ábra), amely a nagyobb napi átlag hőmérsékletnek tulajdonítható. A teljes tanzániai kampány átlagos *SOR* értéke 0,46±0,21, míg a szezonális átlagok rendre 0,59±0,21 és 0,32±0,09 a száraz és az esős évszakra. Tehát a másodlagos szulfát aeroszol képződés hatásfoka lényegében közel kétszeres a száraz évszakban, összevetésben az esős szezonban tapasztalttal. A szakirodalomnak megfelelően, ha a *SOR* értéke kisebb 0,1-nél, akkor a szulfát főképpen elsődleges emissziós forrásokból származik (Truex *et al.*, 1980), míg ennél nagyobb (PM_{8.0}-beli SO₄²⁻-ra számolt) *SOR* értékek a SO₂ légkörbeli fotokémiai oxidációját jelzik (Ohta és Okita, 1990). Mivel a tanzániai mintavételi helyekre számított *SOR* értékek lényegesen nagyobbak 0,1-nél, ezért megállapítható, hogy a szulfát aeroszol képződése főképpen fotokémiai oxidációval következik be. Összevetve az Északi-tengernél tapasztalt *SOR* értékekkel (Horemans *et al.*, 2009), a tanzániai *SOR* értékek szignifikánsan nagyobbak (44. ábra). Tanzániában az év folyamán jóval hosszabb a napsütéses órák száma (sugárzási intenzitás) és nagyobb a $T_{áth}$ amely megnöveli a fotokémiai folyamatok, így a troposzférikus SO₂ oxidációjának sebességét is (SO₄²⁻-tá).

A tanzániai trópusi klímát figyelembe véve, érdemesnek látszott a Shaw és Rodhe (1982) szerinti nyári *SOR* tartományok szerinti mintavételi hely besorolást követni mindkét (száraz és esős) évszakra (ld. 3.2.1. alfejezet), amivel a területek pontosabb forrás/nyelő jelleg szerinti osztályozása érhető el. Ennek megfelelően, a tanulmányozott tanzániai mintavételi pontok általában nyelőként viselkednek a száraz évszakban, míg az esős évszak alatt a kombinált (forrás/nyelő) jelleg dominál. Kivételt jelent a félvárosias mintavételi pont, amely szintén forrás/nyelő jellegű a száraz évszakban.

4.3.5.2. Neutralizációs arány

A tanzániai mintavételi helyekre megfigyelt NR általában egy alatti, rendre 0,25 és 0,41 átlagos értékekkel a száraz és az esős évszakra, amely jelzi az erős aeroszol savasságot (44. ábra). Az esős évszakban a NR értéke mindegyik mintavételi ponton lényegesen, 20-60%-kal nagyobb, mint a száraz évszakban. Ez megfelel a savas aeroszol komponensek (nitrát és szulfát) lecsökkent légköri

koncentrációjának, amelyet azok csapadék általi részleges kimosódása okoz (19. táblázat, 43. ábra). Amint az várható, a legkevésbé savas légköri környezet az esős évszak alatt figyelhető meg 0,63 átlagos NR értékkel a vidéki mintavételi ponton, míg a legkisebb átlagos NR-t (0,23) a tengerparti mintavételi helynél tapasztaltam. Ezek a NR adatok sokkal kisebbek, mint a flandriai külvárosi/vidéki mintavételi pontokra megfigyelt értékek (0,8-2,1), amelyek inkább enyhén savas, illetve bázikus aeroszol összetételt tükröznek (ld. 4.2.6.3. alfejezet).

4.3.6. Tengeri só aeroszol hozzájárulás

A monitorozott tanzániai mintavételi pontokon a Cl_{sea} 2-3-szor nagyobb a száraz évszakban (átlag: 3,25 µg/m³), mint a csapadékos szezon alatt (átlag: 1,08 µg/m³) (19. táblázat), ami jelzi az időjárási frontok hatását a helyi légkör összetételén. Amint az várható, minél távolabbi a mintavételi pont elhelyezkedése a tengertől, annál kisebb a Cl_{sea} és Cl_{loss} , míg annál nagyobb a Cl_{res} értéke. A száraz évszakban a Cl_{loss} 0,79-2,2 µg/m³ között változott, de a csapadékos évszakban a Cl_{loss} értéke negatív, ami utalhat további Cl források jelenlétére (pl. ipari fehérítők gyártásából származó Cl emisszió), vagy tengeri só aeroszol és gázfázisú komponensek direkt kölcsönhatására, amely eredményezheti az extra mennyiségű aeroszol Cl-t (Laskin *et al.*, 2003).

Amint az megfigyelhető, a mintavételi helyeken a tengeri só aeroszol hozzájárulás kb. 1,5-2szer nagyobb a száraz, mint az esős évszakban (19. táblázat). A száraz évszakban a tengeri só aeroszol hozzájárulás csökkenő trendet mutat a tengerparti mintavételi helytől távolodva a félvárosias és a vidéki mintavételi hely irányába. A megfigyelt tengeri só aeroszol koncentrációk általában hasonlók Dar es Salaam egy városi pontjára közölttel (4,4 μ g/m³) (Mkoma *et al.*, 2009b). Érdekesség, hogy a csapadékos évszak alatt igen hasonló tengeri só aeroszol koncentráció (≈2,2 μ g/m³) figyelhető meg mindhárom mintavételi ponton, amely az időjárás erős szezonalitásának tulajdonítható, azaz a megváltozott, döntően óceáni szélirány és a gyakori esőzések hatásának (ld. 4.3.1. alfejezet).



45. ábra Szervetlen ionos alkotók koncentrációarányai aeroszolokban a három tanzániai mintavételi helyen a száraz és az esős évszakban, valamint a megfelelő referencia adatok tengervízre.

Megvizsgálva az aeroszolbeli ionok tömegarányát, a Mg^{2+}/Na^+ aránya 0,15-0,32 között változik a különböző mintavételi helyeken/évszakokban, rendre 0,19 és 0,25 átlagos értékkel a száraz és az esős szezonban (45. ábra). Ezek az értékek eléggé közel esnek a tengervízben mérhető átlagos Mg^{2+}/Na^+ arányhoz (0,12), ami azt sugallja, hogy a légkörben szuszpendált Mg^{2+} döntő hányada tenger felett képződött aeroszolokból származik. Másrészről megállapítható, hogy a számított Ca^{2+}/Na^+ , K⁺/Na⁺, és SO₄²⁻/Na⁺ tömegarányok szignifikánsan nagyobbak, mint a tengervízben mért megfelelőik, azaz rendre 0,039, 0,036, és 0,25. Ez az eredmény alátámasztja, hogy a Ca^{2+} , K⁺ és SO₄²⁻ inkább, más, helyi (kontinens feletti), sokkal dominánsabb emissziós forrásokból származnak, azaz ezek a komponensek nagyobbrészt nem a tengervíz aeroszol-képzésével létrejött aeroszolok alkotói.

4.3.7. Forrásazonosítás

4.3.7.1. Ionos és elemi alkotók szezonális és hely szerinti korrelációja

Általános trendek. – A Na⁺ és NH₄⁺ erősen korrelált egymással és a SO₄²⁻-tal, de kevésbé a Mg²⁺ és Cl⁻ alkotókkal (20. táblázat). A Cl⁻ szintén jól korrelált SO₄²⁻-tal, de kevésbé NO₃⁻-tal. Ez sugallja a savas gázok (pl. H₂SO₄ és HNO₃) heterogén reakcióját tengeri só aeroszolokkal. Ennek megfelelően az utóbbiak "kopása" már előfordul a part menti helyeken, de onnan távolodva növekvő mértékű a szárazföld belső területei felett. Ezek a heterogén "kisózási" folyamatok döntően befolyásolhatják a másodlagos aeroszol (pl. SIA) képződést (Ro *et al.*, 2005). A SO₄²⁻ aeroszolok részben antropogén kibocsátásból származnak, részben természetes emissziós forrásból. Az utóbbira jó példa az óceánok és tengerek felett tapasztalható, algák által termelt DMS kibocsátás, amely a légkörben először SO₂-dá, majd SO₄²⁻-tá alakul át (Allen *et al.*, 1997). A tanzániai tengerparti mintavételi helyen inkább az antropogén emisszió dominál, mivel a kikötői (gépjármű, hajó) forgalom és az ipari kibocsátás megnöveli a NO_x és SO₂ légköri koncentrációját, így a SIA képződés valószínűségét is.

Aeroszol alkotó	Tenge	rparti	Félvái	osias	Vide	éki
	Száraz	Esős	Száraz	Esős	Száraz	Esős
Na⁺	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , (Mg ²⁺ , Cl ⁻)	(NH4 ⁺)	$SO_4^{2-}, Mg^{2+},$ (NH ₄ ⁺ , K ⁺)	(NO_{3}^{-}, K^{+})	NH ⁺ ₄ , SO ⁻ ₄ , Cl ⁻ , (Mg ²⁺)	(Cl ⁻), NO ₃ ⁻ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻
${\rm NH_4}^+$	SO₄²⁻ , (Cl ⁻ , Mg ²⁺)	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Ca ²⁺ , (Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻)	Mg ²⁺ , (Ca ²⁺)	$(NO_3, SO_4^2, Mg^{2+}, CI)$	K ⁺ , (Cl ⁻ , Ca ²⁺)
K⁺	(NO ₃)	(Ca ²⁺ (a), NO ₃ ⁻ (a))	(Mg ²⁺)	-	-	(Ca ²⁺ , Cl ⁻)
Mg ²⁺	(Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻)	(SO ₄ ²⁻)	SO ₄ ²⁻ , (K ⁺)	(SO ₄ ²⁻)	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , (Cl ⁻ , Ca ²⁺)	NO_{3}^{-} , (Cl ⁻ , Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻)
Ca ²⁺	, (NO₃ ⁻)	-	-	(Cl ⁻)	(Cl ⁻ , NO ₃ ⁻)	(Cl ⁻)
Cl	SO4 ²⁻	(NO ₃ ⁻)	-	-	SO_4^{2-} , (NO ₃)	(NO ₃)
SO ₄ ²⁻	-	-	-	NO ₃	NO ₃	-
Si	Al , Fe, Zn , (Ca, S)	Fe, Cl(a) , (Ca, Zn, S)	(AI)	Al , Fe, (Ca, Zn)	S(a), Al , Ca, Fe, (Zn)	Al, (Fe, K, S(a))
К	(Al, Ca)	-	Al, (Zn(a))	(S(a))	Al, Ca(a)	(Ca, Al, Fe)
Ca	Al, (Fe, Zn, S)	S, (Fe, Zn, Al, Cl(a))	-	Al, Fe, (Zn)	Cl(a)	K, Fe, Cl, (Zn)
Fe	Zn, S, (Al)	Cl(a) , (Zn, S)	S	Al, (Zn)	(Al, Zn(a)), S(a)	Al, S(a)
Zn	Al, (S)	(S, Cl(a))	(AI)	(AI)	S, Al(a)	Cl
AI	(S)	(S)	-	-	S(a)	S(a)
S	-	(Cl(a))	-	(Cl(a))	-	-

20. táblázat Ionos és elemi aeroszol-összetevők korrelációja különböző évszakokban a három tanzániai mintavételi helyen.

Jelölés magyarázat: (a): antikorreláció; kövér és normál betű: korreláció szignifikáns rendre 0,01 és 0,05 megbízhatósági szinten (r>0,7); zárójelben: gyenge korreláció (r=0,4-0,7).

A száraz évszak alatt vélhetően a részben átalakult tengeri só aeroszol légtömegek általi nagytávolságú szállítása következik be az óceántól a szárazföld belsejébe, amely alatt szárazföldi, antropogén eredetű gázfázisú és aeroszol légszennyezőkkel érintkezve az összetételükben további változások következnek be. Másrészről megállapítható, hogy az aeroszolbeli (TSP) elemkoncentrációk korrelációja hasonló a vidéki mintavételi területen, ahhoz, amit a tengerparti helyre számoltam.

A Mg²⁺ és Ca²⁺ általában kis mértékben korrelált a Cl⁻-dal, de rendre jól korreláltak a SO₄²⁻-tal és NO₃⁻-tal, ezért feltételezhető, hogy rendre tengeri só és földkéreg/talaj eredetűek. A Si jól korrelált pár földkéregbeli és antropogén elemmel, mint például Al, Fe és Zn, de általában gyenge korrelációt mutatott Ca-mal és S-nel. Az esős évszakban kevesebb korrelációt figyeletem meg a TSP-beli elemek között, mint a száraz évszakban, ami a meteorológiai körülményeknek és/vagy az antropogén, földkéreg és tengeri eredetű aeroszolok kisebb mértékű keveredésének tulajdonítható. *Hely szerinti trendek.* – A tengerparti mintavételi helyen K⁺ korrelációt mutat a NO₃⁻-tal, ezért feltételezhető, hogy fő forrása a biomassza égetés. Mkoma és mtsai (2009a) is hasonló megfigyelést tettek egy Dar es Salaam-i városi mintavételi ponton. A vidéki mintavételi helyen a földkéreg/talaj eredetű Si és Fe antikorrelációt mutatott a teljes aeroszol Cl tartalommal (EDXRF-val meghatározott koncentráció), ami mutatja, hogy az utóbbi döntően a tenger felett képződött (tengeri só permet) aeroszolokból származik. Az esős évszakban az NH₄⁺ erősen korrelált a Cl⁻-dal és/vagy NO₃⁻-tal, ami az NH₄Cl és NH₄NO₃ aeroszolok jelenlétét sugallja. Valószínű az is, hogy ezek a viszonylag illékony légköri komponensek jobban stabilizálódnak a kondenzált (aeroszol) fázisban az esős évszakban.

A Cl, S és K korrelált/antikorrelált a Zn-kel, ami mutatja, hogy ez az elem az ipar/gépjárműforgalom okozta légszennyező-kibocsátásból ered. Mkoma és mtsai (2009b) szintén megfigyelték a Zn-t a Dar es Salaam-i városi levegőben, mint az ipari kibocsátás egyik fontos indikátorát. A száraz évszak alatt a Mg^{2+} korrelált a NO_3^{-} -tal, ami mutatja a $Mg(NO_3)_2$ sók domináns jelenlétét a légköri aeroszolban a $MgSO_4$ helyett. Meg kell azt is jegyezni, hogy a szélsebesség gyengén korrelált, míg a csapadékmennyiség antikorrelált az ionos komponensek troposzférabeli koncentrációjával, ami mutatja az utóbbiak csapadék általi kimosódását a légkörből.

21. táblázat	PCA eredménye	CA eredmények a Dar es Salaam-i tengerparti mintavételi helyre.							
Speciesz		Rotált komponens mátrix ^a							
	L1	L2	L3	L4	L5				
O ₃	-0,068	0,619	0,423	-0,264	-0,589				
NO ₂	0,820	0,221	-0,027	-0,326	0,282				
SO ₂	0,450	-0,202	0,178	-0,155	0,836				
Na [⁺]	-0,219	0,950	0,094	0,099	-0,142				
NH4 ⁺	-0,072	0,913	0,052	0,386	-0,063				
K⁺	-0,029	0,472	0,872	0,024	0,047				
Mg ²⁺	0,366	0,853	0,207	-0,063	-0,049				
Ca ²⁺	0,913	0,241	0,142	0,198	0,014				
Cl	-0,024	0,563	-0,260	0,719	-0,264				
NO ₃	0,344	-0,004	0,132	0,926	0,047				
SO ₄ ²⁻	0,010	0,988	0,107	0,001	-0,091				
Si	0,921	-0,176	0,237	0,246	-0,064				
К	0,298	0,042	0,948	0,027	0,020				
Са	0,802	-0,181	0,512	0,041	-0,001				
Fe	0,943	-0,043	-0,027	0,262	0,152				
Zn	0,941	-0,253	0,059	0,180	0,118				
Al	0,860	-0,031	0,424	-0,195	0,066				
S	0,935	-0,124	-0,189	-0,028	0,268				
Cl	-0,257	0,926	0,007	-0,103	0,006				
Saiátárták (talias)	7.05	5 51	2 58	1 99	1 35				
Variancia (%)	27 12	20.02	12 58	10.48	7 1 2				
Kumulatív (%)	27 12	29,03	13,38	00 21	7,12				
	57,15	00,10	/ 3,/4	30,21	51,55				
Fő forrás	helyi tüzelés/	tengeri só	biomassza	másodlagos	nehézolaj				
	közlekedés	aeroszol	égetés	PM	égetés				

^a – rotáció konvergált 6 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a fő komponensek töltöttségét.

4.3.7.2. Főkomponens-analízis

Azon légköri változók, amelyeket évszak szerint mindhárom mintavételi helyen kiértékeltem, gyakorlatilag megegyező légszennyező források meglétét/hatását mutatták a két eltérő évszakban. Ezért a további PCA kiértékeléseknél a teljes (száraz+esős) adatsort vettem tekintetbe az egyes mintavételi pontokra. A főkomponensek kiértékelésénél a már említett szabályokat vettem tekintetbe (ld. 4.2.7.3. alfejezet). Referencia adatként felhasználtam egy összefoglaló tanulmányban (Viana et al., 2008) közölt, különböző emissziós forrásokra vonatkozó főkomponenseket is, úgy, hogy összevetettem ezeket a tanzániai mintavételi területekre számított főkomponensekkel.

A tengerparti mintavételi helyen a PC1 a NO₂, Ca²⁺, Al, Fe, S, Si és Zn komponensekre mutat nagy töltöttséget, míg kevésbé töltött SO₂-ra (21. táblázat). Ez a faktor a helyi égetés/közlekedés kibocsátását reprezentálja, amit a NO₂, Zn és S megnövekedett értéke jelez. Ez hasonló eredmény, mint amit európai városi mintavételi helyeken megfigyeltek (Vallius *et al.*, 2005). A Dar es Salaamban regisztrált gépjárművek száma lényegesen megemelkedett 2005 és 2007 között, azaz 35 ezerről 42 ezerre. Ez jelzi a gépjármű forgalomból származó légszennyező-kibocsátás növekvő trendjét (Mbuligwe és Kassenga, 1997). PC2 nagy töltöttséget mutat tengeri só aeroszol-összetevőkre (pl. Na⁺, Mg²⁺ és Cl⁻), O₃-ra, továbbá, NH₄⁺-ra és SO₄²⁻-ra. A két utóbbi ion a tengeri aeroszol átalakulási reakciók aktív komponensei, melyek jelzik, hogy ez a folyamat már előfordul a tengerparti levegőben. PC3-at nagy K⁺ és K, valamint közepes Al, Ca és O₃ töltöttség jellemzi. Ez a faktor a helyi biomassza égetést reprezentálja. PC4 nagy telítettséget mutat NO₃⁻-ra és Cl⁻-ra, ami a másodlagos szervetlen aeroszol képződés, illetve a regionális háttér jellemzője lehet. PC5 a SO₂-ra mutat nagy töltöttséget, ami utal a nehézolaj égetésére, pl. a sűrű hajóforgalomra Dar es Salaam közeli kikötőjében.

22. táblázat	; PCA eredmények a Dar es Salaam-i félvárosias mintavételi helyre.						
Speciesz		Rotált kon	nponens mátrix ^ª				
_	L1	L2	L3	L4			
O ₃	0,043	0,136	0,207	0,813			
NO ₂	-0,778	0,012	0,281	-0,407			
SO ₂	-0,168	0,119	-0,816	0,034			
Na [⁺]	0,268	0,899	-0,066	0,232			
NH_4^+	0,426	0,651	0,463	0,253			
K	-0,229	0,870	-0,132	-0,178			
Mg ²⁺	0,322	0,896	0,177	0,151			
Ca ²⁺	0,658	0,413	0,384	0,133			
Cl	0,465	-0,221	0,688	0,026			
NO ₃	0,192	0,051	0,609	0,622			
SO ₄ ²⁻	0,085	0,822	0,178	0,414			
Si	0,908	0,324	0,008	0,048			
К	0,001	0,866	-0,194	-0,066			
Ca	0,924	-0,139	-0,209	-0,224			
Fe	0,939	-0,104	-0,250	0,079			
Zn	0,476	-0,468	-0,307	-0,658			
Al	0,909	0,365	-0,131	-0,110			
S	0,016	-0,582	-0,152	0,556			
Cl	-0,119	0,240	0,890	0,107			
Saiátérték (telies)	7 03	4 68	2 59	1 98			
Variancia (%)	36.98	24.63	13 63	10 /1			
Kumulatív (%)	36.08	24,0J 61 61	75 24	25.64			
	30,30	01,01	73,24	05,04			
Fő forrás	városi/	közlekedés +	regionális háttér/	azonosítatlan			
	orszaguti por	tengeri so	aeroszol szállítás	nelyi torras			

^a – rotáció konvergált 7 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a fő komponensek töltöttségét.

A félvárosias mintavételi helyen PC1 nagy töltöttséget mutatott a Si, Al, Ca és Fe elemekre, míg közepes töltöttséget az NH₄⁺, Ca²⁺, Cl⁻ és Zn esetében (22. táblázat), ami jelzi a földkéreg/talajbeli elemek hozzájárulását, valószínűsíthetően a városi por újraszuszpendálása, felkeveredése által. PC2 nagy telítettséget mutat az ionos aeroszol-összetevőkre, mint Na⁺, Mg²⁺, K⁺ és SO₄²⁻, valamint közepes telítettségű NH₄⁺-ra. Ez a faktor mutatja a kopott tengeri só aeroszol komponensek jelenlétét. PC3-at a nagy Cl és a mérsékelt NH₄⁺ és NO₃⁻ töltöttség jellemzi, amely mutatja a regionális hátteret és/vagy nagytávolságú aeroszol-szállítást, ahogy azt Viana és mtsai (2008) is javasolják. PC4 nagy telítést mutat O_3 -ra és mérsékeltet a S, SO_4^{2-} és NO_3^{-} komponensekre. Ez a faktor egy helyi, nem azonosítható emissziós forrásnak felel meg (pl. fotokémiai folyamatokban képződött légszennyezőknek).

Speciesz		Rot	tált komponens má	trix ^a	
	L1	L2	L3	L4	L5
O ₃	0,282	-0,210	-0,343	-0,869	-0,061
NO ₂	0,600	-0,315	0,675	-0,292	-0,008
SO ₂	-0,090	-0,299	0,291	-0,885	0,185
Na ⁺	0,969	0,151	-0,065	-0,105	0,149
NH_4^+	0,771	0,585	0,235	0,071	-0,054
K ⁺	-0,019	0,908	0,299	0,166	0,244
Mg ²⁺	0,955	0,040	0,287	0,015	0,064
Ca ²⁺	0,835	0,092	0,382	0,330	-0,199
Cl	0,624	0,226	0,741	0,020	0,102
NO ₃	0,365	0,202	0,733	-0,043	0,536
SO4 ²⁻	0,975	-0,174	0,117	0,047	-0,056
Si	0,217	0,786	-0,102	0,565	-0,067
К	0,156	0,895	0,325	0,238	0,107
Ca	0,050	0,290	0,116	0,756	0,573
Fe	0,484	0,553	-0,190	0,644	0,099
Zn	0,006	-0,035	0,997	0,064	-0,033
Al	0,194	0,905	-0,165	0,336	-0,063
S	0,221	-0,836	0,501	-0,037	-0,020
Cl	0,981	0,161	-0,005	-0,016	0,109
Sajátérték (teljes)	6,42	4,91	3,57	3,26	0,84
Variancia (%)	33,79	25,83	18,81	17,17	4,41
Kumulatív (%)	33,79	59,63	78,43	95,60	100,01
Fő forrás	tengeri só	talajerózió/ újraszuszpen- dált talajpor	ipar/nagytávol- ságú aeroszol szállítás	földkéreg	másodlagos PM/regionális háttér

23. táblázat PCA eredmények a Dar es Salaam közelében fekvő vidéki mintavételi helyre.

^a – rotáció konvergált 6 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a fő komponensek töltöttségét.

A vidéki mintavételi helyen PC1 nagy töltöttségű a Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ és Cl komponensekre, míg mérsékelt töltést találtam a NO₂, NH₄⁺, Cl⁻ és Fe összetevőkre (23. táblázat). Ez a faktor megfelel a tenger felől érkező aeroszoloknak. PC2 a K⁺, K, Al és Si komponensekre mutat nagy töltöttséget, míg NH₄⁺-ra és Fe-ra mérsékeltet. Ez a faktor a talajerózió hatását és az így keletkezett finomszemcsés por újraszuszpendálódását mutatja. PC3-at erős töltöttség jellemzi a Cl⁻, NO₃⁻ és Zn komponensekre, míg mérsékelt NO₂-ra és S-re, ami mutatja az ipari emisszió hozzájárulását, feltehetően a légszennyezők nagytávolságú szállítása által. PC4 erős töltöttséget mutat Ca-ra, míg mérsékeltet Si-ra és Fe-ra, amely jelzi a földkéreg eredetű por hozzájárulását. Hasonló megfigyelést közültek Vallius és mtsai (2005) európai városi mintavételi helyekre. PC5 közepes telítést mutat Ca²⁺-ra és NO₃⁻-ra, ami másodlagos aeroszol képződésre és/vagy helyi háttérre utal.

4.4. Nitrogénvegyületek ülepedése az Északi-tenger partjánál

4.4.1. Szervetlen nitrogénvegyületekből származó ülepedés

4.4.1.1. Gázfázisú szervetlen N-ülepedés

Az Északi-tenger partján, De Haan-nál a légköri nitrogénvegyületekre vonatkozó ülepedési vizsgálatok során, mind a négy mintavételi kampányban az NH₃ hozzájárulása bizonyult a legnagyobbnak a teljes gázfázisú N-ülepedéshez, azaz \approx 90%, míg a legkisebb mértékű, gyakorlatilag elhanyagolható volt a NO₂ ülepedése. A HNO₂ és HNO₃ szintén kis N-fluxusú, közelítőleg 10%-a a

teljes szervetlen gázfázisú N-járuléknak. A nitrogénvegyületek ülepedésére a normál szennyezési időszakra eső (nem epizódikus) mintavételi kampányokban nyert adatok a 24-26. táblázatokban, míg az epizódikus szennyezéses (eutrofizációs) időszak során megfigyelt eredmények a 27. táblázatban találhatók.

Ülepedés/speciesz típusa	Nitrogén ülepedés (mg N/m ² /nap)							
	Min.	Max.		Átla	g±SD			
			Összes légtömeg	Atlanti/Brit./ Csatorna	Kontinentális	Északi-tengeri		
Gázfázisú N –			(n=34)	(n=21)	(n=8)	(n=5)		
N (HNO ₂)	0,009	0,58	0,18 ± 0,12	0,17 ± 0,12	0,21 ± 0,12	0,16 ± 0,11		
N (HNO₃)	0,002	0,31	0,04 ± 0,05	0,04 ± 0,05	0,05 ± 0,04	0,05 ± 0,07		
N (NH ₃)	0,398	3,47	1,99 ± 0,73	1,97 ± 0,81	2,40 ± 0,41	1,41 ± 0,78		
Teljes gázfázisú N	0,420	3,64	2,21 ± 0,74	2,18 ± 0,82	2,66 ± 0,43	1,62 ± 0,79		
Aeroszol N –			(n=24)	(n=16)	(n=5)	(n=3)		
Durva								
N (NO ₃)	0,022	0,98	0,38 ± 0,25	0,42 ± 0,25	0,33 ± 0,16	0,27 ± 0,35		
$N(NH_4^+)$	0,013	0,77	0,15 ± 0,18	$0,18 \pm 0,21$	$0,10 \pm 0,11$	0,08 ± 0,09		
teljes durva	0,037	1,54	0,53 ± 0,31	0,60 ± 0,33	0,43 ± 0,20	0,35 ± 0,36		
Közepes								
N (NO ₃ ⁻)	0,003	0,63	$0,13 \pm 0,14$	$0,14 \pm 0,14$	0,17 ± 0,16	$0,004 \pm 0,001$		
$N(NH_4^+)$	0,002	1,21	0,34 ± 0,32	0,32 ± 0,31	0,60 ± 0,42	0,005 ± 0,004		
total közepes	0,006	1,84	<i>0,47 ± 0,34</i>	0,46 ± 0,34	0,77±0,45	<i>0,009 ± 0,004</i>		
Finom								
N (NO ₃ ⁻)	0,001	0,04	$0,01 \pm 0,01$	0,01± 0,01	0,02 ± 0,01	0,011 ± 0,010		
$N(NH_4^+)$	0,000	0,14	0,06 ± 0,03	0,06 ± 0,03	0,05 ±0,04	0,044 ± 0,059		
teljes finom	0,002	0,16	0,07 ± 0,04	0,07 ± 0,03	0,07 ± 0,04	0,055 ± 0,060		
Teljes aeroszol N	0,053	3,44	1,07 ± 0,47	1,13 ± 0,48	1,27 ± 0,49	0,41 ±0,36		
Teljes száraz N	0,054	6,24	2,70 ± 0,89	2,80 ± 0,95	3,36 ±0,65	1,08 ± 0,87		
Nedves N-fluxus –			(n=34)	(n=21)	(n=8)	(n=5)		
N (NO ₃ ⁻)	0,000	17,8	1,27 ± 2,73	1,60 ± 3,21	0,69 ± 1,26	0,80 ± 2,17		
$N(NH_4^+)$	0,000	30,7	2,32 ± 5,75	2,99 ± 6,94	1,56 ± 3,24	0,72 ± 2,39		
Teljes nedves N	0,000	47,1	3,59 ± 6,37	4,59 ± 7,65	2,25 ± 3,48	1,52 ± 3,23		
Nedves+száraz N	0,054	51,7	6,27 ± 6,41	7,39 ± 7,69	5,61 ± 3,52	2,60 ± 3,30		
Aeroszolok aránya a száraz N-fluxusban (%)	-	-	40	40	38	38		
Nedves/száraz N arány	-	-	1,33	1,64	0,67	1,41		

24. táblázat Minimum, maximum, átlagos napi nitrogén fluxus és változása (±SD) különböző légtömegekben az őszi/kora téli kampány alatt.

n – mintavételezett napok száma az átlagos N-komponensre/fluxusra.

A nem epizódikus kampányok alatt (24-26. táblázatok) a kontinens felőli légtömegek szállítottak lényegesen nagyobb gázfázisú N-ülepedést, összevetésben az atlanti légtömegekkel. A HNO₂ és HNO₃ N-fluxusa 1,2-2,7-szer nagyobb volt, amely NO_x-ből bekövetkező intenzívebb képződésük eredménye. Az NH₃ egyenletes emissziója és eloszlása jól ismert Nyugat-Flandriában, Belgium tengerpart melletti tartományában, amelyet kiterjedt, igen intenzív állattenyésztés jellemez (ld. 4.2.6.2. alfejezet). A kontinensbeli NH₃ N-fluxus 1,2-1,4-szeres növekedése a HNO₂ és HNO₃ ülepedéséhez képest kisebb mértékű. Ez azzal magyarázható, hogy az NH₃ tartózkodási ideje a légkörben viszonylag rövid, átalakulási sebessége 30%/óra (Asman és Van Jaarsveld, 1991). Ezért csak

kis része éri el a mintavételi helyet (tengerpart). Másfelől érdemes megjegyezni, hogy az epizódikus, 2005-ös késő nyári kampány idején (27. táblázat) kisebb mértékű NH₃ N-ülepedés figyelhető meg a kevert kontinens felőli/északi-tengeri légtömegekből, összevetésben a többi légtömeggel. Ez döntően az NH₃ szárazföld feletti, gyors, hőmérsékletfüggő NH₄⁺ sóvá átalakulásának tulajdonítható. Ezt alátámasztandó, nagyobb mennyiségű ammóniumsó található a kampánybeli aeroszolokban.

Ülepedés/speciesz típusa	Nitrogėn ülepedės (mg N/m ² /nap)							
	Min.	Max.		Átlag±.	SD			
			Összes légtömeg	Atlanti/Brit./ Csatorna	Kontinentális	Északi- tengeri		
Gázfázisú N –			(n=59)	(n=34)	(n=15)	(n=10)		
N (HNO ₂)	0,00	0,20	0,07 ± 0,05	0,05 ± 0,04	0,11 ± 0,05	0,06 ± 0,05		
N (HNO₃)	0,00	0,16	0,06 ± 0,04	0,05 ± 0,04	0,07 ± 0,04	0,08 ± 0,04		
N (NH ₃)	0,00	6,28	1,24 ± 1,00	1,12 ± 0,75	1,44 ± 1,46	1,35 ± 0,98		
N (NO ₂)	-	-	0,00011 ± 0.00008	0,00014 ± 0.0001	0,00008 ± 0.00002	0,00007 ± 0.00003		
Teljes gázfázisú N	0,11	6,50	1,37 ± 1,00	1,22 ± 0,75	1,62 ± 1,46	1,49 ± 0,98		
Aeroszol N –			(n=53)	(n=30)	(n=11)	(n=12)		
	0.0-	0 70	0.00 + 0.44	0.05 . 0.46	0.00 + 0.04	0.40.0.44		
$N(NO_3)$	0,05	0,73	$0,20 \pm 0,14$	$0,25 \pm 0,16$	$0,08 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,11$		
	0,00	1,00	$0,23 \pm 0,21$	0,28 ± 0,23	$0,10 \pm 0,07$	$0,24 \pm 0,23$		
teljes durva Közepes	0,06	1,22	0,43 ± 0,25	0,53 ± 0,28	<i>0,18 ± 0,08</i>	<i>0,44 ± 0,26</i>		
N (NO ₃)	0,01	0,87	$0,24 \pm 0,14$	0,19 ± 0,11	0,38 ± 0,21	0,23 ± 0,12		
N (NH4 ⁺)	0,00	1,42	0,33 ± 0,24	0,22 ± 0,18	0,67 ± 0,36	0,31 ± 0,21		
teljes közepes	0,11	2,29	0,57 ± 0,27	0,41 ± 0,21	1,05 ± 0,41	0,54 ± 0,24		
Finom								
N (NO ₃)	0,01	0,61	0,14 ± 0,16	0,10 ± 0,14	0,23 ± 0,20	0,15 ± 0,15		
$N(NH_4^+)$	0,00	0,85	0,25 ± 0,21	0,21 ± 0,21	0,35 ± 0,25	0,25 ± 0,14		
teljes finom	0,01	1,40	0,39 ± 0,26	<i>0,31 ± 0,25</i>	0,58 ± 0,32	0,40 ± 0,21		
Teljes aeroszol N	0,35	3,00	1,39 ± 0,50	1,25 ± 0,43	1,81 ± 0,53	1,37 ± 0,41		
Teljes száraz N	0,11	7,29	2,68 ± 1,10	2,33 ± 0,85	3,21 ± 1,53	2,60 ± 0,99		
Nedves N-fluxus –			(n=75)	(n=41)	(n=18)	(n=16)		
N (NO₃ ⁻)	0,00	8,58	$0,80 \pm 1,81$	1,00 ± 1,93	0,57 ± 1,18	0,56 ± 2,14		
$N(NH_4^+)$	0,00	31,09	1,80 ± 4,50	2,35 ± 5,47	1,25 ± 2,64	0,98 ± 3,19		
DON	0,00	3,96	0,21 ± 0,65	0,20 ± 0,55	0,36 ± 1,07	0,07 ± 0,26		
Teljes nedves N	0,00	39,04	2,76 ± 4,89	3,50 ± 5,82	2,10 ± 3,08	1,61 ± 3,85		
Nedves+száraz N	0,11	40,72	4,87 ± 5,00	5,42 ± 5,88	4,78 ± 3,38	3,57 ± 3,93		
Aeroszolok aránya a száraz fluxusban (%)	-	-	54	54	56	53		
Nedves/száraz N-arány	-	-	1,05	1,50	0,65	0,62		

25. táblázat Minimum, maximum, átlagos napi nitrogén fluxus és változása (±SD) különböző légtömegekben a 2006-os késő téli/tavaszi kampány alatt.

n – mintavételezett napok száma az átlagos N-komponensre/fluxusra.

Ha összevetjük a különböző légtömegekből származó, átlagos gázfázisú N-fluxust, a nem epizódikus mintavételi kampányok általában igen konzisztens ülepedéssel jellemezhetők, amely az 1,22-1,85 mg N/m²/nap tartományba esik (24-26. táblázat). Ez alól kivételt képez az őszi/tél elejei kampány, ahol valamivel nagyobb, 2,18 és 2,66 mg N/m²/nap értékeket kaptam rendre az atlanti/csatorna/brit és a kontinens felőli légtömegekre. Másrészről az epizódikus, késő nyári kampány alatt kiugróan nagy, rendre 4,81 és 2,68 mg N/m²/nap N-ülepedést figyeltem meg az

atlanti/csatorna/brit és az északi-tengeri légtömegekből (27. táblázat). A kapcsolódó napi N-fluxusok nagy szórása mutatja a napi N-szennyezés nagymértékű változását a fő légtömegekben, amelyek, bár hasonló irányokból jönnek, változó antropogén kibocsátással rendelkező régiók felett haladnak át.

Ülepedés/speciesz típusa	típusa Nitrogén ülepedés (mg N/m²/nap)					
	Min.	Max.		Átlag:	£SD	
			Összes	Atlanti/Brit./	Kontinentális	Északi-
			légtömeg	Csatorna		tengeri
Gázfázisú N –			(n=48)	(n=20)	(n=16)	(n=12)
N (HNO ₂)	0,00	0,24	0,07 ± 0,06	0,07 ± 0,05	0,08 ± 0,07	0,04 ± 0,05
N (HNO ₃)	0,00	0,32	0,11 ± 0,07	0,09 ± 0,05	$0,14 \pm 0,10$	0,11 ± 0,04
N (NH ₃)	0,00	3,41	1,45 ± 1,02	1,20 ± 0,95	1,63 ± 1,13	1,63 ± 0,97
N (NO ₂)	-	-	0,00020 ±	0,00018 ±	0,00020 ±	0,00023 ±
			0,00022	0,00034	0,00007	0,00003
Teljes gázfázisú N	0,12	3,61	1,63 ± 1,02	1,36 ± 0,95	1,85 ± 1,14	1,78 ± 0,97
Aeroszol N –			(n=44)	(n=19)	(n=14)	(n=11)
Durva						
N (NO ₃)	0,00	0,61	0,24 ± 0,17	0,26 ± 0,19	$0,24 \pm 0,14$	0,20 ± 0,16
$N(NH_4^{\dagger})$	0,00	0,54	0,15 ± 0,15	0,20 ± 0,17	0,08 ± 0,12	0,17 ± 0,16
teljes durva	0,02	0,99	0,39 ± 0,23	0,46 ± 0,25	<i>0,32 ± 0,18</i>	<i>0,38 ± 0,22</i>
Közepes						
$N(NO_3)$	0,00	0,34	0,06 ± 0,06	0,09 ± 0,08	0,04 ± 0,03	0,05 ± 0,05
N (NH4 [°])	0,00	0,85	0,20 ± 0,20	0,16 ± 0,20	0,23 ± 0,16	0,23 ± 0,25
teljes közepes	0,03	1,19	0,26 ± 0,21	0,25 ± 0,21	<i>0,27 ± 0,16</i>	<i>0,28 ± 0,25</i>
Finom						
$N(NO_3)$	0,00	0,55	0,06 ± 0,12	0,08 ± 0,16	0,04 ± 0,05	0,07 ± 0,11
$N(NH_4^{\dagger})$	0,04	0,50	0,22 ± 0,12	0,21 ± 0,14	0,24 ± 0,06	0,20 ± 0,15
teljes finom	0,05	1,03	<i>0,28 ± 0,17</i>	0,29 ± 0,21	<i>0,27 ± 0,08</i>	0,27 ± 0,19
Teljes aeroszol N	0,11	2,68	0,94 ± 0,35	0,99 ± 0,39	0,86 ± 0,26	0,93 ± 0,39
Teljes száraz N	0,17	4,88	2,49 ± 1,08	2,33 ± 1,03	2,60 ± 1,16	2,63 ± 1,04
Nedves N-fluxus –			(n=56)	(n=24)	(n=17)	(n=15)
N (NO ₃ ⁻)	0,00	88,36	3,18 ± 13,5	6,67 ± 20,2	1,06 ± 2,84	0,0 ± 0,0
N (NH4 ⁺)	0,00	39,09	1,64 ± 5,94	3,04 ± 8,60	1,12 ± 2,99	0,0 ± 0,0
DON	0,00	48,70	1,18 ± 6,77	0,27 ± 0,92	3,54 ± 12,2	$0,0 \pm 0,0$
Teljes nedves N	0,00	127,45	5,94 ± 16,2	9,96 ± 21,9	5,51 ± 12,9	0,0 ± 0,0
Nedves+száraz N	0,17	128,21	8,08 ± 16,3	11,9 ± 22	7,96 ± 12,9	2,11 ± 0,81
Aeroszolok aránya a	-	-	38	43	33	35
száraz fluxusban (%)						
Nedves/száraz N-arány	-	-	2,39	4,28	2,12	0

26. táblázat Minimum, maximum, átlagos nitrogén fluxus és változása (±SD) különböző légtömegekben a nyárközépi kampány alatt.

n – mintavételezett napok száma az átlagos N-komponensre/fluxusra.

4.4.1.2. Méret szerint szétválasztott aeroszolok szervetlen N-fluxusa

A 2004-es őszi/tél eleji kampány alatt a legnagyobb teljes aeroszol ülepedésből származó átlagos N-ülepedést a kontinens felőli légtömegekből figyeltem meg (1,27 mg N/m²/nap), míg az északi-tengeri és az atlanti/csatorna/brit légtömegekből a N-fluxus rendre 0,41 és 1,13 mg N/m²/nap volt (24. táblázat). Atlanti-óceáni és szárazföldi légtömegek hatása alatt a NO₃⁻ és az NH₄⁺ döntően a közepes és a durva részecskefrakcióban volt jelen (46. ábra). Ez egy kevésbé aktív SIA képződésre, továbbá a HNO₃-nak a NaCl részecskékkel való reakciójára utal, ahogy azt más tengerparti helyekre is említi a szakirodalom (Ro *et al.*, 2001). A kontinens felőli légtömegek lényegesen megnövekedett

 NH_4^+ tartalmat mutattak a közepes részecskefrakcióban (47%), de csökkenést a durva frakcióban (46. ábra). Az északi-tengeri légtömegek viszonylag nagy mennyiségű durva szemcséjű NO_3^- -ot (0,27 mg $N/m^2/nap$) szállítottak, de ezzel ellentétben kis mennyiségű NH_4^+ -ot (0,08 mg $N/m^2/nap$). Ugyanakkor a közepes PM-frakció mindkét specieszből keveset (0,004-0,005 mg $N/m^2/nap$) tartalmazott (24. táblázat). Mind a finom NO_3^- , mind a finom NH_4^+ kevéssé járult hozzá (5-14%) a teljes aeroszol-N ülepedéshez az egyes légtömegekben (46. ábra). Fluxusuk rendre a 0,01-0,02 és a 0,04-0,06 mg $N/m^2/nap$ tartományba esett (24. táblázat). Az aeroszol-N hozzájárulása a teljes száraz N-fluxushoz az őszi/tél eleji a kampányban egységesen 40% körüli volt az egyes légtömegek tekintetétben.

Ülepedés (speciesz) típusa			Nitrogén üle	pedés (mg N/m ² ,	/nap)	
	Min.	Мах.		Átlag <u>-</u>	±SD	
			Összes légtömeg	Atlanti/Brit./ Csatorna	Kontinentális/ északi-tengeri	Északi-tengeri
Gázfázisú N –			(n=12)	(n=4)	(n=3)	(n=5)
N (HNO ₂)	0,06	0,25	0,16 ± 0,06	0,20 ± 0,05	0,17 ± 0,06	0,12 ± 0,06
N (HNO₃)	0,06	0,41	0,14 ± 0,10	0,13 ± 0,06	0,08 ± 0,003	0,19 ± 0,14
N (NH₃)	0,00	6,18	2,67 ± 1,67	4,48 ± 1,49	0,77 ± 1,34	2,37 ± 1,97
N (NO ₂)	-	-	0,00023 ± 0,00004	0,00020 ± 0,00005	0,00031 ± 0,00005	0,00025 ± 0,00004
Teljes gázfázisú N	0,19	6,51	2,97 ± 1,68	4,81 ± 1,49	1,02 ± 1,34	2,68 ± 1,98
Aeroszol N – Durva			(n=10)	(n=4)	(n=3)	(n=3)
N (NO ₃ ⁻)	0,02	0,70	0,34 ± 0,20	0,12 ± 0,07	0,58 ± 0,08	0,39 ± 0,35
$N(NH_4^+)$	0,00	1,57	0,76 ± 0,40	1,47 ± 0,08	0,11 ± 0,03	0,45 ± 0,72
teljes durva	0,54	1,76	1,09 ± 0,44	1,59 ± 0,10	0,69 ± 0,08	0,84 ± 0,80
Közepes						
N (NO ₃ ⁻)	0,04	1,51	$0,48 \pm 0,44$	0,74 ± 0,68	0,55 ± 0,16	0,08 ± 0,04
$N(NH_4^+)$	0,07	2,13	0,82 ± 0,57	1,08 ± 0,87	1,19 ± 0,23	$0,11 \pm 0,04$
<i>teljes közepes</i> Finom	0,14	3,64	1,30 ± 0,72	1,82 ± 1,11	1,74 ± 0,28	0,19 ± 0,06
N (NO ₃)	0,00	0,23	$0,10 \pm 0,07$	0,09 ± 0,03	0,15 ± 0,13	0,06 ± 0,02
$N(NH_4^+)$	0,00	0,44	$0,16 \pm 0,14$	0,14 ± 0,05	0,27 ± 0,24	0,07 ± 0,02
teljes finom	0,00	0,67	0,26 ± 0,16	<i>0,23 ± 0,06</i>	<i>0,42 ± 0,27</i>	<i>0,13 ± 0,03</i>
Teljes aeroszol N	0,91	5,67	2,66 ± 0,86	3,63 ± 1,11	2,85 ± 0,40	1,16 ± 0,80
Teljes száraz N	1,23	12,2	5,19 ± 1,88	8,44 ± 1,86	3,87 ± 1,40	3,37 ± 2,08
Nedves N-fluxus –			(n=14)	(n=5)	(n=3)	(n=6)
N (NO ₃)	0,00	51,8	5,13 ± 13,6	12,2 ± 22,2	0,0 ± 0,0	1,79 ± 2,84
$N(NH_4^+)$	0,00	11,2	1,07 ± 2,97	0,72 ± 0,92	$0,0 \pm 0,0$	1,89 ± 4,54
Teljes nedves N	0,00	63,0	6,18 ± 13,9	12,9 ± 22,2	0,0 ± 0,0	3,68 ± 5,36
Nedves+száraz N	1,23	63,4	10,6 ± 13,8	19,7 ± 22,3	3,87 ± 1,40	6,49 ± 5,68
Aeroszolok aránya a száraz fluxusban (%)	-	-	51	43	74	34
Nedves/száraz N-arány	-	-	1,19	1,53	0	1,09

27. táblázat Minimum, maximum, átlagos napi nitrogén fluxus és változása (±SD) különböző légtömegekben a 2005-ös késő nyári kampány alatt.

n – mintavételezett napok száma az átlagos N-komponensre/fluxusra.

A késő téli/tavaszi 2006-os kampány alatt a legnagyobb, teljes aeroszolból származó átlagos N-ülepedést a kontinens felől érkező légtömegekből kaptam (1,81 mg N/m²/nap), míg az északitengeri, és az atlanti/csatorna/brit légtömegek N-ülepedése rendre 1,37 és 1,25 mg N/m²/nap volt (25. táblázat). Kontinens felőli légtömeg beáramlása esetén, a durva részecskefrakció hozzájárulása a teljes N-fluxushoz jóval kisebb (10%), mint a közepes (58%) és a finom (32%) aeroszoloké (46. ábra). Tehát a nitrogénvegyületek dúsulnak a finomabb, szuszpendált részecskefrakciókban, mégpedig a hatékony SIA képződés miatt, majd a közepes aeroszol frakcióban való koaguláció után nagyobb részük kihull a légkörből, feltehetően a nedves ülepedés által. Ezek az atmoszférikus körülmények a nitrogénvegyületek ritkább előfordulását okozzák a durva aeroszolban. Másrészről megállapítható az is, hogy atlanti-óceáni és északi-tengeri légtömegek hatása alatt a N-hozzájárulás mindhárom részecskefrakcióban nagyon hasonló (0,31-0,54 mg N/m²/nap) (ld. 25. táblázat, 46. ábra), amely kisebb mértékű SIA képződésre utal, valamint a finom aeroszolok koagulációjára a közepes és a durva részecskefrakciókban a nagyobb páratartalmú tengeri levegőnek tulajdoníthatóan (1. táblázat).

Az NH₄⁺ hozzájárulása a teljes N-fluxushoz hasonló, mint a NO₃⁻ hozzájárulás a durva és a közepes frakcióban (46. ábra), kivéve a közepes méretfrakcióba eső, kontinentális eredetű aeroszolokat, amelyek ~1,8-szer nagyobb NH₄⁺ hozzájárulással jellemezhetők (25. táblázat). A finom frakció 1,5-2-szer nagyobb NH₄⁺ hozzájárulást (0,21-0,35 mg N/m²/nap) mutat, mint a NO₃⁻. Az aeroszol-N járuléka a teljes száraz-N ülepedésben 53% és 56% közé esik a három fő légtömegre. A szárazföld-tenger teljes aeroszol-N és száraz N-ülepedés arányok egynél mindig nagyobbak, ahogy az várható a szennyezettebb szárazföldi levegőt tekintve.



46. ábra Három aeroszol méretfrakcióbeli relatív N-hozzájárulás a teljes aeroszol-N ülepedéshez a fő légtömegekben a négy mintavételi kampány során (K1: ősz/kora tél, K2: késő nyár, K3: tél/tavasz, K4: nyárközép) a belga tengerparton, De Haan-nál.

A 2006-os nyárközépi kampány alatt az átlagos teljes aeroszol-N ülepedés hasonló mindhárom fő légtömeg tekintetében, értéke 0,86 és 0,99 mg N/m²/nap közé esik (26. táblázat). Ezek a fluxusok általában kisebbek a másik két, nem epizódikus kampány során megfigyelteknél. Ez feltehetően a kampány alatt tapasztalt nagyobb átlagos T_{lev} -nek tulajdonítható (1. táblázat), amely elősegíti a finom NH₄NO₃ aeroszolok elpárolgását, ezért jelenlétük nyilvánvalóbb a gázfázisban. Ezt alátámasztandó, a durva frakció hozzájárulása a teljes aeroszol N-fluxushoz nagyobb (37-47%), mint a közepes és a finom frakció hozzájárulása (25-32%) (46. ábra).

Az NH₄⁺ hozzájárulása a teljes aeroszol N-fluxushoz lényegesen nagyobb a közepes és a finom aeroszol frakcióból (16-27%), míg NO₃⁻ hozzájárulása nagyobb a durva PM frakcióban (46. ábra). Az aeroszol-N hozzájárulása a száraz N-fluxushoz 43%-os az atlanti/brit/csatorna felőli levegőből, míg kisebb mértékű (33-35%) a szárazföldi és az északi-tengeri behatású légtömegekből (26. táblázat). Az atlanti/brit/csatorna felőli légtömegek nagyobb szennyezőanyag tartalma a nyári kampány alatt jelzi az óceáni és a szárazföldi légtömegek legtöbbjének keveredését.

A 2005. évi, késő nyári epizódikus kampány alatt a legnagyobb átlagos teljes aeroszol-N ülepedés az atlanti/brit/csatorna légtömegekből érkezett (3,63 mg N/m²/nap). Ezt követte a kevert,

szárazföldi/északi-tengeri (2,85 mg N/m²/nap) és a tisztán északi-tengeri (1,16 mg N/m²/nap) légtömegekből származó ülepedés (27. táblázat). Kevert, kontinens felőli/északi-tengeri légtömegek érvényesülésekor a durva és a finom aeroszol-N járuléka a teljes aeroszol N-fluxushoz sokkal kisebb (rendre 24% és 15%), mint a közepes aeroszol frakcióé (61%) (46. ábra). Másrészről a tisztán északi-tengeri légtömegekben a durva aeroszol frakció képezi a teljes aeroszol-N ülepedés 73%-át. Az atlanti/brit/csatorna befolyásolta légtömegek esetében a közepes és a durva aeroszol frakció hozzájárulása hasonló (44-50%), míg a finom aeroszol hozzájárulása csak kismértékű (6%). A közepes és a durva aeroszol-N nagymértékű hozzájárulása a megfigyelési időszak alatti viszonylagos légköri stabilitásnak volt köszönhető (aránylag meleg, nyári időjárás, kis szélsebesség, és kevés csapadék – ld. 1. táblázat), amely elősegítette az aeroszol részecskék koagulációját. Az aeroszol-N hozzájárulása a száraz N-ülepedéshez 34-43% közötti, a kevert kontinens felőli/északi-tengeri légtömegeket kivételével, amelyekben elérte a 74%-ot (27. táblázat).

Az NH_4^+ hozzájárulása a teljes N-fluxushoz mindhárom részecskefrakcióból általában nagyobb, mint a NO_3^- -é, kivéve a kevert szárazföldi/északi-tengeri levegő által szállított durva aeroszolokat, amelyeket ötször nagyobb NO_3^- ülepedés jellemzett (46. ábra). Érdekesség, hogy az atlanti/brit/csatorna felőli légtömegekbeli durva aeroszol 10-szer nagyobb NH_4^+ N-fluxust mutat, összevetésben a NO_3^- aeroszollal, ami annak tulajdonítható, hogy ezeket a légtömegeket szárazföldi antropogén behatás is éri (*cf.* flandriai NH_3 emisszió).

Összehasonlítva az átlagos aeroszol-N fluxust, megállapítható, hogy a normál szezonális (nem epizódikus szennyezéssel jellemezhető) mintavételi kampányok gyakorlatilag konzisztens Nülepedést mutatnak, amely 0,94-1,39 mg N/m²/nap közé esik (24-26. táblázat). Ezzel ellentétben a késő nyári epizódikus mintavételi kampány alatt nagymértékben megnövekedett átlagos aeroszol-N ülepedést figyeltem meg (2,66 mg N/m²/nap) (27. táblázat).

4.4.1.3. Nedves nitrogén ülepedés

Ammónium és nitrát N-ülepedés légtömeg szerinti változása. – A nyári mintavételi kampányok folyamán a csapadék NO₃⁻ relatív hozzájárulása a teljes nedves ülepedéshez mindig nagymértékű (67-94%) az atlanti/brit/csatorna légtömegekből, összevetve az NH₄⁺-ból származó nedves N-fluxussal (26-27. táblázat). Ezzel ellentétben, az őszi/tél elejei, és a tél végi/tavaszi kampányok alatt a csapadék NH₄⁺ hozzájárulása nagyobb az atlanti/brit/csatorna és szárazföldi légtömegekből (59-69%), míg a NO₃⁻ hasonló hozzájárulást mutat ezeknél a légtömegeknél (27-35%).

Az őszi/téli 2004-es kampányban a nedves N-ülepedés lényegesen nagyobb az atlanti/brit/csatorna légtömegekből (4,59 mg N/m²/nap), mint a szárazföld felőli (2,25 mg N/m²/nap), vagy az északi-tengeri (1,52 mg N/m²/nap) légtömegekből (24. táblázat). A csapadék NH₄⁺ hozzájárulása közel kétszer nagyobb, mint a NO₃⁻-é az atlanti/brit/csatorna és a szárazföldi légtömegekből, míg mindkét speciesz hasonlóan járult hozzá az északi-tengeri levegőben (0,72-0,8 mg N/m²/nap). A nedves/száraz N-ülepedés aránya egynél nagyobb (1,41-1,64) a tengeri és egy alatti (0,67) a kontinens felőli légtömegek tekintetében.

A 2005-ös késő nyári, epizódikus kampány alatt az atlanti/brit/csatorna légtömegekből a NO₃hozzájárulása a nedves N-ülepedéshez kiugróan nagy (12,2 mg N/m²/nap), összevetésben az NH₄⁺ fluxussal (0,72 mg N/m²/nap), míg mindkét species hasonlóan járul hozzá az északi-tengeri levegőben (1,79-1,89 mg N/m²/nap) (27. táblázat). Ennek megfelelően, a nedves/száraz N-fluxus arányok 1,4szer nagyobbak az atlanti/brit/csatorna légtömegre, összevetésben az északi-tengerivel, jelezve azt, hogy az N-hozzájárulás mindig lényegesebb az Atlanti-óceán felől érkező, Nagy-Britannia és Franciaország partvidékei felett áthaladó légtömegekből. A kampány során az északi-tengeri légtömegekre megfigyelt nedves és száraz N-ülepedés hasonló mértékű.

A 2006-os késő téli/tavaszi kampány alatt nagyobbrészt az atlanti légtömegek járultak hozzá a nedves N-ülepedéshez (3,5 mg N/m²/nap), összevetve a szárazföldi és az északi-tengeri légtömegekkel (25. táblázat). Az NH₄⁺ N-fluxusa közelítőleg kétszerese, mint a NO₃⁻-é a három fő légtömeg tekintetében. Azonban a nedves/száraz N-ülepedés aránya mindig nagyobb egynél (1,5) atlanti légtömegekre és egy alatti a többi légtömegre, amely megfigyelés hangsúlyozza a száraz N- ülepedés fontosságát a kontinens felől érkező légtömegekből, és az északi-tengeri levegő viszonylag megnövekedett N-szennyező tartalmát.

A 2006-os nyárközépi kampányban tapasztalt aránylag kis csapadékmennyiség (1. táblázat) ellenére a nedves ülepedés N-hozzájárulása a teljes N-ülepedéshez jelentősnek mondható (26. táblázat). Atlanti légtömegeknél a nedves N-ülepedés hozzájárulása 9,96 mg N/m²/nap, vagyis a teljes N-ülepedés 80%-a. Másrészről, jóval kisebb nedves N-ülepedést (5,51 mg N/m²/nap) figyeltem meg szárazföldi légtömegekből. Ahogy a többi mintavételi kampánynál is látható, az atlanti/brit/csatorna légtömegek jobban hozzájárulása \approx 2-szer nagyobb (6,67 mg N/m²/nap), mint a nedves NH₄⁺-é az atlanti/brit/csatorna légtömegekből, míg ezzel ellentétben, a szárazföldi levegőben mindkét komponens részéről hasonló hozzájárulás/fluxus tapasztalható (1,06-1,12 mg N/m²/nap). A nedves/száraz N-ülepedés aránya az atlanti és a kontinens felőli légtömegekből származó nedves ülepedés jelentős mértékben járulhat hozzá a teljes N-fluxushoz, vagyis nagyobb mértékben, mint az őszi/tél eleji, vagy a tél végi/tavaszi mintavételi időszak alatt.

Oldott szerves nitrogén (DON) a csapadékban. – A szakirodalom az esővíz DON tartalmát a szerves N-vegyületek széles skálájával asszociálja, mint például karbamid, peroxi-acetil-nitrát, alkilnitrátok, alifás aminok, aminosavak, nitrogéntartalmú többgyűrűs aromás szénhidrogének (N-PAH), metil-cianid, stb. (Cornell *et al.*, 2003). A jelen tanulmányban a technikai nehézségek miatt, csak az utolsó két kampány során volt lehetőségem meghatározni a DON mennyiségét a tengerparton gyűjtött esővíz mintákból.

A késő téli/tavaszi kampány alatt a DON hozzájárulása a teljes nedves ülepedéshez kismértékű (7%), átlagértéke 0,2, 0,36 és 0,07 mg N/m²/nap, rendre az atlanti/brit/csatorna, a szárazföldi és az északi-tengeri légtömegekből (25. táblázat). Azonban a nyárközépi kampány alatt a DON igen jelentős részét (20%) képezte a teljes nedves N-fluxusnak; átlagosan 3,54 és 0,27 mg N/m²/nap, rendre a szárazföldi és az atlanti/brit/csatorna légtömegekre (26. táblázat). A DON nagymértékű hozzájárulása a szárazföldi légtömegekből a nagy antropogén emisszió hatásának, továbbá, a hosszú és száraz nyári időjárásnak tulajdonítható, amely elősegíti az antropogén szerves vegyületek felgyülemlését a légkörben. Ez természetesen maga után vonja az esővíz DON koncentrációjának megemelkedését, még a rövid, záporszerű csapadék-epizódok alatt is.

4.4.1.4. Légtömegek relatív nitrogén-hozzájárulása

A késő nyári (szennyezési epizódos) mintavételi kampány alatt az atlanti/brit/csatorna (56%) és az északi-tengeri (31%) légtömegek viszonylag nagymértékben járultak hozzá a gázfázisú N-vegyületek fluxusához, míg a kevert szárazföldi/északi-tengeri légtömegek jóval kisebb mértékben (12%) (A9. táblázat). Másrészről, a nem epizódikus kampányok alatt a gázfázisú N-fluxus a legnagyobb a kontinens felőli légtömegekben (37-41%), míg valamivel kisebb fluxus (25-36%) figyelhető meg a tengeri légtömegekből.

Az őszi/téli mintavételi kampány alatt, az aeroszol-N hozzájárulás hasonló a szárazföldi (45%) és az atlanti/brit/csatorna (40%) légtömegekből, míg az északi-tengeri légtömegekből lényegesen kisebb N-fluxus (15%) figyelhető meg. A késő nyári epizódikus kampány alatt az atlanti/csatorna/brit és a kevert kontinens felőli/északi-tengeri légtömegekből nagyobb aeroszol-hozzájárulás, rendre 48% és 37% tapasztalható, míg az északi-tengeri levegőből ismét kicsi (15%). A tél végi/tavaszi kampány alatt a szárazföldi levegő hozzájárulása nagy (41%), míg az atlanti/brit/csatorna és az északi-tengeri levegő, hasonló járulékot mutatnak (≈30%). A nyárközépi kampány alatt a három fő légtömeg hasonlóan járul hozzá az aeroszol N-hez. Összehasonlítva a négy kampány légtömegeinek relatív hozzájárulását nedves N-ülepedéshez, megállapítható, hogy az atlanti/brit/csatorna légtömegeké a legnagyobb mértékű (49-78%), amit követ a szárazföldi és az északi-tengeri levegő hozzájárulása, rendre maximum 34%-kal és 27%-kal (A9. táblázat).

A késő téli/tavaszi kampányban a DON relatív hozzájárulás a szárazföldi légtömegekből eléggé nagymértékű (57%), míg csökkenő járuléka tapasztalható az atlanti/brit/csatorna (32%) és az északi-tengeri (11%) légtömegekből. A nyárközépi kampány alatt azonban a DON hozzájárulása 93%-

os a szárazföld felőli levegőből, míg a tengeri behatású légtömegekből csak igen kismértékű járuléka tapasztalható.

A késő téli/tavaszi és nyárközépi mintavételi kampányok alatt a különböző légtömegekből a száraz N-ülepedés járuléka hasonló, 30% és 37% közé esik (A9. táblázat). Azonban a késő nyári epizódikus kampány alatt az atlanti/brit/csatorna légtömegek nagyobb mértékű hozzájárulást (53%) mutattak, míg a szárazföldi és az északi-tengeri levegő csak kb. feleakkorát (22-25%). Az őszi/tél elejei kampányban a legnagyobb a hozzájárulás a szárazföldi (46%) légáramlatokból, valamivel kisebb az atlanti/brit/csatorna légtömegekből (39%), míg a legkevesebb az északi-tengeri levegőből (15%) mutatkozott.

Az epizódikus kampány alatt a relatív hozzájárulás a teljes (száraz+nedves) N-fluxushoz döntően az atlanti/brit/csatorna légtömegekből származott (66%), amit követett az északi-tengeri (22%), és a kevert szárazföldi/északi-tengeri (12%) levegő hozzájárulása (A9. táblázat). Ezzel az időszakkal összevetésben, az őszi/téli és a nyárközépi kampányok relatív hozzájárulása csak kismértékben tér el az atlanti/brit/csatorna légtömegek esetében (47-53%), de jelentős különbséget mutat a szárazföldi (35-36%) és az Északi-tenger felőli (12-17%) légáramlatok esetében. A késő téli/tavaszi kampány során a relatív hozzájárulás jelentősen csökkent az atlanti/brit/csatorna légtömegekből (40%), míg megnövekedett az északi-tengeri levegőből (26%).

4.4.1.5. Nitrogénvegyületek napi koncentrációja különböző fázisokban

A nem epizódikus mintavételi kampányokban a tanulmányozott nitrogénvegyületek általában hasonló napi N-ülepedésbeli változással jellemezhetők. Ennek megfelelően, az aeroszol és a gázfázisú N-specieszek légköri koncentrációja általában 2 μ g/m³ alatti volt az NH₃, a finom NO₃⁻ és az NH₄⁺ kivételével, amelyek koncentrációja elérte a 4-6 μ g/m³-t. Az esővíz NH₄⁺-ból származó N-tartalma 0,5-8 mg/L között változott, míg általában nagyobb volt NO₃⁻-ra, azaz 1-11 mg/L között váltakozott, amelyek 1,6-2,3 mg N/m²/nap és 0,8-3,2 mg N/m²/nap N-ülepedésnek felelnek meg.



47. ábra Különböző N-vegyületek/formák átlagos napi koncentrációjának változása az aktuális légtömegekkel az epizódikus késő nyári időszak alatt a De Haan-i állomásnál.

Az epizódikus, nyár végi kampány alatt nagyobb N-ülepedés jellemezte mindegyik fázist (47. ábra), összevetésben a nem epizódikus kampányokkal. Különösen a kampány első, csapadékosabb hetében az esővíz NO₃⁻ tartalma kiugróan nagy értéket ért el több napon keresztül (150-240 mg/L), amely megfelelt 6-51 mg N/m²/nap fluxusnak. Ezek az értékek összemérhető nagyságúak, azokkal, amelyeket az ANICE – északi-tengeri tanulmány közöl 1999 augusztusára vonatkozóan (Spokes és Jickells, 2005). Kiugró különbséget az esővíz NH_4^+ tartalmában tapasztaltam, amely többnyire kis (\approx 1,5 mg/L-es) csúcsot ért el. A nagy esővízbeli N-tartalom mellett az NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , közepes frakciójú NH_4^+ és NO_3^- , és a durva szemcsés NO_3^- szintén nagy légköri koncentrációját mértem (47. ábra). Mindazonáltal, a tapasztalt kis NH_4^+ koncentráció a durva aeroszol frakcióban azt sugallja, hogy a nitrát döntően $NaNO_3$ részecskék formájában jelenik meg a durva aeroszolokban, amely ellentmondó a szakirodalomban közölt tapasztalattal (Spokes és Jickells, 2005). A kampány második száraz (csapadékmentes) hetében, a légköri szuszpendált részecskék dúsulása figyelhető meg a finom és a közepes aeroszol frakciókban (47. ábra), amely a SIA koagulációjának felel meg. Érdekesség, hogy a durva aeroszolbeli NH_4^+ ellenkező trendet mutat, mint a durva szemcséjű NO_3^- , amely az NH_3 durvább szuszpendált részecskékkel végbemenő heterogén fázisú reakcióinak tulajdonítható.

A Redfield-összefüggés azt fejezi ki, hogy a *fitoplankton* jól definiálható arányban használja fel a tengervízbeli tápanyagokat, azaz 1,000 mol nitrogén felvételével 6,625 mol szenet asszimilál (Redfield *et al.*, 1966). Az epizódikus kampányra számított átlagos teljes (nedves+száraz) N-ülepedés 0,79 mmol N/m²/nap. A *fitoplankton* reprodukcióra Redfield sztöchiometriát feltételezve, ez a mennyiség 5,2 mmol C/m²/nap biológiailag hozzáférhető szén fixálásával egyenértékű. A NERC északi-tengeri tanulmányban meghatározott átlagos elsődleges produktivitás értéke 36 mmol C/m²/nap (Spokes és Jickells, 2005). Ennek megfelelően, a jelen tanulmánybeli adatok azt mutatják, hogy az epizódikus szennyezésként jellemezhető, késő nyári kampány során tapasztalt N-ülepedés megfelel 15%-os tengervíz felszíni produktivitásnak, amely gyakorlatilag megegyező mértékű, 2005).

4.4.1.6. Teljes száraz és nedves N-ülepedés

Szezonális változás. – A különböző N-vegyületformák fluxus szerinti szezonális hozzájárulását a teljes N-ülepedéshez a 48. ábrán mutatom be. Látható, hogy a nedves ülepedés relatív járuléka (53-70%) dominál a száraz ülepedés felett. A nyári mintavételi időszakokat általában nagy esővízbeli NO₃hozzájárulás jellemzi (37-43%) összevetésben az esővízbeli NH₄⁺-mal (9-20%), míg a többi szezonban ezzel ellentétes trend tapasztalható. Továbbá, a DON hozzájárulása 3-szor nagyobb nyáron, mint a hideg időszakban. A száraz ülepedést tekintve az NH₃ a fő N-hozzájárulást adó komponens, amely a teljes N-fluxus 17-29%-át teszi ki. Viszont a nyári évszakban általában kisebb mértékű hozzájárulás jellemzi, kivéve a nem epizódikus kampányt (23%). A HNO₂ és a HNO₃ együttes N-hozzájárulása igen kismértékű, a teljes N-ülepedés 2-3%-át teszi ki. A HNO2-t nagyobb hozzájárulás jellemzi a hideg évszak alatt, míg a HNO $_3$ általában a nyári kampányokban mutat megemelkedett relatív hozzájárulást. Az aeroszolbeli N hozzájárulása a teljes N-fluxushoz kifejezetten nagy a hideg szezon alatt (téli/tavaszi: 25%, őszi/téli: 16%), továbbá az epizódikus nyári kampány alatt (22%). Általánosan megállapítható, hogy az aeroszol-N inkább a durva és a közepes részecskefrakcióban mutat jelentős relatív hozzájárulást (8-20%). Általában a NO3⁻ aeroszolok a durva részecskefrakcióban vannak jelen (3-6%), míg NH₄⁺ a közepes mérettartományban (3-7%). A finom aeroszolok relatív hozzájárulása csak a tél végi/tavaszi mintavételi időszak alatt jelentős (7%).

Teljes átlagos N-ülepedés. – A tengerparti mintavételi állomásnál (De Haan) a teljes, átlagos száraz és nedves N-ülepedést – első közelítésben – a nem epizódikus kampányokra számított átlagos N-ülepedésből számítottam ki, amelyek rendre 2,6 kg N/km²/nap és 4,0 kg N/km²/nap. A szakirodalom az Északi-tenger teljes területére, 1999-re vonatkozóan, ezeknél kisebb (modell) adatokat közöl: 0,5 kg N/km²/nap és 2,1 kg N/km²/nap értékeket rendre a száraz és a nedves ülepedésre (Hertel *et al.*, 2002). Mindazonáltal, az igen intenzív antropogén behatásnak köszönhetően, a mintavételi hely mindig nagyobb N-terhelésnek van kitéve, mint az Északi-tenger déli medencéje, és természetesen jóval nagyobbnak, mint az Északi-tenger északi medencéje, amely nyitott a sarkköri és atlanti-óceáni vizekre. Érdekes tapasztalata a jelen északi-tengeri tanulmánynak a megnövekedett száraz/nedves N-fluxus arány, amely a viszonylag száraz, kevés csapadékkal jellemezhető 2004-2006-os kampányidőszak következménye. Ennek a vizsgált mintavételi területen inkább ritka meteorológiai körülménynek az ellenére a nedves ülepedésből származó nitrogén még mindig nagyobb súlyú a teljes N-ülepedést tekintve, mint a száraz N-fluxus (ld. 48. ábra).



48. ábra Különböző nitrogénvegyületek/formák hozzájárulása a teljes N-ülepedéshez az egyes mintavételi kampányok alatt az Északi-tenger partján, De Haan-nál.

4.4.1.7. Éves légköri N-fluxus

A De Haan-i tengerparti állomásra számított éves száraz és nedves N-fluxus a nem epizódikus kampányok alatt rendre 941 kg N/km²/év és 1464 kg N/km²/év, amely megfelel 2,4 t N/km²/év ülepedésnek (28. táblázat). Ez az érték megegyező N-fluxus tartományba esik, mint az ACDEP modellbecsléssel 1999-es évre számítottak (3,0 t N/km²/év) Belgium De Haan körüli tengerparti szakaszára (Hertel *et al.*, 2002). Jelen számításokhoz tekintetbe véve a rövid, epizódikus mintavételi kampány N-fluxusát, az átlagos éves száraz és nedves N-ülepedés értéke, rendre 1015 kg N/km²/év és 1526 kg N/km²/év, amely a teljes nitrogén fluxus ≈5%-os növekedésének felel meg.

N-ülepedés típusa	Átlagos éves ülepedés (kg N/km²)					
	Nem epizódikus (1,3,4) kampányok	Összes (1-4) kampány				
Gázfázisú	554	589				
Aeroszol	387	426				
Csapadék	1464	1526				
Teljes (száraz+nedves)	2405	2635				
Oxidált	862	975				
Redukált	1466	1507				

28. táblázat Átlagos éves N-ülepedés az Északi-tenger partján, De Haan-nál.

Bartnicki és Fagerli (2006) kiszámította az oxidált és redukált N-ülepedés 1990-2004 közötti időszakot felölelő értékeit az EMEP modell segítségével. Számításaikban az oxidált nitrogénre a PAN, NO₂ és HNO₃ összegét, míg a redukált nitrogénre az ammónia és az ammóniumsók (nitrát és szulfát) összegét használták fel. A nem epizódikus kampány során, az oxidált és a redukált nitrogénre, rendre 862 és 1466 kg N/km²/év ülepedéseket, míg tekintetbe véve az epizódikus kampányt is, 975 és 1507 kg N/km²/év értékeket kaptam. Ezek az adatok kb. 25-35%-kal nagyobbak, mint a megegyező északitengeri területre, 2004-re Bartnicki és Fagerli (2006) által elméleti számításokkal nyert oxidált és redukált N-fluxus tartományok, vagyis rendre 400-600 és 1000-1200 kg N/km²/év. Az eltérés magyarázható a mintavételi évek alatt tapasztalt nagyobb antropogén kibocsátással, a megnövekedett gépjármű és hajóforgalommal, valamint az időjárással (szárazabb mintavételi periódusok). A nemzetközi hajóforgalomból származó éves NO₂ emissziót 1990 és 2004 között vizsgáló tanulmány szerint (Bartnicki és Fagerli, 2006) lényegesen növekvő légszennyezés érvényesült

az Északi-tengeren, azaz az emisszió mértéke 508 kt N/év-ről 721 kt N/év-re emelkedett. Továbbá, 2003-tól kezdődően, évente növekvő NH₃ emissziót jelentettek Nagy Britanniában és Hollandiában, amely trend feltehetően igaz Belgiumra, legalábbis a mintavételezett éveket (2004-2006) tekintve.

4.4.2. Gázfázisú alkil-nitrátok vizsgálata

4.4.2.1. Napi és szezonális alkil-nitrát koncentrációk

Az Északi-tenger partján gyűjtött mintákból a nyári időszakban tizenegy AN-ot sikerült azonosítani és koncentrációjukat meghatározni, míg a téli-tavaszi mintavételi időszakban nyolcat (29. táblázat), amelyek összességét a továbbiakban "SAN"-ként említem. Amint az látható, az egyes AN izomerek/analógok közepes légköri koncentrációja és a relatív előfordulásuk szezonális eltéréseket mutat. Az egyes AN-ok légköri koncentrációja a nyári, téli-tavaszi, és nyárközépi időszak alatt 0,001-0,005 pptv (azaz sok esetben az alkalmazott módszer LOD-ja körüli, vagy az alatti érték) és 78 pptv között váltakozott (29. táblázat), rendre 0,07, 0,08 és 0,11 pptv medián értékekkel. Ezen koncentrációk inkább tengeri/tengerparti háttér értékeket jelenítenek meg, sokkal inkább, mint szárazföldi antropogén kibocsátást. Értékük mindenesetre kisebb a tengeri levegőre közölt szakirodalmi adatoknál (De Kock és Anderson, 1994). Ugyanakkor megjegyzendő, hogy az utóbbiak mérését egy évtizeddel korábban, és más terület (Algoa-öböl, Dél-Afrika) felett végezték. A jelen tanulmányban a ∑AN frakció döntően az 1C4, 2C4, 3C5 és 2C5 vegyületekből állt, amely ezek nagyobb fotokémiai stabilitásának köszönhető, összevetésben a hosszabb szénláncú AN-okkal. Mint az ismert a szakirodalomból (Schneider és Ballschmiter, 1999), a növekvő AN-szénlánchosszal intenzívebbé váló fotolízis reakciók csökkenő AN élettartamot eredményeznek a légkörben. Ennek megfelelően, a rövidebb szénláncú AN-ok ($<C_6$) előfordulása gyakoribb az óceáni/tengeri légtömegekben, amelyek jellemzőbbek a mintavételi helyen, összevetésben a kontinens felőli levegővel. Ez természetesen a rövidebb szénláncú AN-ok nagyobb hozzájárulását eredményezi a SAN összetételhez.

Paraméter		Évszak		Alkil-nitrát koncentráció (x10 ⁻³ pptv)											
			1C3	2C4	1C4	3C5	2C5	1C5	3C6	2C6	1C6	1C7	1C8	1C9	ΣΑΝ
		Késő nyár	5	10	6	14	9	5	4	3	5	2	3	2	70
Medián		Tél/tavasz	n.d.	n.d.	3	48	7	2	n.d.	3	3	1	2	2	80
		Nyárközép	n.d.	n.d.	5	65	8	4	n.d.	3	2	1	6	1	110
Tartomány	Min.	Késő nyár	n.d.	2	3	n.d.	n.d.	2	n.d.	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	~40
		Tél/tavasz	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	~30
		Nyárközép	n.d.	n.d.	n.d.	2,3	n.d.	~30							
	Max.	Késő nyár	8	44	11	73	14	8	7	4	10	4	9	8	200
		Tél/tavasz	n.d.	1.5	13	540	220	35	n.d	250	380	380	130	8	3500
		Nyárközép	n.d	7	6,4	78800	42	100	n.d.	120	220	250	250	240	86400
		Késő nyár	4	6	4	8	3	4	3	2	4	1	2	1	40
Kvartilisek	Q1	Tél/tavasz	n.d.	n.d.	2	10	4	2	n.d.	2	1,3	1	1	1	30
		Nyárközép	n.d.	2	3	37	5	2	n.d.	2	1,2	1	2	1	60
		Késő nyár	5	26	6	27	12	6	6	4	6	3	5	4	110
	Q3	Tél/tavasz	n.d.	5,4	5	160	24	4	n.d.	19	14	1	2	3	250
		Nyárközép	n.d.	5,3	6	92	9	10	n.d.	6	10	2	40	2	190
Detektálási sűrűség (%)		Késő nyár	13	50	100	50	38	100	38	75	100	88	50	38	-
		Tél/tavasz	0	2	8	18	11	6	0	16	14	6	3	4	-
		Nyárközép	0	0	38	83	7	41	0	41	41	28	55	10	-

29. táblázat Légköri alkil-nitrát koncentrációk szezonális változása az Északi-tengernél (De Haan).

Jelölések: ΣΑΝ – tanulmányozott AN vegyületek összkoncentrációja; n.d. – nem detektálható.

A napi Σ AN trendek és a megfelelő (átlagos) időjárási paraméterek a 49. ábrán láthatók. Nagy napi Σ AN koncentráció-változások figyelhetők meg. Különösen szembeszökő a csökkenés a nagy napi eső, RH, *T_{lev}* és/vagy szélsebesség értékeknél. A szakirodalom rámutat, hogy az atmoszféra, – mint AN-nyelő, – hatása növekszik az erősebb napsugárzási intenzitás hatására. Ezáltal intenzívebbé válnak a légköri fotolízis reakciók, amelyek gyorsítják az AN-ok bomlását (Talukdar *et al.*, 1997).

A detektált AN-vegyületek igen érdekes szezonális trendje is megfigyelhető. Nevezetesen, az átlagos téli/tavaszi légköri Σ AN koncentráció általában nagyobb, mint a nyárközépi (49. ábra), és alkalomszerűen megjelenő csúcsok, "tüskék" láthatók a Σ AN koncentráció-trendben a nyárközépi időszakban. A jelenség a nyáron uralkodó, kontinens felőli légtömegek hatásának tulajdonítható, amelyek növekvő légköri szennyezést szállíthatnak a part menti mintavételi helyre. Másik ilyen faktor lehet a nyári időszak alatt megnövekedő helyi tömegközlekedés hatása a tengerparti üdülőterület környékén, összevetésben a téli/tavaszi időszak alatti kis sűrűségű forgalommal. Nyáron a tengerparti részeken megnő a gépjárműforgalom, amely a szénhidrogének (pl. *n*-alkánok, az AN-ok elővegyületei) nagyobb emissziójával jár, ami maga után vonja a légköri AN koncentráció növekedését is. Fontos megjegyezni, hogy az említett tüskeszerű koncentrációk elfedhetik, illetve átfordíthatják a normál Σ AN szezonalitási koncentráció trendet azáltal, hogy nagyobb nyári Σ AN koncentrációt eredményeznek összevetésben a téli-tavaszi értékkel. Emiatt első közelítésként, a lentiekben részletezett N-fluxusok számításánál nem vettem tekintetbe a 2 pptv feletti AN koncentrációkat, hogy minél pontosabb képet tudjak formálni az AN koncentráció szezonális változásáról.



49. ábra A ∑AN koncentráció és a meteorológiai paraméterek napi és szezonális változásai (légtömeg rövidítések: ÉT – északi-tengeri; KO – kontinentális, AC – atlanti/csatorna/brit).

4.4.2.2. Alkil-nitrátok N-fluxusa

Késő nyári időszak. – A vizsgált/detektált AN vegyületek közül a legnagyobb napi N-ülepedés a 3C5-ből figyelhető meg (50. ábra) az atlanti/csatorna/brit légtömegeknél (0,47 ng N/m²/nap), amit követett a kevert északi-tengeri/kontinens felőli légtömegek fluxusa (0,23 ng N/m²/nap), míg a tisztán északi-tengeri légtömegek fluxusa csak a módszer LOD értéke körüli volt (0,12 ng N/m²/nap), (ld. A10. táblázat). A 2C4 hozzájárulásának mértéke ugyancsak jelentős az atlanti/csatorna/brit légtömegekből (0,45 ng N/m²/nap), míg kisebb N-fluxus figyelhető meg az 1C3, 1C4, 2C5, 1C5, 3C6, 2C6, 1C6 és 1C8 vegyületekből (0,02-0,09 ng N/m²/nap). Északi-tengeri légtömegekben a 2C4 és a 2C5 hozzájárulása szignifikáns, rendre 0,14 és 0,12 ng N/m²/nap ülepedési értékekkel. Továbbá, az 1C4, 1C5, 3C6, 2C6 és 1C6 is hozzájárult a N-fluxushoz, 0,03-0,07 ng N/m²/nap közötti értékkel. Kevert kontinentális/északi-tengeri légtömegek hatása alatt az 1C4, 3C5, 2C5 és 1C9 komponensek hozzájárulása a leglényegesebb, rendre 0,1, 0,23, 0,15 és 0,08 ng N/m²/nap. Az 1C5, 3C6, 2C6, 1C6, 1C7 és 1C8 kevésbé járult hozzá a N-fluxushoz, mindegyik 0,025-0,06 ng N/m²/nap közötti értékkel.

Az átlagos AN fluxus az atlanti/csatorna/brit, északi-tengeri és kevert kontinentális/északitengeri légtömegekre rendre 1,5, 0,72 és 0,96 ng N/m²/nap. Ez megfelel 1,1 ng N/m²/nap átlagos ülepedésnek erre a rövid, nyárvégi mintavételi időszakra, amely alatt a rövidebb szénláncú AN-ok jelenléte lényeges az atlanti/csatorna/brit légtömegekből, míg a kontinens és az északi-tenger felőli légtömegekből a hosszabb szénláncú AN-ok is hozzájárulnak a N-fluxushoz (50. ábra).

Késő téli, tavaszi mintavételi kampány, 2006. – Ez alatt az időszak alatt az átlagos napi 3C5 fluxus mindhárom fő légtömegre lényegesen nagyobb (1,1-2,5 ng N/m²/nap), mint a késő nyári periódus alatt. Az atlanti/csatorna/brit légtömegekre a 3C5 átlagos hozzájárulása 1,2 ng N/m²/nap, azaz *ca.* 60%-a a teljes AN ülepedésnek (50. ábra). A 2C5 és 2C6 vegyületek kisebb hozzájárulása figyelhető meg, rendre 0,26 és 0,12 ng N/m²/nap, míg az 1C4, 1C5, 1C6, 1C8 és 1C9 fluxusa jóval kisebb, rendre 0,05, 0,08, 0,08, 0,03 és 0,03 ng N/m²/nap.

A kontinens felőli légtömegeknél a különböző AN-ok hozzájárulásának megoszlása valamivel egyenletesebb; a 2C4, 3C5, 2C5, 2C6, 1C6, és 1C7 átlagos fluxusa rendre 2,3, 1,1, 0,4, 0,8, 1,4, és 1,1 ng N/m²/nap. Ugyanakkor, elhanyagolhatóan kis hozzájárulás figyelhető meg az 1C8 és 1C9 vegyületek részéről, rendre 0,07 és 0,03 ng N/m²/nap. Hasonlóan az atlanti/csatorna/brit légtömegeknél tapasztaltakhoz, a 3C5 fluxusa kiemelkedően nagy (2,5 ng N/m²/nap), ami közel 70%-os hozzájárulást jelent a Σ AN fluxushoz (50. ábra). A légtömegre jellemző többi AN, a 2C5, 1C5, 2C6 és 1C8, mindegyike közepes N-fluxussal jellemezhető, amely 0,13 és 0,24 ng N/m²/nap közé esett. Míg elhanyagolhatóan kis fluxusú az 1C3, 1C4, 1C7 és 1C9; 0,01-0,05 ng N/m²/nap közötti értékekkel.



50. ábra Különböző alkil-nitrát vegyületek százalékos N-hozzájárulása a teljes (∑AN) fluxushoz különböző évszakokban és légtömegek szerint.

Az átlagos AN fluxus az atlanti/csatorna/brit, kontinentális és északi-tengeri légtömegekből rendre 2,0, 7,4 és 3,6 ng N/m²/nap, amely megfelel 3,8 ng N/m²/nap átlagos ülepedésnek a télitavaszi mintavételi szezonra. Látható, hogy a legnagyobb AN-fluxus kontinentális légtömegekből származik, míg az atlanti és az északi-tengeri légtömegek hozzájárulása rendre 73%-kal, illetve 51%kal kisebb. A rövidebb szénláncú AN-ok ismét a tengeri légtömegekben fordultak elő nagyobb gyakorisággal, míg a kontinentális légtömegekre a hosszabb szénláncú AN-ok jellemzőek (50. ábra). Nyárközépi időszak, 2006. – Hasonlóan a nyár végi mintavételi időszakhoz, az atlanti/csatorna/brit légtömegekben a 3C5 dominált, de méginkább az 1C4, rendre 0,9 és 2,1 ng N/m²/nap átlagos fluxussal, amely rendre megfelelt 25% és 60%-os relatív hozzájárulásnak (50. ábra). A 2C5 és az 1C8 vegyületek jóval kisebb mértékben (0,11-0,12 ng N/m²/nap) járultak hozzá a N-fluxushoz, mint az előbbi két AN. A 2C6, 1C5, 1C6 és 1C7 fluxusa elhanyagolhatóan kicsi, 0,01-0,06 ng N/m²/nap között váltakozott.

Kontinens felőli légtömegeknél a napi átlagos 1C4, 3C5 és 1C8 együttes hozzájárulása 72%-os a Σ AN fluxushoz, rendre 0,26, 0,77 és 0,54 ng N/m²/nap átlagos fluxusokkal. Az 1C5, 2C6 és 1C7 fluxusai kisebbek, 0,08-0,11 ng N/m²/nap közötti tartományba esnek. A nyárközépi szezon alatt az északi-tengeri légtömegek egyenletesebb AN-eloszlást mutattak, ami ellentétes megfigyelés a kontinens felőli légtömegekre a téli/tavaszi mintavételi periódus alatt tapasztaltakkal. A legdominánsabb fluxust a 3C5-re figyeltem meg (átlag: 0,9 ng N/m²/nap). Az 1C4, 2C4, 1C5 és 2C6 váltakozó mértékben járult hozzá az AN-fluxushoz, rendre 0,21, 0,15, 0,34, 0,28 ng N/m²/nap, míg az 1C6, 1C7, 1C8 és 1C9 fluxusa hasonlóan alakult (\approx 0,5 ng N/m²/nap).

Az átlagos AN fluxus az atlanti/csatorna/brit, kontinentális és északi-tengeri légtömegekből, rendre 3,6, 2,2 és 4,1 ng N/m²/nap, amely értékek megfelelnek 3,2 ng N/m²/nap teljes átlagos ANfluxusnak. Általánosan elmondható, hogy a rövidebb szénláncú AN-ok az atlanti és kontinens felőli légtömegekre voltak jellemzők, míg az északi-tengeri légtömegekben a hosszú és rövid szénláncú ANok közel azonos eloszlásúak, amely megfigyelhető a késő nyári kampányperiódusban is (50. ábra).

Meg említendő azonban, hogy ha a tüskeszerű \sum AN koncentrációcsúcsokat (>2 pptv) is beleszámítjuk a N-fluxusba, akkor a nyárközépi időszakra eredményül kapott N-fluxus a kontinens felőli légtömegek esetében 110 ng N/m²/nap, amely jóval nagyobb, mint a téli/tavaszi kampány megfelelő átlaga (7,4 ng N/m²/nap). Ez fordított szezonális AN-trendnek felel meg, összevetésben azzal, amit a szakirodalom közöl (Swanson *et al.*, 2003). A jelenség azzal magyarázható, hogy a nyári időszakban a tengerparti részeken – különösen a hétvégéken – megnövekszik a gépjárműforgalom és emiatt a *n*-alkánok (az alkil-nitrátok elővegyületei) emissziója, ami maga után vonja a légköri AN koncentráció szignifikáns növekedését (ld. 49. ábra).

4.4.2.3. Korrelációs analízis

A téli-tavaszi és a nyári kampányok számos korrelációt és szezonális trendet mutatnak az ANok, a párhuzamosan mintavételezett szervetlen aeroszol alkotók, valamint az időjárási paraméterek között (30. táblázat). A téli-tavaszi periódusban az 1C4 erős korrelációt mutatott a HNO₂, finom Cl⁻, 3C5, 1C5, 2C6, 1C7 és 1C9 alkotók légköri koncentrációjával, de antikorrelált T_{lev} -tel és RH-mal. Bizonyos mértékig a 3C5 hasonló korrelációt mutatott az előzőhöz, továbbá korrelált a közepes NH₄⁺⁻ mal, de antikorrelált a durva NH₄⁺⁻mal és a szélsebességgel. A 2C5 korrelált a közepes és finom NH₄⁺/NO₃⁻/SO₄²⁻/K⁺ aeroszollal és a szélsebességgel, de antikorrelált T_{lev} -tel. Az 1C5 szintén erősen korrelált a finom Cl⁻, 1C4, 3C5, 2C6, 1C7 és 1C9 specieszekkel. Említést érdemel, hogy a 2C6 és az 1C6 korrelált egymással, a HNO₂-val, és a közepes NH₄⁺/NO₃^{-/}SO₄²⁻ aeroszol-összetevőkkel, ami mutatja részvételüket másodlagos aeroszolkémiai reakciókban, valószínűleg fotokémiai úton. AN-okból képződött légköri HNO₂ elősegítheti például a másodlagos aeroszol képződését és növekedését. További korreláció, a 2C6 kapcsolata az esővíz NO₃⁻-tal és a légnyomással. Az 1C8 korrelált a durva NH₄⁺-mal, míg az 1C9 antikorrelációt mutatott a közepes NO₃⁻ aeroszollal, ami azt jelezheti, hogy az AN vegyület, a bomlása által, hozzájárulhat a közepes mérettartományú aeroszolok növekedéséhez.

A nyári kampány során az 1C4 erős korrelált a 3C5, 2C6, 1C6, 1C7 és 1C9 vegyületekkel, a közepes $NH_4^+/SO_4^{2-}/K^+$ és a finom Mg^{2+} aeroszollal. A 3C5 hasonló korreláltságot mutatott az utóbbi szervetlen specieszekkel, de az AN-ok tekintetében csak a 2C5-tel és az 1C4-gyel korrelált. A 2C5 korrelációt mutatott a közepes és finom $NO_3^-/SO_4^{2-}/Na^+$ és a finom Cl⁻ aeroszolokkal, továbbá a 2C6, 1C6 és 1C7 vegyületekkel, RH-mal, de antikorrelált 3C5-tel, T_{lev} -tel és a szélsebességgel. Ezek az eredmények a 2C5 kisebb mértékű képződését mutatják nagyobb T_{lev} -nél (ami erősebb napsugárzási fluxusnak felel meg), és/vagy a vegyület intenzívebb fotokémiai bomlását. Az 1C5 és 2C6 jó korreláltságot mutatott egymással, és a nagyobb szénláncú AN-okkal. A rövidebb szénlácú (C₃-C₅) AN-ok általában a közepes és a finom $NH_4^+/SO_4^{2-}/K^+$ -mal korreláltak, amely biomassza égetési forrás

jelenlétére utalhat. A hosszabb szénláncú AN-ok egymással és a durva K⁺-mal korreláltak. Érdemes megemlíteni, hogy az 1C4 és a 3C5 jól korrelált a csapadékmennyiséggel a nyári kampány során.

Alkil-nitrát	Évszak/speciesz/meteorológiai paraméter							
	Tél-tavasz	Nyárközép						
1C4	HNO ₂ , finom Cl ⁻ , 3C5, 1C5, 2C6, 1C7, 1C9, <i>T_{lev}(</i> a), RH(a)	közepes-NH4 ⁺ /SO4 ²⁻ /K ⁺ , finom-Mg ²⁺ , 3C5, 2C6, 1C6, 1C7, 1C9, csapadék						
3C5	HNO ₂ , közepes-NH ₄ ⁺ , durva-NH ₄ ⁺ (a), közepes-Mg ²⁺ (a), 1C5, 2C6, T_{lev} (a), RH(a), szélsebesség(a)	közepes- $NH_4^+/SO_4^{2-}/K^+$, finom- Mg^{2+} , 2C5(a), csapadék						
2C5	közepes és finom- $NH_4^+/NO_3^-/SO_4^{2-}/K^+$, $T_{lev}(a)$, szélsebesség	durva-K ⁺ /Mg ²⁺ , közepes-SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻ /Na ⁺ , finom-NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻ /Na ⁺ /Cl ⁻ , 1C5, 2C6, 1C6, 1C7, $T_{lev}(a)$, P_{lev} , szélsebesség(a)						
1C5	finom-Cl ⁻ , 2C6, 1C7, 1C9	2C6, 1C6, 1C7, 1C8						
2C6	HNO ₂ , közepes-NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻ , 1C6, 1C7, csapadék-NO ₃ ⁻ , P_{lev}	durva-K⁺, 1C6, 1C7, 1C8						
1C6	HNO_2 , közepes- $NH_4^+/NO_3^-/SO_4^{2-}/Ca^{2+}/Mg^{2+}/K^+$	1C7, 1C8, 1C9						
1C7	HNO ₂ , 1C8	durva-Na ⁺ /K ⁺ /Mg ²⁺ , 1C8, 1C9						
1 C 8	durva-NH4 ⁺	HNO ₃ , 1C9						
1C9	közepes-NO₃ (a)	finom-NO ₃ ⁻ /K ⁺						
A 4	(a) and the small of the first one has a second state of the secon							

30. táblázat Alkil-nitrátok korrelációja más légszennyezőkkel és meteorológiai paraméterekkel.

Magyarázat: (a) – antikorreláció; finom, közepes és durva aeroszol frakciók rendre megfelelnek 0,17-0,84 μm, 0,84-4,2 μm és >4,2 μm aerodinamikai átmérő tartományoknak.

4.4.2.4. Főkomponens-analízis

A téli-tavaszi időszakra számos főkomponens figyelhető meg (A11. táblázat). PC1 nagy töltöttséget mutat durva Cl⁻/Mg²⁺/Ca²⁺, és közepes töltöttséget a durva Na⁺/NO₃⁻/SO₄²⁻ és a közepes méretű Na⁺ és Cl⁻ aeroszolokra (tengeri só aeroszol főalkotói). Hasonló PC töltöttséget figyeltek meg tengeri só aeroszol komponensekre amszterdami levegőből (Vallius et al., 2005), amelyekre más tanulmányok is jelezték, hogy általános komponensei az utóbbi aeroszol-típusnak (Viana *et al.,* 2008). PC2 nagy töltöttséget mutat közepes/finom K⁺, finom NH₄⁺/SO₄²⁻ aeroszolokra, közepes töltöttséget 2C5 és finom NO₃-ra, és kis töltést 1C9-re. A szakirodalomban ismert, hogy a biomassza égetés a rövid szénláncú AN-ok forrása (Simpson et al., 2002), továbbá jelentős K⁺ forrás (Viana et al., 2008). Tehát ésszerű következtetés, hogy PC2 a biomassza égetés emissziójára utal. PC3 erős töltést mutat a durva K⁺/NH₄⁺/SO₄²⁻ és közepes töltést a durva Na⁺/NO₃⁻ és finom Na⁺/Cl⁻ aeroszol komponensekre. Ez a megfigyelés utal a másodlagos aeroszolok képződésére és koagulációjára, amelyek nagy valószínűséggel aggregálódnak a frissen formálódott tengeri só aeroszolokkal. Ha az időjárási paramétereket is hozzátesszük a PCA-s kiértékeléshez, akkor ez a főkomponens szorosan összefügg a szélsebességgel és a T_{lev}-tel, ami nagytávolságú aeroszol szállításra utal. Érdekes megjegyezni, hogy PC4 nagy töltöttséget mutat a hosszú szénláncú AN-okra, mint például az 1C6, 2C6, és 1C7, továbbá kis töltést 3C5-ra. Ezzel ellentétben PC6-nál nagy töltés tapasztalható a rövidebb szénláncú AN-okra, vagyis az 1C4 és 1C5-re, kis töltés a 2C5-re és közepes töltés a 3C5 és 1C9-re. A fentiek alapján feltételezhető, hogy PC4 megfelel az AN-ok fotokémiai képződésének, legnagyobb valószínűséggel a troposzféra másodlagos folyamataiban, ahogy azt Atkinson és mtsai (1982) megfigyelték. Ezt a meggondolást alátámasztja a PC kis HNO₂, HNO₃ és közepes NH₄⁺/NO₃⁻/SO₄²⁻ töltése. Másrészről, PC6 töltöttsége tengeri eredetű emissziós forrás jelenlétére utal, amelyre a korrelációt mutató tengeri só komponensek jelenlétéből következtethetünk. PC5 erős töltést mutat a közepes szemcseméretű NH4⁺/NO3⁻/SO4²⁻/Mg²⁺ komponensekre és közepes telítést HNO2-ra és Ca²⁺-ra, amely utal a fosszílis üzemanyag/energiahordozók használatára/emissziójára. PC7 közepes telítést mutat HNO₃-ra és közepesméretű Na⁺-ra, amely megfelel a helyi égetésnek (pl. konyhai sütők). PC8 közepes telítésű HNO₃-ra és durva/közepes Ca²⁺-ra, amely a helyi háttérszennyezést reprenzentálhatja. PC9 nagy telítést mutat NH₃-ra és közepes telítést HNO₂-ra. Ez a faktor a környező nyugat-flandriai állattenyésztési aktivitásból származó emisszió hatására utal (ld. fent 4.2.6.2. alfejezet).

A nyárközepi szezonban PC1 nagy töltöttséget mutat a legtöbb AN-ra (1C5, 2C5, 1C6, 2C6, 1C7, 1C8, és 1C9), és közepesen töltött HNO₃-ra (A12. táblázat). A felsorolt hosszabb szénláncú ANoknak úgy tűnik, hogy megegyező a forrásuk a nyári időszakban, amely megfeleltethető másodlagos légköri folyamatoknak, valószínűleg a megfelelő prekurzor szénhidrogének fotokémiai átalakulása által (Atkinson *et al.,* 1982). PC2 nagy töltést mutat számos finom PM alkotóra (Na $^+$ /Cl/NO $_3^-$ /K⁺/Mg²⁺/Ca²⁺) és közepes töltött NH₄⁺/SO₄²⁻-ra, amely utal a SIA képződésre, valószínűleg finom eloszlású tengeri só permet/aeroszol részecskékkel, mint nukleációs centrumokkal (Horemans et al., 2009). PC3 erős töltöttséget durva NH₄⁺/Na⁺/K⁺/Mg²⁺/Ca²⁺ aeroszolokra mutatja a talajfelszín (pl. szél általi) felkavarásából származó PM újraszuszpendálódását. PC4 nagy telítettségű közepes méretű Na⁺/Cl⁻ aeroszolra, amely tisztán utal a tengeri só permet eredetre, ahogy azt az előzőekben említem. PC5 nagy töltöttségű 1C4-re, 3C5-re, közepes méretű K⁺ aeroszolra, míg közepes töltöttségű közepes méretű NH4⁺/SO4²⁻ aeroszolra és kis töltöttségű finom Mg²⁺/SO4²⁻ aeroszolra. Ez a faktor feltehetően a közeli mezőgazdasági területeken végzett biomassza égetés hozzájárulását tükrözi. PC6 nagy töltöttséget mutat a közepes méretű NO₃-ra, és közepes töltést HNO₂-ra, közepes/finom NH₄⁺/SO₄²⁻, és durva NO₃ aeroszolra, ami másodlagos aeroszol képződésre utal. PC7 nagy telítésű a durva SO₄²⁻ /Cl aeroszolra, közepes töltöttségű NO3-ra, amely a regionális/tengerparti háttérszennyezésnek feleltethető meg. PC9 nagy töltést mutat NH₃-ra és közepes töltést HNO₂-ra, amely utal az állattenyésztésből származó antropogén kibocsátásra.

4.5. Hajóemisszióból származó légköri szennyezők az Északi-tengeren

4.5.1. Aeroszol tömeg és méret szerinti eloszlása

Az Északi-tenger felett monitorozott PM_1 tömegkoncentrációja a hajók tengeri horgonyzási zónái (pl. Vandelaar) közelében érte el csúcsértékét (25 µg/m³), amint az látható az 51a. ábrán. Ezek olyan nyíltvízi területek, ahol a nagy vízkiszorítású teherszállító hajók vesztegelnek, többnyire a révkalauzokra várakozva, akik segítségtenek átnavigálni azokat a Schelde folyó tölcsértorkolatán, illetve behajózni/kikötni a belga kikötőkben. Hasonlóan nagy PM_1 koncentrációt figyeltem meg azokon a tengerrészeken, amelyek közel estek a forgalmas tengeri kikötővel rendelkező tengerpart menti nagyvároshoz (pl. Oostende, Zeebrugge), illetve az ugyancsak sűrű forgalmú nyugat-keleti irányú hajózási útvonalhoz. Utóbbi víziút köti össze a Schelde tölcsértorkolatát és a nagy belga kikötőket a fő nemzetközi hajózási útvonallal, amely párhuzamos az Északi-tenger déli medencéjének partvonalával; attól kb. 60 km távolságra húzódik. Amikor távolodunk ezektől a helyektől a kevésbé frekventált, vagy hajóforgalommal nem rendelkező tengerrészek felé, a PM_1 légköri koncentrációja éles csökkenést mutat (pl. 3-6 µg/m³). Ezen értékek megfelelnek a part közeli, illetve a belga kontinentális talapzathoz tartozó légköri háttérkoncentráció értékeknek.

A közepes (PM_{2.5-1}) és a durva (PM_{10-2.5}) aeroszolok általában hasonló eloszlást mutatnak a tanulmányozott tengerrészek felett, mint a PM₁ (51a-c. ábrák). Azonban a durva aeroszolok, PM₁-hez viszonyított, nagyobb koncentrációja figyelhető meg különösen a nemzetközi- és a nyugat-keleti irányú hajózási útvonalak, valamint a nyíltvízi horgonyzási terület környezetében, 32-35 µg/m³ csúcsértékkel. Ez a hajók nagymértékű elsődleges aeroszol kibocsátásának, azaz az aeroszoloknak a prekurzor gázokból a hajtómotorok kipufogókéményeiben, valamint a környező légkörben bekövetkező gyors kialakulásának és növekedésének tulajdonítható. Másrészről megfigyelhető, hogy a közepes méretű aeroszolok kisebb koncentrációban vannak jelen (maximum: 10-12 µg/m³), mint a finom és a durva aeroszolok. Általános megfigyelés a PM belga kontinentális talapzat feletti eloszlására, hogy a finom, közepes és durva aeroszolok megnövekedett koncentrációja figyelhető meg, döntően olyan tengeri területeken, ahol a hajóforgalom nagy: a fő navigációs területeken, a hajózási útvonalakon és a horgonyzási zónákban. Itt megemlítendő azonban, hogy általánosságban a hajók által kibocsátott kipufogógázbeli szennyező anyagok gyors diszperzióját várjuk az Északi-tenger viszonylag tiszta, és általában instabil légkörében. Azonban a sűrű forgalmú nemzeti- és nemzetközi hajózási útvonalakon az óceánjáró hajók 2-3 perces

különbséggel követik egymást, így a szennyezőanyag-kibocsátás közel állandónak tekinthető, ami az elsődleges és a másodlagos szennyező anyagok nem egyenletes eloszlását okozza a tengeri levegőben. Ezen hatás érvényesülése figyelhető meg a belga kontinentális talapzatról készített légköri szennyezők koncentráció térképein is (51. ábra).



51. ábra Aeroszolok átlagos napi koncentrációjának (μg/m³) eloszlása a belga kontinentális talapzat felett; (a) PM₁, (b) PM_{2.5-1}, (c) PM_{10-2.5}, és (d) korom (BC részecskék).

4.5.2. Korom (BC aeroszol) légköri koncentrációja

A korom aeroszol (BC) tipikus napi időbeli változását regiszráltam a Bligh Bank és a fő nemzetközi hajózási útvonal felett, a Bligh Bank és a La Manche csatorna közötti hajózás során (52. ábra). A BC aeroszol légköri szintje 70 ng/m³ és 1550 ng/m³ között váltakozott (átlag: 366 ng/m³). Ez a középérték nagyobb, mint amely tengeri háttér BC koncentrációként (≈200 ng/m³) megfigyelhető a hajóforgalom nélküli tengerrészeken. Ugyanakkor, számos BC koncentrációcsúcs látható, amelyek jól megkülönböztethetők a tengeri területek felett jelenlevő BC háttértől. Ezek a csúcsok megfeleltethetők a kutatóhajó mellett, szél feletti irányban elhaladó tengerjáró hajók kipufogógáz-csóváiból származó szennyezésnek. Megjegyzendő, hogy a megfigyelt/monitorozott tengerjáró hajók és a kutatóhajó közötti távolság nem volt kisebb, mint 250-300 m, ami megfelelően közeli mintavételt tett lehetővé, hogy a hajók által kibocsátott BC aeroszolt megkülönböztessem a helyi háttérszennyezéstől.

A nagyfelbontással monitorozott BC aeroszol koncentráció-eloszlása (51d. ábra) hasonló a PM koncentráció térképekéhez (51a-c. ábra). Ennek megfelelően, a BC koncentráció a legnagyobb értékét a fő hajózási útvonalak felett és közelükben érte el; pl. 1,5 és 2,5 µg/m³ között váltakozott a nyugat-keleti irányú hajózási útnál (51d. ábra). Meglepően nagy BC értékeket figyeltem meg a nyíltvízi horgonyzási zóna közelében (1,8-3,0 µg/m³), ahol a veszteglő hajók főmotorjait ugyan kikapcsolt állapotban tartják, de a kisebb teljesítményű segéd-dízelmotorokat működtetik, hogy biztosítsák az elektromosságot a navigációs és biztonsági rendszerek számára. A BC koncentráció csak kisebb mértékű emelkedését figyeltem meg (összevetésben a tengeri háttérértékkel) a hajózási útvonalaktól távolabbi tengeri területeken és a part menti tengerrészeken is. Ki kell emelni azonban, hogy a BC megnövekedett értéket (2-3 µg/m³) mutatott Zeebrugge kikötőjében, amely az ott zajló sűrű hajóforgalomnak tulajdonítható. Utóbbi megfigyelés összhangban van azzal, amit az egyik tengerpart melletti, monitorszerűen mintavételi kampány alatt a Rotterdamba vezető víziút (Hook Van Holland)

mentén figyeltünk meg (Alföldy et al., 2013), amikor a szél felőli irányban elhaladó tengerjáró és parti hajók kipufogógáz-csóváit indirekt módon, a part mentén mintavételeztük.



52. ábra Korom (BC) és UV-elnyelő aeroszol (UVPM) atmoszférikus koncentrációjának időbeli változása (mintavétel időpontja: 2010. május 6.); a R/V Belgica kutatóhajóval mintavételezett területek (időintervallumok): Bligh Bank (00:00-7:00) és a nemzetközi hajózási útvonal a Bligh Bank-tól a La Manche csatornáig (10:00-24:00).

4.5.3. Gázfázisú légköri szennyezők eloszlása

A NO₂ légköri koncentrációja a sűrűn navigált tengeri területek felett mutatkozott a legkisebbnek (2,1 ppb) (53. ábra), míg megnövekedett koncentrációját figyeltem meg a horgonyzási területeken (7,0 ppb) és a Flamand Zátonyok ("Flemish Banks")/part menti vizek felett (8,2 ppb). Összevetve a többi tanulmányozott légköri gázzal, a NO és a SO₂ koncentrációja jelentősen kisebbnek bizonyult, rendre 0,6-1,6 ppb és 0,03-0,85 ppb között váltakozott, minden egyes mintavételezett területet tekintve. Az O₃ a legsűrűbben hajózott/navigált vízterületek felett érte el a csúcsértékét (20,2 ppb). Ezt követték a Flamand Zátonyok/part menti vizek (17,3 ppb) és a nyíltvízi horgonyzási terület (16,5 ppb) felett megfigyelt, hasonló O₃ koncentrációk.





A gázfázisú szennyezők légköri szintje általában valamivel nagyobb a tengeri mintavételi területek felett, mint a tengerparti háttér állomásnál. Ez az eredmény jelzi, hogy a választott tengerpart melletti mintavételi pont (De Haan) megfelelő háttér referenciáként használható az Északi-tengeren előforduló, hajók által keltett légköri szennyezés összehasonlítására. A sűrű navigációjú hajóforgalommal rendelkező tengerrészek felett tapasztalt szokatlanul nagy ózon koncentrációt valószínűleg annak fokozott képződési sebessége okozza, amely a hajók kibocsátásából származó NO₂ gyors bomlásának tulajdonítható. Ez a megfigyelés alátámasztja a tengerjáró hajók kipufogógázainak kibocsátása során a légkörbe kerülő NO₂ gyors lebomlását a tengeri környezetben (Chen *et al.*, 2005). Az 53. ábrán látható, hogy a NO, NO₂, O₃ és SO₂ koncentrációja nagyobb időbeli változást mutat a horgonyzási zóna felett és a tengerparti (háttér) mintavételi állomásnál, míg a zátonyok/part menti vizek és a sűrűn navigált tengerrészek felett kisebb koncentráció-fluktuáció észlelhető.

A tengeri és a part menti (referencia) légköri szennyező-koncentrációk felhasználásával kiszámítottam a monitorozott gázfázisú szennyezők háttér-koncentrációját, az átlagértékeik egyszerű kivonásával. Ahogy az 54. ábrán kitűnik, a NO₂ háttér-koncentrációja elhanyagolhatóan kicsi a Flamand Zátonyoknál/part menti vizeknél és a sűrűn navigált tengeri területek felett, míg nagyobb koncentráció mérhető a horgonyzási zónában (0,1 ppb). A légköri NO háttérszintje ugyancsak kicsi a zátonyoknál és a part menti vizek felett (0,18 ppb), de közel ötször nagyobb a sűrűn navigált tengeri területeken (1 ppb). Az O₃ háttér-koncentrációja a horgonyzási zónában éri el maximumát (6,6 ppb), míg kb. feleakkora koncentrációban figyelhető meg a sűrű navigált tengerrészek felett, de kis koncentrációjú a zátonyoknál/part menti vízterületek felett (0,6 ppb). A légköri SO₂ koncentrációja hasonlóan alakult a zátonyoknál/part menti vizeken és a horgonyzási zónában, azaz rendre 0,37 ppb és 0,48 ppb, míg elhanyagolhatóan kicsinek bizonyult a sűrűn navigált vizek felett (0,07 ppb).



54. ábra Gázfázisú légköri szennyezők háttér-koncentrációja és fluktuációjuk az Északi-tenger eltérő sűrűségű hajóforgalommal rendelkező vízterületei felett.

Az NH₃, HNO₂, HNO₃, HCl és SO₂ légköri koncentrációja általában a partközeli zátonyoknál érte el a csúcsértékét, azaz rendre 2,9, 0,47, 0,66, 1,8 és 1,5 μ g/m³-t (55. ábra). Az NH₃ koncentrációja bizonyult a legnagyobbnak a tanulmányozott atmoszférabeli gázok közül. Légköri koncentrációja általában hasonló nagyságú az intenzív hajóforgalmú part menti vizeken/zátonyoknál és a hajózási útvonalakon (≈3 μg/m³), míg valamivel kisebb mennyiségű NH₃ volt jelen a sűrűn navigált tengeri területek felett ($\approx 2,5 \ \mu g/m^3$). Ez a koncentráció-csökkenés valószínűleg a hajók kipufogógázaiból származó savas gázokkal és/vagy tengeri só aeroszolokkal való gyors reakciójának tulajdonítható. A légköri SO₂ és HCl koncentrációja a csúcsértékét a partközeli zátonyoknál érte el, rendre 1,5 és 1,8 µg/m³-t. A SO₂ megnövekedett koncentrációja valószínűleg a sűrű hajóforgalom és a kapcsolódó nagyszámú, lassú navigáció/manőverezés eredménye a part menti vizeknél és a kikötőkben. Továbbá, a szárazföldi emisszióból származó szennyezés bizonyos mértékű hozzájárulása is jelen lehet, vélhetően a nagytávolságú légköri aeroszol szállítás által. Míg a megnövekedett HCl koncentráció a tengeri só aeroszoloknak az erősen savas gázszennyezőkkel (pl. HNO3) való kölcsönhatására bekövetkező, felgyorsult átalakulásának tulajdonítható. Ezek az antropogén gázok megnövekedett koncentrációban vannak jelen a part menti zátonyoknál és a nyíltvízi horgonyzási zónában (55. ábra). A HNO₂ és a HNO₃ gázok koncentrációja közel kétszeres a hajózási útvonalak és sűrűn navigált vízterületek felett, azaz rendre 0,43 és 0,75 μg/m³, összevetésben a nyílttengeri zátonyoknál és a horgonyzási zónában mért értékkel. Ez alátámasztja a fenti meggondolást a NO₂ gyors bomlására, illetve az O₃ gyors keletkezésére.



55. ábra Az R/V Belgica feldélzetén denuderrel mintavételezett légköri gázszennyezők koncentrációja különböző hajóforgalmú tengeri területeken.

A jelen tanulmánybeli eredményeket összevetve a nagyforgalmú hajózási útvonalakhoz közel fekvő, távoli/vidéki jellegű természetvédelmi területen (National Preservation Area of Alaska, USA) mért szakirodalmi adatokkal (NO_x: 0,65 ppbv, SO₂: 0,325 ppbv, HNO₃: \approx 0,1 ppbv, O₃: 15-40 ppbv, HNO₃: 0,02-0,26 µg/m³) (Mölders *el al.*, 2010), megállapítható, hogy a gázfázisú szennyezők Északi-tenger feletti koncentrációja – az ózon kivételével – lényegesen nagyobb.

4.5.4. Ionos alkotók eloszlása méret szerint szétválasztott aeroszolokban

A tiszta tengeri só (NaCl) részecskék döntően a durva aeroszol frakcióra jellemzőek, mégpedig eléggé megemelkedett koncentrációban (2-3,9 µg/m³), függetlenül attól, hogy melyik tengeri területről származott a minta (56. ábra). Hasonló trend figyelhető meg a kopott/átalakult tengeri só (nitrát) aeroszolokra is, bár valamivel kisebb koncentrációban mérhetők a durva PM-ben (0,93-2,53 µg/m³), és sokkal kisebb koncentrációban fordulnak elő a közepes aeroszol frakcióban (0,37-0,55 µg/m³), míg nem detektálhatók a finom aeroszolokban. Kopott, tengeri sóhoz kapcsolódó szulfát csak ritkán figyelhető meg a három aeroszol frakcióban, illetve csak igen kis koncentrációban (<0,08 μg/m³). Ezzel ellentétben, az ammónium-szulfátok jelentős koncentrációban vannak jelen, különösen a finom PM-ben (0,56-1,71 μg/m³), amely mindig nagyobb tömegkoncentrációjú a nagy hajóforgalmú tengerrészeken. Hasonló megfigyelést tettem ammónium-nitrát aeroszolokra, amelyek koncentrációja finom részecskefrakcióban 0,2 és 3,7 μg/m³ között váltakozott. Ugyanakkor, a jelenlétük megfigyelhető a közepes és durva részecskefrakciókban is, de már csökkenő mértékben, rendre 0,2-2,2 µg/m³ és 0,32-0,44 μg/m³. Az NH₄⁺ általában jelen volt, de csökkenő koncentráció-trendet mutatott a finom, közepes és durva aeroszolban a hajóforgalommal rendelkező területeken, azaz értéke rendre 0,94-1,62, 0,37-1,0 és 0,26-0,37 μg/m³ tartományban ingadozott. Másrészről, jóval kisebb NH₄⁺ tartalom figyelhető, meg ugyancsak csökkenő trenddel, a nagyobb PM-frakciókban, rendre 0,33, 0,17 és 0,06 μg/m³, a ritka hajóforgalmú, vagy forgalommal nem rendelkező part menti zátonyoknál. Az aeroszolok ásványi komponens tartalma az NH $_4^+$ koncentrációjával ellentétes trendet mutatott. Ennek megfelelően, az ásványi komponensek növekvő mennyisége figyelhető meg a finom, közepes és durva PM-ben, ami ugyanakkor nem mutat lényeges fluktuációt, rendre 0,06-0,17, 0,14-0,25 és 0,51-0,62 μg/m³. A legnagyobb kristályvíz-tartalmat a durva aeroszol frakcióra számítottam (1,34-2,25 μg/m³), míg kisebb mennyiségű a finom és a közepes PM-ben, azaz rendre a 0,38-1,61 és 0,53-1,14 μg/m³ tartományokba esik. A finom, közepes és durva aeroszolok nem azonosított frakciója 3,1-5,3, 0,81-1,9 és 2,7-4,6 μg/m³ között váltakozott. Ezt a részecskefrakciót nagyobbrészt az aeroszolban jelenlévő szerves (ionos) komponensek alkothatják, amelyek elválasztása és elemzése külön tanulmányt igényelne.



56. ábra Különböző mérettartományú aeroszol alkotók légköri koncentrációja eltérő hajóforgalomú tengerrészek felett (TSA: tengeri só aeroszol, am: ammónium aeroszol).

A tiszta tengeri só aeroszolok relatív hozzájárulása a PM_{10} -hez hasonló mértékű a tengerpart menti zátonyoknál (17%), a hajózási útvonalakon (18%), és a parttól távoli zátonyok felett (24%), míg kisebb hozzájárulásuk figyelhető meg a sűrűn navigált tengeri területeken és a horgonyzási zónában (8-8%), valamint a tengerparti háttér állomáson (12%) (57. ábra). A keverék, $SO_4^{2^2}$ -hoz kapcsolódó tengeri só aeroszolok hozzájárulása kismértékű gyakorlatilag az összes tanulmányozott mintavételi területnél, azaz nem nagyobb, mint 1%. Ez alól érdekes kivételt képeztek a távoli flamand zátonyok (4%). Ezeken a tengerrészeken feltételezhető a DMS nagyobb emissziója (pl. intenzívebb zátonyok környéki klorofill termelésnek köszönhetően) és gyors, vízpára által elősegített oxidációja, amelyet követ az oxidált termék tengeri só aeroszollal bekövetkező reakciója. Friss modell-számítási eredmények szerint (Mohn-Sverdrup Center, 2016), az Északi-tenger belga tengerparttól távoleső Flamand Zátonyainál a klorofil szintje eléggé megemelkedett, hasonló a partközeli vizekben tapasztalt értékekhez. Következésképpen, a DMS megnövekedett koncentrációja várható ezen vízterületek felett. A tengerparttól távoli zátonyok felett kismértékben megnövekedett SO₂ koncentráció, összevetésben a hajózási útvonalak és a horgonyzási zóna felett tapasztalt értékekkel (55. ábra) alátámasztja az utóbbi feltételezést.

Az átalakult, "kopott" tengeri só (NO₃⁻ forma) és az ammóniumhoz kötött szulfát nagyobb mértékű hozzájárulást mutatott a PM₁₀-ben, különösen a sűrűn navigált területeken, rendre 13%-ot és 10%-ot, míg a többi monitorozott vízterületen hozzájárulásuk kisebb mértékű, rendre 7-9% és 4-7%, illetve elhanyagolhatóan kicsi a távoli zátonyoknál (57. ábra). Másrészről, az ammóniához kötött NO₃⁻ nagyobb mértékű relatív hozzájárulást mutatott a horgonyzási zónában (19%). Ezt követték – csökkenő hozzájárulással – a sűrűn navigált területek, a hajózási útvonalak és a tengerparti háttér mintavételi hely (10-12%), míg a legkisebb mértékű, illetve elhanygolható járulékot a part menti vizek (3%) és a távoli zátonyok (0%) felett tapasztaltam. Természetesen, az NH₄⁺ járuléka hasonló trendet mutatott, aminek megfelelően a legnagyobb értékek a sűrűn navigált tengerrészek és a horgonyzási zóna felett figyelhetők meg (8-9%). Valamivel kisebb a hozzájárulás a hajózási útvonalakon és a tengerparti háttér állomásnál (6%), míg a legkisebb járulékot a távoli és part közeli zátonyoknál (1-2%) figyeltem meg.

Bár az ásványi komponensek és a BC hozzájárulása a PM₁₀-hez általában nem változott lényegesen a vizsgált területek között (rendre 2-6% és 2-5%), néhány fontos trend ezeknél is megfigyelhető. A BC nagyobb hozzájárulását figyeltem meg az intenzív hajóforgalomú tengerrészeken és a tengerparti mintavételi állomáson, míg az ásványi komponensek nagyobb előfordulást mutattak a parthoz közeli területeken. A PM₁₀ kristályvíz-tartalma általában 10-13% között váltakozott a távoli zátonyoknál vett aeroszolminták kivételével, ahol közel feleakkora hozzájárulás (6%) figyelhető meg. Ez valószínűleg a vízoldható aeroszolok PM₁₀-beli lecsökkent koncentrációjának tulajdonítható,

összevetésben a többi tanulmányozott mintavételi hellyel. A PM₁₀ nem azonosított frakciója valószínűleg különböző szerves vegyületeket (pl. PAH) és karbonátot tartalmazott. Ez a frakció nagymértékű hozzájárulást mutat szinte mindegyik mintavételi helyen (22-36%). Megjegyzem, meglepően nagy járulékú a távoli zátonyok felett (38%) és a tengerparti háttér állomásnál (45%), ami utalhat intenzív SOA képződésre és annak nagyobb PM₁₀-beli hozzájárulására.



57. ábra Aeroszol alkotók kémiai összetétel a belga kontinentális talapzatnál eltérő hajóforgalomú tengerrészek felett; (a) átlagos tömegfrakció (PM₁₀) összetétel, (b) SIA átlagos koncentrációja (µg/m³) oszlopdiagramon: finom (bal), közepes (középső) és durva (jobb) aeroszolokban (HÚ – hajózási útvonal, SN – sűrűn navigált terület, HT – horgonyzási terület, TZ – távoli zátony, PZ – partközeli zátony, PHT – tengerparti háttér).

A nagyfelbontású BC térkép tisztán jelzi a megnövekedett szennyező-koncentrációjú területeket (51d. ábra). Azonban, ha ezeket a mintavételezés pályagörbéi mentén átlagoljuk és csoportosítjuk tengerrészek szerint, a PM₁₀ BC és ásványi frakciójának medián értékei közel állandóak (57a. ábra). Lényegi különbséget az egyes tengerrészek felett a SIA (NH4⁺+SO4²+NO3⁻ specieszek) koncentrációjában figyeltem meg. A hajózási utak, a sűrű navigációjú területek, és a horgonyzási zóna felett és közeli környezetében a SIA medián PM $_{
m 10}$ -beli frakciója 30-46% között váltakozott, míg a PM $_{
m 10^-}$ ben, mintegy 1,5-2-szeresre növekedett koncentrációban volt jelen a medián tengerparti háttérértékhez képest. Ezen vízterületek felett a SIA a finom és a közepes méretfrakciójú aeroszolokban fordult elő a legnagyobb koncentrációban. A hajózási utaktól távolodva a partközeli és a távoli (nyíltvízi) zátonyok irányába, a SIA PM₁₀-beli frakciója lecsökken, rendre 12%-ra és 13%-ra, továbbá, koncentrációja a finom és a közepes méretfrakcióban is lényeges csökkenést mutatt. Partközeli zátonyoknál a csökkenés mértéke a Mann-Whitney U-próba szerint (p<0,05) statisztikailag szignifikáns. A távoli zátonyok vonatkozásában nem figyeltem meg lényeges statisztikai különbséget, mivel a SIA koncentrációeloszlása pozitív ferdeségű, valószínűleg a fő hajózási útvonalak mentén alkalomszerűen jelentkező kipufogógáz-emissziónak tulajdoníthatóan, amelyek körülveszik a mintavételi helyeket. További, valószínűbb magyarázat a DMS átalakulása és hozzájárulása a SIA-hoz, a fent említetteknek megfelelően. A partközeli és távoli zátonyok feletti durva aeroszolok csak nitrátra és szulfátra mutattak dúsult értékeket. Ebből kiindulva, feltételezhető, hogy ezek az aeroszolok tengeri só permettel reagálva keletkeznek, mégpedig a kloridot helyettesítő légkörkémiai folyamatokban.

4.5.5. Nanorészecske koncentráció és méreteloszlás változás

A 10-300 nm-es mérettartományba eső légköri nanorészecskék koncentráció változása a 2011-es mintavételi kampányokban az 58a-c. ábrákon láthatók. A februári kampányban (58a. ábra), a közepes (medián) részecskeszám ≈5000 cts/cm³, amelyek medián áramlástani átmérője 35 nm volt. A hajók kipufogócsóvájából származó nanorészecske eloszlás közelítőleg 28 nm-nél mutat csúcsértéket, míg ez az érték 42 nm-re növekszik a kutatóhajó, vagy hasonló méretű/vízkiszorítású hajók emisszióját

mérve. A májusi kampány alatt – hasonlóan a februárihoz – a medián részecskeszám 6400 cts/cm³, míg a medián átmérő 35 nm körül alakult (58b. ábra). Megjegyzendő, hogy a nagy tengerjáró hajók a durva tengeri dízelolajat használják a főmotorok meghajtásához, míg a könnyű tengeri hajók (pl. halászhajók) eltérő, finomabb minőségű dízelolajat alkalmaznak (Moldanová *et al.*, 2009). További eltérést okozhat a kéménygázok komponenseinek elbontására szolgáló, eltérő típusú/hatásfokú katalitikus konverterek alkalmazása, amely hasonló technológián alapul, mint a közúti gépjárműveknél.



58. ábra Nanorészecske koncentráció (N) és átlagos részecskeátmérő (d_p) az Északi-tenger déli medencéjében 2011-ben; (a) februári, (b) májusi, és (c) márciusi kampányokban.

A márciusi mintavételi kampányban mind a részecskeszám, mind a medián részecskeátmérő növekedése tapasztalható (58c. ábra), azaz rendre 10600-14900 cts/cm³ és 46-51 nm értékek. Megfigyelhető, hogy az időjárási körülmények megváltozása az aeroszol méreteloszlás eltolódásához vezet. Például a növekvő légköri RH, vagy az északi-tengeri régióra a hideg évszakban jellemző ködös időjárási helyzetek hozzájárulhatnak a nanoaeroszol átlagos részecskeátmérőjének növekedéséhez. Ez a hatás döntően annak tulajdonítható, hogy a hajóemisszióból származó szennyezőrészecskék ilyenkor gyorsabban veszik fel a levegőben szuszpendált vizet és így gyorsabban koagulálnak. Ezt a hatást figyeltem meg például az egyik északi-tengeri expedíció (2011. március) során, amikor a tenger felett fellépő hőmérséklet-inverzió meggátolta a nedves tengeri levegő feláramlását és sűrű, aeroszol formáló köd kialakulásához vezetett. A jelenség kialakulását a mintavételi kampány során tapasztalt mérsékelt légmozgás (szélsebesség: 0,3-0,8 m/s) is nagymértékben elősegítette.

Említést érdemel, hogy Moldanová és mtsai (2009) görbeillesztéses módszerrel nagyobb átlagos részecskeátmérőt (50-54 nm) specifikáltak tengerjáró hajók kipufogógázainak elemzésekor a Kelta-tenger és a Nagy Északi-tenger felett. Egy másik tanulmányban Alföldy és mtsai (2013) a Rotterdami kikötő külső víziútja mellett ≈42 nm átlagos részecskeátmérőt mértek az elhaladó hajók kéménycsóvájának part menti, szél alatti oldalon végzett monitorozásával.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A templomok beltéri levegőjével foglalkozó tanulmányaim szerint a hagyományos, olajtüzeléses, forró levegő befújáson alapuló fűtési rendszer működése során, aszimmetrikus módon, kényszerkonvekcióval forró levegőt táplál be az épület belterébe. Az ilyen típusú fűtés által keltett nagy hőmérséklet-gradiensek, amelyek még a rendszer kikapcsolása után is hosszabb ideig jelen vannak, a gáznemű és kondenzált légszennyezők felgyorsult keringését, ezáltal nem egyenletes eloszlását okozzák a beltéri levegőben. Jelentős kültéri levegő beáramlás figyelhető meg a fűtési rendszeren keresztül, annak működése közben, de kisebb mértékű beáramlás létezik a rendszer kikapcsolt állapotában is.

A konvencionális, dízelolaj égetésen és forró levegő befújáson alapuló fűtési rendszer potenciális forrása gáznemű légszennyező anyagoknak, bár megjegyzendő, hogy ezek egy része származhat a kültéri levegőből is. Az ilyen elvű fűtési rendszerek elősegítik a gázszennyezők, valamint a szuszpendált aeroszol részecskék beltéri kiülepedésének valószínűségét. Ez fokozott elszennyeződést, ezáltal fizikai-kémiai kopási/sérülési veszélyt jelent a templomban kiállított műalkotásokra. Ilyen típusú fűtéssel rendelkező templomok szabályozott szellőztetése a fűtési rendszer kikapcsolása után, valamint megfelelő levegő/páracserélők és aeroszol szűrők alkalmazása fontos lehet a légszennyező anyagok eltávolítása céljából. Ez a levegőminőség javítás előnyös a művészeti alkotások állagmegóvása, ún. megelőző konzerválás szempontjából is.

A fenti eredmények világosan mutatják, hogy az új, szimmetrikus elrendezésű fűtési rendszer, amely viszonylag kis hőmérsékletre elektromosan felfűthető hősugárzóelemekből (padok és szőnyegek) áll, jóval előnyösebb, mint a konvencionális forró levegő befújáson alapuló fűtés, amelynek hátrányos tulajdonságait (pl. nagy nyomás- és hőmérséklet-gradiensek, megemelkedett beltéri vízpára és CO₂ koncentráció, valamint újraszuszpendált légszennyező anyagok jelenléte) kiküszöböli, vagy legalábbis drasztikusan csökkenti. Az új rendszerű fűtés alkalmazása a légszennyezők lényegesen kisebb fokú beltéri szállítását eredményezi, így kisebb a valószínűsége azok kiülepedésének, valamint esetleges kémiai reakcióiknak a műalkotások felületén. Az új fűtési rendszer lokalizáltan tartja meg a hőt és a nedvességet a fűtött padok és szőnyegek környezetében, így kisebb a valószínűsége a beltéri nedvesség műtárgyak és épületelemek általi adszorbeálódásának is. Ezek mind fontos előnyei az új fűtési rendszernek a korábbi, hagyományos forró levegő befújáson alapuló fűtési rendszerekkel összevetésben, különösen a műalkotások hosszú időtartamú, ún. megelőző konzerválása szempontjából. így telepítése és használata ajánlható minden olyan templomban, amely képzőművészeti alkotásoknak ad otthont.

Három, eltérő elvű templomfűtési rendszert vizsgáltam meg több szempontból, mint például az aeroszol képzés, újraszuszpendálás és szállítás a beltéri levegőben. A kapott kísérleti eredmények

azt mutatják, hogy mindhárom fűtési rendszer újraszuszpendálja a kívülről bekeveredett és/vagy látogatók által behordott aeroszol részecskéket az épületek beltéri levegőjében. Ezen hatás alapján, a vizsgált fűtési rendszerekre a következő csökkenő erősségi sorrendet lehet felállítani: (i) forró levegő befújásos fűtés, (ii) elektromosan fűtött padok+szőnyegek, (iii) elektromos betáplálású infravörös sugárzók. Az is látható, hogy csak a forró levegő befújáson alapuló fűtési rendszer emittál tiszta szerves részecskéket. Ilyen típusú részecskék – deponálódásuk által – a belterekben (pl. múzeumok, templomok) kiállított műtárgyak elszennyeződését és/vagy feketedését okozhatják (Anaf *et al.,* 2015). Az ilyen elvű fűtési rendszerek alkalmazása a vakolt falak állagromlását is kiválthatja. Utóbbiak, – kopásuk által – a kalciumban gazdag szuszpendált részecskék beltéri forrásai.

A flandriai légköri aeroszol tanulmányban bizonyítottam, hogy a vízoldható (ionos) alkotók jelentős részét képezi a PM_{2.5}-nek, amely összetétele nagymértékben változik az eltérő antropogén behatású mintavételi helyeken, mind időben, mind szezonálisan. A vízoldható aeroszol járuléka elérheti a PM_{2.5} tömeg 80-98%-át. Ezek általában bázikus jelleget adnak az aeroszolnak, kivéve a nagyforgalmú városi környezetben, illetve az ipari létesítmények szomszédságában megfigyelt szuszpendált finom részecskéket, amelyek inkább savas karaktert mutatnak a számított neutralizációs arányoknak megfelelően. Igazolható az is, hogy a flandriai finom PM egy része másodlagos aeroszol képződéssel keletkezik. Az aeroszolmintákban tapasztalt meglehetősen nagy szulfát és nitrát koncentráció a troposzférikus oxidáció gyakoriságát sugallja. Ezt a számított gáz-aeroszol konverziós faktorok (*SOR, NOR*) is alátámasztják. A *SOR* adatok szerint osztályozott hat flandriai mintavételi pont legtöbbször forrás, illetve kombinált forrás/nyelő jellegűként viselkedett a légköri kén-dioxid szennyezés szempontjából az egyes mintavételi kampányok/évszakok során. Kivételt képezett a vidéki/mezőgazdasági terület, amely a téli/kora tavaszi szezonban inkább nyelő jelleget mutatott.

A PM_{2.5} monitorozási eredmények és a számított klorid aeroszol átalakulási faktorok jelzik a tengeri só eredetű aeroszolok igen jelentős átalakulását és kisebb mértékű hozzájárulását a szárazföldi aeroszol-összetételéhez, amely hatás a tengerparttól távolodva jelentősen csökken. A gázfázisú légszennyezők és ionos aeroszol-összetevők főkomponens-analízisével kimutatható a gépjárműforgalom, a szén/fatüzelés, az ipari aktivitás és a mezőgazdasági állattartás, amelyek a legmeghatározóbb flandriai PM_{2.5} emissziós források. Ezek hatásának megfelelő csökkentése lényegi kihívás a környezetvédelmi/levegőminőségi szabályozásokat alkotó döntéshozóknak.

A flandriai PM_{2.5} (tömeg) koncentrációra a különböző fizikai/kémiai módszerekkel nyert adatok hasonló időbeli eloszlást mutatnak. Az optikai elvű aeroszol monitorozási módszerek (pl. Dustscan) általában szignifikánsan nagyobb PM_{2.5} koncentrációt mérnek, mint a referencia módszerként alkalmazható gravimetriás módszerek, ezért az előbbiek inkább csak a koncentrációváltozás trendjének követésére alkalmasak. A normál/standard TEOM módszerrel nyert flandriai PM_{2.5} eredmények mérési hibával terheltek, amely az illékony aeroszol komponensekre fellépő párolgási veszteségekből származik. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy ezt a párolgási veszteséget kompenzáló TEOM-FDMS rendszerrel nyert eredmények igen jó egyezést adnak a gravimetriás PM_{2.5} adatokkal. A TEOM-FDMS felhasználható az illékony PM_{2.5} frakció tömegének becslésére is.

Az elemi szén és szerves szén aeroszolok hozzájárulásának széles ingadozását figyeltem meg a flandriai mintavételi helyeken (3-77%), míg az egyes mintavételi hely és kampány szerinti átlagok 12-32% között váltakoztak. A Flandria feletti elemi (fémes) finom aeroszol tartalom általában összemérhető nagyságú más, hasonló európai nagyvárosok aeroszol koncentrációjával. Meg kell jegyezni azonban, hogy az EC és OC vonatkozásában viszonylag lényeges eltérés tapasztalható a közép-európai városokban nyert adatokhoz képest. Ez magyarázható a helyi jelleggel, pl. az időjárás hatásával, de az ACPM-es meghatározások esetleges mintavételezési hibájával is.

A flandriai PM_{2.5} elemi/fém-tartalma jelzi az iparból származó légszennyező-kibocsátás domináns szerepét és a közlekedés kisebb mértékű hatását a környező levegőben. PCA és korrelációs elemzés segítségével megmutatható a helyi közlekedés, nehézolaj tüzelés, nagy hőmérsékletű égetés (pl. hulladékbontás), valamint az acél- és nemesfémipar emissziójának hozzájárulását a PM_{2.5} összetételéhez. Megjegyzendő, hogy a hat mintavételi terület egyike (belvárosi jellegű) nem tesz eleget az Európai Bizottság által 2015. január 1-től előírt éves átlagos PM_{2.5} határértéknek. Ez azt jelzi,
hogy létezhetnek a légszennyezés szempontjából hasonló – városi jellegű – kritikus pontok, amelyek a PM_{2.5} helyi monitorozását igénylik. Nagymértékű, a határértéket átlépő légszennyezési esemény az illetékes felügyeletek beavatkozását igényli. Ezért az ilyen kritikus városi pontoknál a helyi levegőminőségbiztosítási előírások/eljárások bevezetésére lenne szükség. Azaz a területi hatóság rendelkezne az azonnali beavatkozás lehetőségével, pl. a helyi gépjármű közlekedés korlátozása, időleges felfüggesztése által, illetve a forgalom elterelése/szórása az érintett területen kívülre.

A tanzániai aeroszol tanulmány szerint, a Dar es Salaam városi környezetében mért légköri elemkoncentráció általában jó egyezést mutat más, afrikai városi környezetben tapasztalt értékekkel. A gáz-aeroszol konverziós faktorok (*SOR, NOR*) viszonylag intenzív légköri másodlagos aeroszol képződésre utalnak mindhárom (tengerparti, félvárosias, vidéki) mintavételi helyen. Ezek a területek nyelőként viselkednek a száraz évszak alatt a légköri SO₂ szennyezés szempontjából, kivéve a félvárosias mintavételi helyet. Az utóbbi kombinált, forrás/nyelő jellegű, ami igaz mindhárom mintavételi helyre az esős évszakban.

Viszonylag jelentős klorid veszteséget (20-40%) figyeltem meg a tanzániai mintavételi pontok felett a tengeri só eredetű aeroszolok vonatkozásában a száraz évszakban. Mindhárom mintavételi helyen a tengeri só klorid aeroszol koncentrációja 2-3-szor nagyobbnak bizonyult a száraz évszakban, mint az esős időszak alatt. Ez jelzi az időjárási frontok (pl. megváltozott irányú tengeri légtömegek) hatását a helyi légkör összetételén. Njau (1997) szerint a tanzániai tengerparton az uralkodó széljárás ÉÉK/DDK-i (azaz az óceántól a kontinens felé irányuló), amely alátámasztja a jelen megfigyeléseket. A száraz évszak alatt a tengeri só aeroszol szállítás intenzívebb, összevetésben az esős szezonnal. A száraz és az esős évszakra számított átlagos neutralizációs arányokból erősen savas karakterű aeroszolok jelenlétére lehet következtetni. Az esős évszakban a neutralizációs arány mindegyik mintavételi ponton lényegesen, 20-60%-kal nagyobb, mint a száraz évszakban. Ez megfelel a savas aeroszolok (nitrát és szulfát) csapadék általi részleges kimosódásának a légkörből. Főkomponensanalízissel kimutatható a tengeri só aeroszol, a nehézolaj tüzelés, a helyi nagy hőmérsékletű (pl. hulladék) égetés, a gépjárműforgalom, a biomassza égetés és a talajerózió hatása, mint az aeroszolok fő emissziós forrásai a tengerpart menti és a félvárosias környezetben. A vidéki jellegű mintavételi helyen a tengeri só komponensek mellett a földkéregből származó elemek aeroszolbeli járuléka is jelentős. A másodlagos aeroszol képződés és/vagy nagytávolságú aeroszol szállítás szintén igazolható a tanulmányozott tanzániai helyeken, mint a szuszpendált részecskék fő forrásai.

Az északi-tengeri, nitrogén ülepedéssel és eutrofizációval foglalkozó tanulmányhoz kapcsolódóan, légköri gáz- és aeroszol fázisú, valamint csapadékbeli nitrogénvegyületek napi, tengerparti mintavételezésével és elemzésével nyert adatokat kombináltam a HYSPLIT-modellel visszafelé számított, a fő légtömegeket leíró pályagörbékkel. Ezeket felhasználva becslést adtam a napi nitrogén fluxusban bekövetkező változásokra különböző évszakokra, epizódikus (eutrofizációs) és nem epizódikus (normál) szennyezési időszakokat tekintve.

Az NH₃ hozzájárulása bizonyult a legnagyobbnak a teljes gázfázisú szervetlen N-ülepedéshez, annak közel 90%-át téve ki, míg HNO₂ és HNO₃ együtt közel 10% járulékot adott. Elhanyagolhatóan kicsi volt a NO₂ hozzájárulása, feltételezhetően annak lassú ülepedési sebessége, és gyors tenger feletti átalakulása miatt. Megállapítottam továbbá, hogy az NH₄⁺ és a NO₃⁻ aeroszolok hozzájárulása változik mind a forrással, mind a részecskemérettel. Az általános szabályként megfigyeltem, hogy az NH₄⁺ koncentrációja (és fluxusa) hasonló, vagy nagyobb, mint a NO₃⁻-é, továbbá, a nagyobb NH₄⁺ tartalom általában a finom és a közepes részecskefrakcióban, illetve szárazföldi légtömegekben van döntően jelen. A nyári mintavételi kampányok alatt megfigyelhető nagymértékű durva NO₃⁻ aeroszol ülepedés konzisztens azzal a megfigyeléssel, hogy a szennyezett szárazföldi levegő tengeri aeroszolokkal cserélődik a légtömegek keveredésekor. Az epizódikus mintavételi kampány során tapasztalt száraz és a csapadékbeli N-ülepedés rendre két- és másfélszerese a nem epizódikus kampányok alatt mért N-fluxusnak. A nyári mintavételi periódus alatt a csapadékban oldott szerves nitrogén igen jelentősen – közel 15%-kal – járult hozzá a teljes N-fluxushoz. A száraz N-ülepedésből származó nitrogénvegyületek igen jelentős hozzájárulást mutattak a tengerparti mintavételi terület teljes N-fluxusában. Ez a leginkább meglepő eredmény azzal magyarázható, hogy a mintavételi napok kb. 30%-a csapadékmentes volt (52 nap a 179-ből). Továbbá, a teljes, 2004-2006-os évekbeli mintavételi időszakokra számított átlagos esővíz mennyiség 0,91 mm/nap, amely körülbelül fele annak a csapadékmennyiségnek, ami várható lett volna a régióban a megelőző évek (2001-2003) kontinensen belüli (flandriai) mintavételi kampányai, illetve meteorológiai adatai alapján (*cf.* A1. táblázat). Az eredményekből az is megállapítható, hogy az Északi-tenger part menti nitrogén-terhelésének szabályozása még továbbra is kihívás marad.

A vizsgált/detektált Σ AN-ok N-fluxusa a tengerparti mintavételi helyen kissé megnövekedett értéket mutatott nyáron, mint a téli-tavaszi időszakban. Nagyobb mértékű Σ AN fluxus figyelhető meg a kontinens, valamint az Északi-tenger felől a téli-tavaszi időszakban, összevetésben az Atlantióceán/La Manche csatorna/Nagy-Britannia irányából érkező légtömegekkel, ellentétben a nyári időszakkal, ahol a N-fluxus megnövekedett értéket mutat az utóbbi légtömegekben is. Fontos megjegyezni, hogy az AN-okból származó N-ülepedés hozzájárulása a teljes (száraz és nedves) Nfluxushoz elhanyagolhatóan kismértékű (*cf.* Bencs *et al.*, 2009). Nyáron a rövidebb szénláncú, gázfázisú AN-ok erősen korreláltak a csapadékmennyiséggel és a tengeri só eredetű aeroszol komponensekkel, míg télen/tavasszal a légköri HNO₂ koncentrációval. Néhány AN antikorrelációt mutatott a léghőmérséklettel, ami jelzi fotokémiai AN-nyelők jelenlétét a flandriai légkörben.

A gázfázisú AN-ok koncentrációja időnként kiugró értékű a nyári mintavételi időszakban, különösen akkor, amikor kontinens felőli légtömegek hatása érvényesül De Haan felett. Ezek a csúcsértékek feltehetően a nyári időszakban, elsősorban hétvégéken, nagymértékben megnövekedett helyi gépjárműforgalomnak tulajdoníthatók, amellyel növekszik a *n*-alkánok (AN-elővegyületek) emissziója. Ez az alkil-nitrátok légköri koncentrációjának jelentős növekedését okozza, összevetésben a télen/tavasszal tapasztalt viszonylag kis frekventáltságú forgalommal. Fontos megjegyezni, hogy ezek a hatások elfedhetik az alkil-nitrátok szokásos, évszak szerinti változását, miszerint a csúcs és a legkisebb légköri koncentrációjuk rendre a hideg és a meleg évszakban tapasztalhatók, ahogy azt a szakirodalom is említi (pl. Swanson *et al.*, 2003).

Kimutatható, hogy évszakfüggően, legalább 3-4 alkil-nitrát emissziós forrás hatása érvényesül az Északi-tenger belgiumi partjánál. Ezek közül a legfontosabbak a helyi közlekedés (dízelüzemű gépjárművek), a másodlagos fotokémiai képződés prekurzor szénhidrogénekből és a biomassza égetés. Másfelől, a rövidebb szénláncú AN-ok (pl. 1C4, 2C5) nagyobb hányadának tengeri eredete sem zárható ki, mivel ezek megnövekedett koncentrációban jelennek meg óceáni légtömegekben, továbbá szignifikáns korrelációt mutatnak tengeri só aeroszol komponensekkel.

Az északi-tengeri, óceánjáró hajók kibocsátásából származó légszennyezés mértékének meghatározására irányuló expedícióim során nyert szennyező-koncentrációk, meteorológiai paraméterek és geo-koordináták segítségével összeállítottam a vizsgált tengeri területek szennyező-eloszlási térképét finom (PM₁), közepes (PM_{2.5-1}), és durva (PM_{10-2.5}) aeroszol tömegre, és PM₁₀-beli korom (BC) aeroszolra. Megállapítható, hogy ezen specieszek egyenetlenül oszlanak el a vizsgált vízterületek felett. A légszennyezők megnövekedett koncentrációját figyeltem meg a hajózási útvonalak mentén, a nyílt tengeri horgonyzási zónák felett, a nagy kikötőkhöz közeli tengerrészeken (pl. Zeebrugge), és azok környezetében, amiből a hajóemisszió domináns jellegére következtettem.

A vizsgált gázfázisú légszennyezők közül az O₃ a maximum, míg a NO₂ a minimum értékét a legsűrűbben hajózott/navigált területek felett érte el, amely megfelel az NO₂ felgyorsult lebomlásának/átalakulásának és az O₃ gyors képződésének. A HNO₂ és a HNO₃ megnövekedett légköri koncentrációja (rendre 0,43 és 0,75 µg/m³) az utóbbi területek felett alátámasztja az utóbbi feltevést. Kis NO háttér-koncentrációt mutattam ki a zátonyoknál és a part menti vizek felett (0,18 ppb), de ötször nagyobb értékét tapasztaltam a sűrűn navigált területeken (1 ppb). Az NH₃, HNO₂, HNO₃, HCl, SO₂ és NO₂ koncentrációja a csúcsértékét általában a partközeli Flamand Zátonyoknál (Flemish Banks), illetve a hajók nyílttengeri horgonyzási zónájában érte el, amelyből egyrészt a kontinens felőli antropogén behatásra, illetve a veszteglő hajók domináns emissziójára következtettem.

A tengeri só aeroszolok inkább a durva és a közepes részecskefrakcióban mutattak nagyobb előfordulást, míg az ammónium-szulfát és ammónium-nitrát inkább a finom részecskefrakcióra jellemzőek. Az ammóniumsók csökkenő koncentrációját figyeltem meg a finom, közepes és a durva aeroszol frakciókban, míg a PM ásványi komponens tartalma ezzel ellentétes trendet mutat. A legnagyobb kristályvíz-tartalom a durva szemcséjű aeroszol frakcióhoz tartozott. Mgállapítható, az is, hogy függetlenül a részecskemérettől, a SO_4^{2-} és NO_3^{-} aeroszolok koncentrációja a legkisebb a Flamand Zátonyoknál és a tengerpart menti, kevésbé navigált/hajózott tengerrészeken.

Az eredmények arra utalnak, hogy az óceánjáró hajók kipufogógázainak szétterjedése és átalakulása viszonylag gyorsan megy végbe a tengeri levegőben, legalábbis a fő hajózási útvonalak, a nyíltvízi horgonyzási zónák és a nagy kikötőkhöz közeli, sűrűn navigált vízterületek környezetében. A nanorészecskék esetleges nyomjelzői lehetnek a tengerjáró hajók emissziójából származó szennyezésnek, mivel lehetővé teszik, hogy különbséget tegyünk óceánjáró és kis vízkiszorítású hajók között a kibocsátott nanoaeroszol átlagos átmérője szerint. Mindazonáltal, megállapítást nyert, hogy ezen nanoaeroszolok átlagos átmérője függ az időjárási viszonyoktól is. Hőmérséklet-inverziós időjárási helyzeteknél (pl. köd) megfigyelhető a nanoaeroszol részecskék átlagos aerodinamikai átmérőjének növekedése. Ezen feltételeket figyelembe kell venni az ilyen típusú méréseknél, ami megnehezíti a nano-PM-nek, mint a hajóemisszió légköri nyomjelzőjének egyedüli alkalmazását.

6. EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA, ÚJ KUTATÁSI IRÁNYOK

A templomi épületekben alkalmazott monitorozási módszerek és korszerű beltéri fűtési elvek adaptálhatók más, hasonló problémákkal szembesülő hazai és külföldi, hideg éghajlaton elhelyezkedő, értékes műalkotásokat kiállító/tartalmazó templomokban. Ezzel hazai szinten is lehetőség nyílna a kiállított képzőművészeti alkotások megelőző konzerválására. További nyitott kérdés a műalkotások fizikai-kémiai sérüléseinek, festékek elszíneződésének, illetve elfeketedésének vizsgálata, amelyre mikroanalitikai vizsgáltokkal, pl. mikro-Raman és EPMA módszerekkel lehetne fényt deríteni (ld. pl. Anaf *et al.*, 2015).

A flandriai és a tanzániai aeroszol tanulmányban a légköri szennyezőkre nyert adatok széleskörűen felhasználhatók egyrészt a környezetvédelemben (levegőminőségi szabályozásoknál), másrészt a fő emissziós források felderítésénél, illetve a légköri modellekkel nyert szennyező koncentrációkkal való összehasonlításhoz, amely fontos az adott modell pontosságának ellenőrzéséhez, illetve eltérések esetén annak tökéletesítéséhez. A főkomponens-analízissel végzett forrásazonosítás eredményeként nyert emissziós források kielégítő pontosságúak egy átfogó kép nyeréséhez a mintavételezett területek és közvetlen környezetük légszennyezésének tekintetében. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy "egyedi és tiszta" emisszió források és a háttérszennyezés jóval pontosabb beazonosítására lenne szükség, amellyel a receptormodellezésen alapuló forrásazonosítás egyértelműbbé válhat, ráadásul kevesebb számú napi monitorozási adatból. Ezt úgy lehetne például megvalósítani, hogy a mintavételezendő emissziós forrás, illetve terület (pl. mezőgazdasági létesítmény) közvetlen szomszédságában több (4-8) párhuzamosan működő mintavételi pontot kellene körben felállítani, amelyek elősegítenék a háttérszennyezés és a "tiszta" emisszió pontos azonosítását/elválasztását. Ez a módszer ugyanakkor lehetővé tenné megbízhatóbb légszennyezőmarkerek megadását, amelyek pontosabban mutatják az illető emisszió forrás járulékát a helyi légszennyezéshez. Észak-Belgium lényeges eredményeként értékelhető, hogy 2010-ig nagyobbrészt megoldották a légköri PM₁₀-re és a PM_{2.5}-re az Európai Unió által előírt levegőminőségi előírásokat, a fenti PM_{2.5} aeroszol-monitorozási eredményekre (is) támaszkodva. Fontos azt is megjegyezni, hogy a flandriai PM_{2.5} tanulmányban ismertetett mintavételi, mérési és modell módszerek (pl. BelEUROS) jelentős része hasznos és adaptálható lenne a magyarországi PM_{2.5} aeroszolok átfogóbb vizsgálatához, valamint levegő-minőségbiztosítási protokollok kialakításához.

A jelen kutatási munkákban nyert északi-tengeri és tengerparti nitrogén ülepedésből származó légköri "nyers" napi koncentráció adatok a MUMM óceanográfiai adatbázisaiban kerülnek tárolásra és közzétételre. Külön említést érdemel az oldott szerves nitrogén és további szerves aeroszol komponensek (pl. SOA) nagymértékű jelenléte a mintavételezett aeroszol és csapadék

mintákban. Ez felveti a vegyületcsoportok közvetlen biológiai hozzáférhetőségének problémáját, olyan életformák számára, amelyek átalakítani, asszimilálni tudják a szerves N-vegyületeket (pl. *fitoplankton*). Ez további kihívások elé állítja a környeztvédelemmel és az Északi-tenger biológiai folyamataival foglalkozó szakembereket. Számos környezetvédelemmel foglalkozó belgiumi R&D szervezet (pl. VMM és VITO) jelenleg igen intenzív modell és kísérleti kutatásai az Északi-tenger mentén kialakuló eutrofizációs jelenségek pontosabb megismerését célozzák. Ezen erőfeszítések távoli célja az, hogy a tengerparton előforduló nitrogénvegyületek általi túltelítési folyamatokat és az ezek hatására létrejövő eurofizációs jelenségeket, így azok káros hatását minimalizálják, esetleg megszüntessék, pl. megfelelő környezetvédelmi szabályozások életre hívásával.

Szuszpendált korom (BC) részecskék, különböző méret szerint szétválasztott aeroszolok és gázfázisú szennyezők nem egyenletes eloszlását figyeltem meg az Északi-tenger különböző részei felett, amelyek döntően a sűrűn navigált tengerrészekre és a hajózási útvonalakra koncentrálódtak. Ezek az eredmények az óceánjáró hajók emissziójának a légkörben való gyors diszpergálódását és a prekurzor gázokból aeroszolokká való átalakulását sugallják, legalábbis a fő hajózási útvonalak, és a sűrűn navigált területek, pl. kikötőkhöz közeli tengerrészek felett. Ez természetesen maga után vonja a negatív emberi egészségi hatások fellépésének kockázatát a frekventált hajóforgalomú vízterületek közelében lakó populációra vonatkozóan. Ezen egészségi hatások meghatározása külön, összetett kutatási feladat, amely a jelen munka keretein túl mutat. Ugyanakkor az is látható, hogy a nanorészecskék fontos nyomjelzői lehetnek a hajók által kibocsátott légszennyezésnek, ami lehetővé teszi, hogy megkülönböztessük az óceánjárók és a jóval kisebb vízkiszorítású hajók által keltett emissziót a kipufogógázokból detektált átlagos nanorészecskék átlagos átmérője alapján. Mindazonáltal, az átlagos nanorészecske átmérő függ az időjárási feltételektől is. Tehát az ilyen jellegű mérésekhez szükség lehet kiegészítő légszennyező-markerek monitorozása, hasonlóan, mint pl. az említett V/EC, vagy V/Ni arányoké. Feltételezhető, hogy hasonló – a hajóemissziót jellemző – markereket nyerhetünk a PAH-ok mintavételezésével és ún. diagnosztikai arányaik számításával, mint ahogy azt demonstráljuk a flandriai légköri PAH vegyületekről írt tanulmányban (Ravindra *et al.*, 2006). Itt jegyzem meg, hogy az expedíciók során az északi-tengeri légkörben meghatározott PAH vegyületekkel kapcsolatos kutatási eredmények kiértékelése jelenleg is folyik a hajóemissziós tárgyú SHIPFLUX pályázat résztvevőivel együttműködésben. Megjegyzem, elemi aeroszol komponens (pl. nehézfém) markerelemként alkalmazása megköveteli olyan monitor elvű analitikai módszer kidolgozását, amely kellő sebességgel képes mintavételezni a légköri aeroszolt és meghatározni annak elemtartalmát. Ilyen műszer kifejlesztés további kihívás a légköri aeroszol kutatásban résztvevő szakemberek számára.

Északi-tengeri tanulmányaim során a P M_{10} meglehetősen nagy (kb. egyharmadnyi), döntően szerves komponensekből álló frakcióját csak részben sikerült a fentiekben alkalmazott módszerekkel meghatározni. Másrészről azonban megállapítható, hogy fontos lenne ezen aeroszol frakció kémiai összetételének pontosabb azonosítása, abból a célból, hogy teljesebb képet kapjunk a nemzetközi tengeri hajózás által keltett szennyezésről és a kapcsolódó atmoszférikus gáz-aeroszol átalakulási folyamatokról. Ez segítséget nyújtana a tengeri hajózás által keltett klímaváltozásra vonatkozó aeroszolfaktor pontos kiszámításához és a klímamodellek finomításához, úton a globális sugárzási/szórási kényszer pontosabb becsléséhez. További meggondolás tárgya lehet, hogy a detektálandó szerves komponensek egy része toxikus (pl. PAH, SVOC). Ezek emberi egészségre gyakorolt negatív hatása jelentős lehet az érintett tengerparti, illetve közeli térségekben, ezért légköri koncentrációjuk meghatározása, illetve egészségi szempontból lényeges légköri határértékük specifikálása további fontos feladata a környezetvédelemmel és emberi egészségvédelemmel foglalkozó döntéshozóknak. A szerves komponensek azonosítására eredményesen felhasználhatók a nagyfelbontású tömegspektrométer (HR-MS) rendszerek, pl. az aeroszol MS-ek, illetve az ultra-HR-MS-ek (pl. Orbitrap). Segítségükkel, jóval szélesebb skálán juthatunk információhoz a légköri szerves aeroszol összetétele tekintetében. A nyert információkkal lehetőség nyílhatna a légkörkémiai folyamatok mélyebb megértéséhez, amely a klímaváltozás megismerésének egyik fontos kulcsa. Ez az ismeretanyag további finomítást tenne lehetővé a globális légköri klímamodellekben, így a klímaváltozási előrejelzések pontosításában is.

7. IRODALOMJEGYZÉK

7.1. Értekezésben idézett szakirodalom

- Agrawal, H., Malloy, Q.G.J., Welch, W.A., Miller, J.W., Cocker, D.R., (2008). In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern ocean going container vessel. *Atmospheric Environment*, 42, 5504-5510.
- Aitken, J., (1888). On the number of dust particles in the atmosphere. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 35(1) 1-19.
- Alföldy, B., Balzani Lööv, J., Lagler, F., Mellqvist, J., Berg, N., Jörg Beecken, J., Weststrate, H., Duyzer, J., Bencs, L., Horemans, B., Cavalli, F., Putaud, J.Ph., Janssens-Maenhout, G., Pintér Csordás, A., Van Grieken, R., Borowiak, A., Hjorth, J., (2013). Measurements of air pollution emission factors for marine transportation in SECA. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6, 1777-1791.
- Ali-Mohamed, A.Y., Jaffar, A.H., (2000). Estimation of atmospheric inorganic water-soluble aerosols in the western region of Bahrain by ion chromatography. *Chemosphere*, 2 (1) 85-94.
- Allen, A.G., Dick, A.L., Davison, B.M., (1997). Sources of atmospheric methanesulphonate, non-seasalt sulphate, nitrate and related species over the temperate South Pacific. *Atmospheric Environment*, 31, 191-205.
- Altshuller, A.P., (1986). The role of nitrogen oxides in nonurban ozone formation in the planetary boundary layer over N. America, W. Europe and adjacent areas of ocean. *Atmospheric Environment*, 20 (2), 245-268.
- Anaf, W., Bencs, L., Van Grieken, R., De Wael, K., Janssens, K., (2015). Indoor particulate matter in four Belgian heritage sites: Case studies on the deposition of dark-colored and hygroscopic particles. *Science of the Total Environment*, 506-507 (2), 361-368.
- Andreae, M.O., Gelencsér, A., (2006). Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 (10), 3131-3148.
- Andreae, T.W., Andreae, M.O., Ichoku, C., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Karnieli, A., Orlovsky, L., (2002). Light scattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev desert, Israel. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D2), 4008, doi: 10.1029/2001JD900252.
- Arnold, A., (1983). Determination of mineral salts from monuments. *Studies in Conservation*, 29, 129-138.
- Arnold, A., Zehnder, K., (1990). *Salt weathering on monuments*. (szerk.: Zezza, F.), The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Grafo, Bari, 31-58. o.
- Arnold, A., Zehnder, K., (1991). Monitoring wall paintings affected by soluble salts. (szerk.: Cather, S.), *The Conservation of Wall Paintings*, Paul Getty Trust, Thien Wah Press, Singapore, 103-135. o.
- Aschmann, S.M., Tuazon, E.C., Arey, J., Atkinson, R., (2011). Products of the OH radical-initiated reactions of 2-propyl nitrate, 3-methyl-2-butyl nitrate and 3-methyl-2-pentyl nitrate. *Atmospheric Environment*, 45(9), 1695-1701.
- Asman, W., Van Jaarsveld, H., (1991). A variable-resolution transport model applied for NHx in Europe. *Atmospheric Environment*, 24A, 445-464.
- Asman, W., Sutton, M.A., Schjørring, J.K., (1998). Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. *New Phytologist*, 139(1), 27-48.
- ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers Inc.), (2001). Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality, ASHRAE 62-2001.
- Atkinson, R., Aschmann, S.M., Carter, W.P.L., Winer, A.M., Pitts Jr., J.M., (1982). Alkyl nitrate formation from NO_x-air photooxidations of C₂-C₈ n-alkanes. *Journal of Physical Chemistry*, 86(23), 4563-4569.
- Atlas, E., (1988). Evidence for ≥C3 alkyl nitrates in rural and remote atmospheres. *Nature*, 331, 426-428.
- Atlas, E., Schauffler, S., (1991). Analysis of alkyl nitrates and selected halocarbons in the ambient atmosphere using a charcoal preconcentration technique. *Environmental Science & Technology*, 25(1), 61-67.

Atlas, E., Pollock, W., Greenberg, J., Heidt, L., Thompson, A.M., (1993). Alkyl nitrates, nonmethane hydrocarbons, and halocarbon gases over the equatorial Pacific Ocean during SAGA 3. *Journal of Geophysical Research*, 98, 16,933-16,949.

Ballschmiter, K., (2002). A marine source for alkyl nitrates. Science, 297(5584), 1127-1128.

- Bartnicki, J., Fagerli, H., (2003). Atmospheric supply of nitrogen to the OSPAR Convention Waters. Summary Report for UBA. EMEP Technical Report MSC-W 4/2003. Norwegian Meteorological Institute. Oslo, Norway.
- Bartnicki, J., Fagerli, H., (2004). Atmospheric Nitrogen in the OSPAR Convention Area in the period
 1990 2001. Summary Report for the German Environmental Agency (Umweltbundesamt UBA).
 EMEP Technical Report MSC-W 4/2004. Norwegian Meteorological Institute. Oslo, Norway.
- Bartnicki, J., Fagerli, H., (2006). Atmospheric Nitrogen in the OSPAR Convention Area in the period 1990-2004, EMEP/MSC-W Technical Report 4/2006, Oslo, ISSN 0804-2446.
- Baumbach, G., Vogt, U., Hein, K.R.G, Oluwole, A.F., Ogunsola, O.J., Olaniyi, H.B., Akeredolu, F.A., (1995). Air pollution in large tropical city with high traffic density – results of measurements in Lagos, Nigeria. *Science of the Total Environment*, 169, 25-31.
- Bosco, M.L., Varrica, D., Dongarra, G., (2005). Case study: inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. *Environmental Research*, 99, 18-30.
- Beddig, S., Brockmann, U., Dannecker, W., Körner, D., Pohlmann, T., Puls, W., Radach, G., Rebers, A.,
 Rick, H.J., Schatzmann, M., Schlünzen, H., Schulz, M., (1997). Nitrogen fluxes in the German Bight.
 Marine Pollution Bulletin, 34, 382-394.
- Bencs, L., Ravindra, K., de Hoog, J., Rasoazanany, E.O., Deutsch, F., Bleux, N., Berghmans, P., Roekens, E., Krata, A., Van Grieken, R., (2008). Mass and ionic composition of atmospheric fine particles over Belgium and their relation with gaseous air pollutants. *Journal of Environmental Monitoring*, 10(10) 1148-1157.
- Bencs, L., Krata, A., Horemans, B., Buczyńska, A.J., Dirtu, A.C., Godoi, A.F.L., Godoi, R.H.M., Potgieter-Vermaak, S., Van Grieken, R., (2009). Atmospheric nitrogen fluxes at the Belgian coast: 2004-2006. *Atmospheric Environment*, 43(24), 3786-3798.
- Bencs, L., Ravindra, K., de Hoog, J., Spolnik, Z., Bleux, N., Berghmans, P., Deutsch, F., Roekens, E., Van Grieken, R., (2010). Appraisal of measurement methods, chemical composition and sources of fine atmospheric particles over six different areas of Northern Belgium. *Environmental Pollution*, 158, 3421-3430.
- Bennet, C., Jonsson, P., Lindgren, E.S., (2005). Concentrations and sources of trace elements in particulate air pollution, Dar es Salaam, Tanzania, studied by EDXRF. *X-Ray Spectrometry*, 34, 1-6.
- Berner, A., (1984). Design principles of the AERAS low pressure impactor. In: *Aerosols* (szerk.: B.Y.H. Liu, D.Y.H. Pui, H.J. Fissan), Elsevier, Amsterdam.
- Blasco, J., Durán-Grados, V., Hampel, M., Moreno-Gutiérez, J., (2014). Towards an integrated environmental risk assessment of emissions from ships' propulsion systems. *Environment International*, 66, 44-47.
- Bondarenko, I., Treiger, B., Van Grieken, R., Van Espen, P., (1996). IDAS: A Windows based software package for cluster analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, 51, 441-456.
- Bordass, W., Bemrose, C., *Heating Your Church*. Church House Publishing, London, 1996.
- Bratasz L., Kozlowski R., (2005). Laser sensors for continuous in-situ monitoring of the dimensional response of wooden objects. *Studies in Conservation*, 50, 307-315.
- Brimblecombe, P., (1990). The composition of museum atmospheres. *Atmospheric Environment*, 24B, 1-8.
- Brimblecombe, P., Blades, N., Camuffo, D., Sturaro, G., Valentino, A., Gysels, K., Van Grieken, R., Busse, H.J., Kim, O., Ulrych, U., Wieser, M., (1999). The indoor environment of a modern museum building, the Sainsbury Centre for Visual Arts, Norwich, UK. *Indoor Air*, 9, 146-164.
- Camuffo, D., *Microclimate for Cultural Heritage*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- Camuffo, D., Sturaro, G., Valentino, A., Camuffo, M., (1999a). The conservation of artworks and hot air heating systems in churches: Are they compatible? The case of Rocca Pietore, Italian Alps. *Studies in Conservation*, 44, 209-216.

- Camuffo, D., Brimblecombe, P., Van Grieken, R., Busse, H.J., Sturaro, G., Valentino, A., Bernardi, A., Blades, N., Shooter, D., De Bock, L., Gysels, K., Wieser, M., Kim, O., (1999b). Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy. *Science of the Total Environment*, 236, 135-152.
- Camuffo, D., Van Grieken, R., Busse, H.J., Sturaro, G., Valentino, A., Bernardi, A., Blades, N., Shooter, D., Gysels, K., Deutsch, F., Wieser, M., Kim, O., Ulrych, U., (2001). Environmental monitoring in four European museums. *Atmospheric Environment*, 35, S127-S140.
- Capaldo, K., Corbett, J.J., Kasibhatla, P., Fischbeck, P., Pandis, S.N., (1999). Effects of ship emissions on sulfur cycling and radiative climate forcing over the ocean. *Nature*, 400, 743-746.
- Chaloulakou, A., Kassomenos, P., Spyrellis, N., Demokritou, P., Koutrakis, P., (2003). Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} particle concentrations in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 37 (5), 649-660.
- Charron, A., Harrison, R.M., Moorsroft, S., Booker, J., (2004). Quantitative interpretation of divergence between PM₁₀ and PM_{2.5} mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmospheric Environment*, 38, 415-423.
- Chen, G., Huey, L.G., Trainer, M., Nicks, D., Corbett, J., Ryeson, T., Parrish, D., Neuman, J.A., Nowak, J., Tanner, D., Holloway, J., Brock, C., Crawford, J., Olson, J.R., Sullivan, A., Weber, R., Schauffler, S., Donnelly, S., Atlas, E., Roberts, J., Flocke, F., Hübler, G., Fehsenfeld, F., (2005). An investigation of the chemistry of ship emission plumes during ITCT 2002. *Journal of Geophysical Research*, 110, D10S90, pp. 1-15.
- Chen, S.J., Hsieh, L.T., Tsai, C.C., Fang, G.C., (2003). Characterization of atmospheric PM₁₀ and related chemical species in southern Taiwan during the episode days. *Chemosphere*, 53, 29-41.
- Chen, S.J., Cheng, S.Y., Shue, M.F., Huang, K.L., Tsai, P.J., Lin, C.C., (2006). The cytotoxicities induced by PM₁₀ and particle-bound water-soluble species. *Science of the Total Environment*, 354 (1), 20-27.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Lu, Z.Q., Lowenthal, D.H., Frazier, C.A., Solomon, P.A., Thuillier, R.H., Magliano, K., (1996). Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionaly representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmospheric Environment*, 30, 2079-2112.
- Chuck, A.L., Turner, S.M., Liss, P.S., (2002). Direct evidence for a marine source of C₁ and C₂ alkyl nitrates. *Science*, 297(5584), 1151-1154.
- Claes, M., Gysels, K., Van Grieken, R., Harrison, R.M., (1998). Atmospheric Particles. (szerk.: Harrison, R.M., Van Grieken, R.), IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Wiley, New York, 95-145. o.
- Clemitshaw, K.C., Williams, J., Rattigan, O.V., Shallcross, D.E., Law, K.S., Cox, R.A., (1997). Gas-phase ultraviolet absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of several C2-C5 alkyl nitrates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 102(2-3), 117-126.
- Cohen, Y., (1998). Dry deposition model, Multimedia Envirosoft Corp., Los Angeles, Ch. 12.
- Colbeck, I., Harrison, R.M., (1984). Ozone secondary aerosol visibility relationship in North-West England. *Science of the Total Environment*, 34, 87-100.
- Cooper, D.A., Peterson, K., Simpson D., (1996). Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: A case study in the Skagerak Kattegat Öresund region. *Atmospheric Environment*, 30, 2463-2473.
- Cooper, D.A., (2001). Exhaust emissions from high speed passenger ferries. *Atmospheric Environment*, 35, 4189-4200.
- Cooper, D.A., (2003). Exhaust emissions from ships at berth. *Atmospheric Environment*, 37, 3817-3830.
- Cooper, D., Gustafsson, T., (2004). Methodology for calculating emissions from ships: 1. Update of emission factors. Swedish Environmental Protection Agency, 2004, 35 pp.
- Corbett, J.J., Fischbeck, P.S., Pandis, S.N., (1999). Nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships. *Journal of Gerophysical Research*, 104 (D3), 3457-3470.
- Corbett, J.J., Winebrake, J.J., Green, E.H., Kasibhatla, P., Eyring, V., Lauer, A., (2007). Mortality from ship emissions: A global assessment. *Environmental Science and Technology*, 41, 8512-8518.
- Cornell, S., Rendell, A., Jickells, T., (1995). Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature*, 376, 243-246.

- Cornell, S.E., Jickells, T.D., Cape, J.N., Rowland, A.P., Duce R.A., (2003). Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmospheric Environment*, 37, 2173-2191.
- Costello, A.B., Osborne, J.W., (2005). Best practices in exploratory factor analysis: four recommendations for getting the most from your analysis. *Practical Assessment Research & Evaluation*, 10(7), 1-9.
- Crutzen, P.J., (1979). The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 7, 443-472.
- Cyrys, J., Gutschmidt, K., Brauer, M., Dumyahn, T., Heinrich, J., Spengler, J.D., Wichmann, H.E., (1995). Determination of acidic sulfate aerosols in urban atmospheres in Erfurt (F.R.G.) and Sokolov (Former C.S.S.R.). *Atmospheric Environment*, 29 (23), 3545-3557.
- Cyrys, J., Heinrich, J., Richter, K., Wölke, G., Wichmann, H.-E., (2000). Sources and concentrations of indoor nitrogen dioxide in Hamburg (west Germany) and Erfurt (east Germany). *Science of the Total Environment*, 250 (1-3), 51-62.
- Czitrovszky, A., Jani, P., (1993). New design for light-scattering airborne particulate counter. Optical Engineering, 32 (10), 2557-2562.
- Dahl, E.E., Yvon-Lewis, S.A., Saltzman, E.S., (2005). Saturation anomalies of alkyl nitrates in the tropical Pacific Ocean. *Geophysical Research Letters*, 32, L20817, doi:10.1029/2005GL023896. (pp. 4.)
- Dahl, E.E., Yvon-Lewis, S.A., Saltzman, E.S., (2007). Alkyl nitrate (C1-C3) depth profiles in the tropical Pacific Ocean. Journal of *Geophysical Research*, 112, C01012, doi:10.1029/2006JC003471. (pp. 11)
- Dalsøren, S.B., Eide, M.S., Endresen, Ø., Mjelde, A., Gravir, G., Isaksen, I.S.A., (2009) Update on emissions and environmental impacts from the international fleet of ships: the contribution from major ship types and ports. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2171-2194.
- Darnall, K.R., Carter, W.P.L., Winer, A.M., Lloyd, A.C., Pitts, Jr., J.N., (1976). Importance of RO₂ + NO in alkyl nitrate formation from C4–C6 alkane photooxidations under simulated atmospheric conditions. *Journal of Physical Chemistry*, 80(17), 1948-1950.
- Davis, D.D., Grodzinsky, G., Kasibhatla, P., Crawford, J., Chen, G., Liu, S., Bandy, A., Thornton, D., Guan, H., Sandholm, S., (2001). Impact of ship emissions on marine boundary layer NO_x and SO₂ Distributions over the Pacific Basin. *Geophysical Research Letters*, 28, 235-238.
- Day, D.E., Malm, W.C., Kreidenweis, S.M., (1997). Seasonal Variations in Aerosol Composition and Acidity at Shenandoah and Great Smoky Mountains National Parks. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47 (3), 411-418.
- De Bock, L.A., Van Grieken, R.E., Camuffo, D., Grime, G.W., (1996). Microanalysis of museum aerosols to elucidate the soiling of paintings: Case of the Correr Museum, Venice, Italy. *Environmental Science and Technology*, 30, 3341-3350.
- De Bock, L.A., Joos, P.A., Noone, K.J., Pockalny, R.A., Van Grieken, R.E., (2000). Single particle analysis of aerosols, observed in the marine boundary layer during the Monterey Area Ship Tracks Experiment (MAST), with respect to cloud droplet formation. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37, 299-329.
- De Kock, A.C., Anderson, C.R., (1994). The measurement of C3-C5 alkyl nitrates at a coastal sampling site in the Southern Hemisphere. *Chemosphere*, 29(2), 299-310.
- De Leeuw, G., Ambelas Skjøth, C., Hertel, O., Jickells, T., Spokes, L., Vignati, E., Frohn, L., Frydendall, J., Schulz, M., Tamm, S., Sørensen, L.L., Kunz, G.J., (2003a). Deposition of nitrogen into the North Sea. *Atmospheric Environment*, 37, S145-S165.
- De Leeuw, G., Spokes, L., Jickells, T., Ambelas Skjøth, C., Hertel, O., Vignati, E., Tamm, S., Schulz, M., Sørensen, L.L., Pedersen, B., Klein, L., Schlünzen, K.H., (2003b). Atmospheric nitrogen inputs to the North Sea: effect on productivity. *Continental Shelf Research*, 23, 1743-1755.
- De Meyer, P., Maes, F., Volckaert, A., (2008). Emissions from international shipping in the Belgian part of the North Sea and the Belgian seaports. *Atmospheric Environment*, 42, 196-206.

- Derwent, R.G., Stevenson, D.S., Doherty, R.M., Collins, W.J., Sanderson, M.G., Johnson, C.E., Cofala, J., Mechler, R., Amann, M., Dentener, F.J., (2005). The contribution from shipping emissions to air quality and acid deposition. *Ambio*, 34, 54-59.
- De Santis, F., Di Palo, V., Allegrini, I., (1992). Determination of some atmospheric pollutants inside a museum relationship with the concentration outside. *Science of the Total Environment*, 127, 211-223.
- De Santis, F., Allegrini, I., Fazio, M.C., Pasella, D., (1996). Characterization of indoor air quality in the Church of San Luigi dei Francesi, Rome, Italy. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 64, 71-81.
- Deutsch, F., Vankerkom, J., Janssen, L., Janssen, S., Bencs, L., Van Grieken, R., Fierens, F., Dumont, G., Mensink, C., (2008). Modelling concentrations of airborne primary and secondary PM₁₀ and PM_{2.5} with the BelEUROS-model in Belgium. *Ecological Modelling*, 217 (3-4), 230-239.
- Dévai, I., Felföldy, L., Wittner, I., Plósz, S., (1988). Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere. *Nature*, 333, 343-345.
- Dirtu, A.C., Buczyńska, A.J., Favoreto, R., Godoi, A.F.L., Bencs, L., Potgieter-Vermaak, S.S., Godoi, R.H.M., Van Grieken, R., Van Vaeck, L., (2014). Methods, fluxes and sources of gas phase alkyl nitrates in the coastal air. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186 (10), 6445-6457.
- Dockery, D.W., Speizer, F.E., Stram, D.O., Ware, J.H., Spengler, J.D., Ferris, B.G., Jr., (1989). Effects of inhalable particles on respiratory health of children. *American Review of Respiratory Disease*, 139 (3) 587-594.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., (2003). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model hozzáférés a NOAA ARL READY weboldalon: http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., (1991). The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 193-259.
- Duce, R.A., LaRoche, J., Altieri, K., Arrigo, K.R., Baker, A.R., Capone, D.G., Cornell, S., Dentener, F., Galloway, J., Ganeshram, R.S., Geider, R.J., Jickells, T., Kuypers, M.M., Langlois, R., Liss, P.S., Liu, S.M., Middelburg, J.J., Moore, C.M., Nickovic, S., Oschlies, A., Pedersen, T., Prospero, J., Seitzinger, S., Sorensen, L.L., Uematsu, M., Ulloa, O., Voss, M., Ward, B., Zamora, L., (2008). Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean. *Science*, 320, 893-897.
- Endresen, Ø., Sørgård, E., Sundet, J.K., Dalsøren, S.B., Isaksen, I.S.A., Berglen, T.F., Gravir, G., (2003). Emission from international sea transportation and environmental impact. *Journal of Geophysical Reasearch*, 108, 4560.
- European Directive, (2008). Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal of the European Union*, L152, 1-44.
- Eyckmans, K., Zhang, J., de Hoog, J., Joos, P., Van Grieken, R., (2001). Leaching of nutrients and trace metals from aerosol samples: a comparison between a re-circulation and an ultrasound system. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 80, 227-243.
- Eyckmans, K., (2003). Atmospheric Deposition of Nutrients to Aquatic Ecosystems, PhD Thesis, University of Antwerpen, Belgium.
- Eyring, V., Isaksen, I.S.A., Berntsen, T., Collins, W.J., Corbett, J.J., Endresen, Ø., Grainger, R.G., Moldanova, J., Schlager, H., Stevenson, D.S., (2010). Transport Impacts on Atmosphere and Climate: Shipping. *Atmospheric Environment*, 44, 4735-4771.
- Fang, G.C., Chang, C.N., Wu, Y.S., Yang, C.J., Chang, S.C., Yang, I.L., (2002). Suspended particulate variations and mass size distributions of incense burning at Tzu Yun Yen temple in Taiwan, Taichung. *Science of the Total Environment*, 299, 79-87.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Alfaro, S.C., El-Araby, T.M., Harhash, M.A., Abdelwahab, M.M., (2008). Seasonality of major aerosol species and their transformation in Cairo megacity. *Atmospheric Environment*, 42, 1503-1506.

- Fischer, R.G., Kastler, J., Ballschmiter, K., (2000). Levels and pattern of alkyl nitrates, multifunctional alkyl nitrates and halocarbons in the air over the Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D11), 14473-14494.
- Fischer, R., Weller, R., Jacobi, H.W., Ballschmiter, K., (2002). Levels and pattern of volatile organic nitrates and halocarbons in the air at Neumayer Station (70° S), Antarctica. *Chemosphere*, 48(2), 981-992.
- Flocke, F., Volz-Thomas, A., Kley, D., (1991). Measurements of alkyl nitrates in rural and polluted air masses. *Atmospheric Environment, Part A: General Topics*, 25(9), 1951-1960.
- Galloway, J.N., Levy, H., Kasibhatla, P.S., (1994). Year 2020: consequences of population growth and development on deposition of oxidized nitrogen. *Ambio*, 23, 120-122.
- Galloway, J.N., Townsend, A.R., Erisman, J.W., Bekunda, M., Cai, Z.C., Freney, J.R., Martinelli, L.A., Seitzinger, S.P., Sutton, M.A., (2008). Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, 320, 889-892.
- Gatebe, C.K., Tyson, P.D., Annegarn, H.J., Helas, G., Kinyua, A.M., Piketh, S.J., (2001). Characterization and transport of aerosols over equatorial eastern Africa. *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 663-672.
- Gerasopoulos, E., Koulouri, E., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., (2007) Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2551-2561.
- Glavas, S., (2001). Analysis of C2-C4 peroxyacyl nitrates and C1-C5 alkyl nitrates with a non-polar capillary column. *Journal of Chromatography A*, 915(1-2), 271-274.
- Glavas, S., Moschonas, N., (2001). Determination of PAN, PPN, PnBN and selected pentyl nitrates in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 35(32), 5467-5475.
- Glavas, S.D., Nikolakis, P., Ambatzoglou, D., Mihalopoulos, N., (2008). Factors affecting the seasonal variation of mass and ionic composition of PM_{2.5} at a central Mediterranean coastal site. *Atmospheric Environment*, 42 (21) 5365-5373.
- Godoi, R.H.M., Godoi, A.F.L., Worobiec, A., Andrade, S.J., de Hoog, J., Santiago-Silva, M.R., Van Grieken, R., (2004). Characterisation of sugar cane combustion particles in the Araraquara region, Southeast Brazil. *Microchimica Acta*, 145, 53-56.
- Godowitch, J.M., Gilliland, A.B., Draxler, R.R., Rao, S.T., (2008). Modelling assessment of point source NOx emission reduction on ozone air quality in the eastern United States. *Atmospheric Environment*, 42, 87-100.
- Gray, H.A., Cass, G.R., Huntzicker, J.J., Heyerdahl, E.K., Rau, J.A., (1986). Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles. *Environmental Science and Technology*, 20, 580-589.
- Griffin, R.J., Dabdub, D., Seinfeld, J.H., (2002). Secondary organic aerosol 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D17), 4332, doi:10.1029/2001JD000541.
- Grosjean, D., Whitmore, P.M., Cass, G.R., Druzik, J.R., (1989). Ozone fading of triphenylmethane colorants reaction-products and mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 23, 1164-1167.
- Grosjean, D., (1992). In-situ organic aerosol formation during a smog episode. *Atmospheric Environment*, 26A, 953-963.
- Gruber, N., Galoway, J.N., (2008). An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature*, 451, 293-296.
- Gysels, K., Deutsch, F., Van Grieken, R., (2002). Characterisation of particulate matter in the Royal Museum of Fine Arts, Antwerp, Belgium. *Atmospheric Environment*, 36, 4103-4113.
- Harrison, R.M., Pio, C.A., (1983). A comparative study of the ionic composition of rainwater and atmospheric aerosols: Implications for the mechanism of acidification of rainwater. *Atmospheric Environment*, 17 (12), 2539-2543.

Harrison, R.M., Sturges, W.T., Kitto, A.-M.N., Li, Y., (1990). Kinetics of evaporation of ammonium chloride and ammonium nitrate aerosols. *Atmospheric Environment*, 24A (7), 1883-1888.

- Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G., (2004). Major component composition of PM₁₀ and PM_{2.5} from roadside and urban background sites. *Atmospheric Environment*, 38, 4531-4538.
- Harrison, R.M., Yin, J., (2008). Sources and processes affecting carbonaceous aerosol in central England. *Atmospheric Environment*, 42, 1413-1423.
- Harrison, R.M., Stedman, J., Derwent, D., (2008). New Directions: Why are PM₁₀ concentrations in Europe not falling? *Atmospheric Environment*, 42 (3), 603-606.
- Hayami, H., Carmichael, G.R., (1998). Factors influencing the seasonal variation in particulate nitrate at Cheju Island, South Korea. *Atmospheric Environment*, 32 (8), 1427-1434.
- Heal, M.R., Hibbs, L.R., Agius, R.M., Beverland, I.J., (2005). Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric Environment*, 39, 1417-1430.
- Heidam, N.Z., (1991). Review: Aerosol fractionation by sequential filtration with Nuclepore filters. *Atmospheric Environment*, 15, 891-904.
- Herodek, S., Istvánovics, V., (1986). Mobility of phosphorous fractions in the sediments of Lake Balaton. *Hydrobiologia*, 135, 149-154.
- Herodek, S., (1988). Limnology of Lake Balaton, eutrophication of Lake Balaton. (szerk.: Misley, K.), Lake Balaton Research and Management, Nexus, Budapest, 9-58. o.
- Hertel, O., Christensen, J., Runge, E.H., Asman, W.A.H., Berkowicz, R., Hovmand, M.F., Hov, Ø., (1995). Development and testing of a new variable scale air pollution model ACDEP. Atmospheric Environment, 29, 1267-1290.
- Hertel, O., Ambelas Skjøth, C., Frohn, L.M., Vignati, E., Frydendall, J., de Leeuw, G., Schwarz, U., Reis S., (2002). Assessment of the atmospheric nitrogen and sulphur inputs into the North Sea using a Lagrangian model. *Physics and Chemistry of the Earth*, 27, 1507-1515.
- Hicks, B.B., Williams, R.M., (1980). Transfer and deposition of particles to water surfaces. In: Atmospheric Sulfur Deposition. (szerk.: Shriner, D.S., Richmond, C.R., Lindberg, S.E.), Butterworth, Stoneham, Massachusetts, USA, 237-244. o.
- Hisham, M.W.M., Grosjean, D., (1991). Air-pollution in southern California museums Indoor and outdoor levels of nitrogen dioxide, peroxyacetyl nitrate, nitric acid and chlorinated hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 25, 857-862.
- Hjortenkrans, D.S.T., Bergbäck, B.G., Häggerud, A.V., (2007). Metal emissions from brake linings and tires: Case studies of Stocholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental Science and Technology*, 41, 5225-5230.
- Ho, S.S.H., Yu, J.Z., (2002). Concentrations of formaldehyde and other carbonyls in environments affected by incense burning. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 728-733.
- Hoornaert, S., Godoi, R.H.M., Van Grieken, R., (2003). Single particle characterization of the aerosol in the marine boundary layer and free troposhphere over Tenerife, NE Atlantic, during ACE-2. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 46, 271-293.
- Hoornaert, S., Godoi, R.H.M., Van Grieken, R., (2004). Elemental and single particle aerosol characterization at a background station in Kazakhstan. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 48, 301-315.
- Horemans, B., Krata, A., Buczynska, A.J., Dirtu, A.C., Van Meel, K., Van Grieken, R., Bencs, L., (2009). Major ionic species in size-segregated aerosols and associated gaseous pollutants at a coastal site on the Belgian North Sea. *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 670-677.
- Horemans, B., Cardell, C., Bencs, L., Kontozova-Deutsch, V., De Wael, K., Van Grieken, R., (2011). Evaluation of airborne particles at the Alhambra monument in Granada, Spain. *Microchemical Journal*, 99, 429-438.
- Horvai, Gy. (szerk.), (2001). Sokváltozós Adatelemzés (Kemometria). Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest.
- Horváth, L., Mészáros, Á., Mészáros, E., Várhelyi, G., (1981a). On the atmospheric deposition of nitrogen and phosphorous into Lake Balaton. *Időjárás*, 85, 194-200.

- Horváth, L., Mészáros, E., Antal, E., Simon, A., (1981b). On the sulfate, chloride and sodium concentration in maritime air around the Asian continent. *Tellus*, 33, 382-386.
- Hu, S.-H., Herner, J.D., Shafer, M., Robertson, W., Schauer, J.J., Dwyer, H., Collins, J., Huai, T., Ayala, A., (2009). Metals emitted from heavy-duty diesel vehicles equipped with advanced PM and NOx emission controls. *Atmospheric Environment*, 43, 2950-2959.
- Hulskotte, J.H.J., van der Gon, H.A.C.D., (2010). Fuel consumption and associated emissions from seagoing ships at berth derived from an on-board survey. *Atmospheric Environment*, 44 1229-1236.
- Huynh, C.K., Savolainen, H., Vu-Duc, T., Guillemin, M., Iselin, F., (1991). Impact of thermal proofing of a church on its indoor air-quality the combustion of candles and incense as a source of pollution. *Science of the Total Environment*, 102, 241-251.
- IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments), (2016). Webcím: http://vista.cira.colostate.edu/improve/tools/aertypeeqs.htm (hozzáférés: 2017. április 27.).
- Inczédy, J., (1984). Folyamatos és Automatikus Analízis. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
- Injuk, J., Osán, J., Van Grieken, R., Tsuji, K., (2002). Airborne particles in the Miyagi Museum of Art in Sendai, Japan, studied by electron probe X-ray microanalysis and energy dispersive X-ray fluorescence analysis. *Analytical Sciences*, 18, 561-566.
- Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC, (2007). Climate Change 2007: "The Physical Science Basis" Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, New York.
- Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC, (2013). Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, New York.
- Jacobson, M.C., Hansson, H.C., Noone, K.J., Charlson, R.J., (2000). Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, 38 (2), 267-294.
- Jacobson, M.Z., (2004). Climate response of fossil fuel and biofuel soot, accounting for soot's feedback to snow and sea ice albedo and emissivity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, D21201, doi: 10.1029/2004JD004945.
- Janhäll, S., Molnár, P., Hallquist, M., (2003). Vertical distribution of air pollutants at the Gustavii Cathedral in Goteborg, Sweden. *Atmospheric Environment*, 37, 209-217.
- Jansen, K.L., Larson, T.V., Koenig, J.Q., Mar, T.F., Fields, C., Stewart, J., Lippmann, M., (2005) Associations between health effects and particulate matter and black carbon in subjects with respiratory disease. *Environmental Health Perspectives*, 113, 1741-1746.
- Jickells, T.D., (1998). Nutrient biogeochemistry of the coastal zone. Science, 281, 217-222.
- Jonsson, P., Bennet, C., Eliasson, I., Lindgren, E.S., (2004). Suspended particulate matter and its relations to the urban climate in Dar es Salaam, Tanzania. *Atmospheric Environment*, 38, 4175-4181.
- Kaneyasu, N., Ohta, S., Murao, N., (1995). Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan. *Atmospheric Environment*, 29 (13), 1559-1568.
- Karaca, F., Alagha, O., Ertürk, F., (2005). Statistical characterization of atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations at a non-impacted suburban site of Istanbul, Turkey. *Chemosphere*, 59 (8), 1183-1190.
- Karthikeyan, S., Balasubramanian, R., (2006). Determination of water-soluble inorganic and organic species in atmospheric fine particulate matter. *Microchemical Journal*, 82, 49-55.
- Keegan, T.J., Faragó, M.E., Thornton, I., Hong, B., Colvile, R.N., Pesch, B., Jakubis, P., Nieuwenhuijsen, M.J., (2006). Dispersion of As and selected heavy metals around a coal-burning power station in central Slovakia. *Science of the Total Environment*, 358, 61-71.
- Kerminen, V.M., Hillamo, R., Teinila, K., Pakkanen, T., Allegrini, I., Sparapani, R., (2001). Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: Implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols. *Atmospheric Environment*, 35 (31), 5255-5265.

- Khalil, M.A.K., Rasmussen, R. A., (2003). Tracers of wood smoke. *Atmospheric Environment*, 37 (9-10), 1211-1222.
- Kikuchi, R., Takada, M., Hifumi, K., Yoshimura, K., Ozeki, T., Kimoto, T., Kajikawa, M., Ogawa, N., (2009). The degree of Cl⁻ loss for the particulate matter (PM) and fog water sampled at the same air mass at the Hachimantai mountain range in northern Japan. *Atmospheric Research*, 94, 501-509.
- Kinney, P.L., Gichuru, M.G., Volavka-Close, N., Ngo, N., Ndiba, P.K., Law, A., Gachanja, A., Gaita, S.M., Chillrud, S.N., Sclar, E., (2011). Traffic impacts on PM_{2.5} air quality in Nairobi, Kenya. *Environmental Science & Policy*, 14, 369-378.
- Koçak, M., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., (2004). Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range term transport. Atmospheric Environment, 38, 2067-2077.
- Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N., (2007). Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 7351-7368.
- Koleleni, Y., (1998). Air pollution studies of the highest point of the Dar es Salaam City by X-ray fluorescence analysis. *Discovery and Innovation*, 10, 170-177.
- Koleleni, Y.I.A., (2003). Levels of aerosols in Dar es Salaam, Tanzania, compared to some cities. *Discovery and Innovation*, 15, 203-212.
- Kreidenweis, S.M., Petters, M.D., DeMott, P.J., (2008). Single-parameter estimates of aerosol water content. *Environmental Research Letters*, 3, 035002 (7 p).
- Kubátová, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., (2002). Organic compounds in urban aerosols from Gent, Belgium: Characterization, sources, and seasonal differences. *Journal* of Geographical Research, 107, No. D21, 8343.
- Kugler, Sz., Horváth, L., (2004). Estimation of the nitrogen load from atmospheric dry deposition of ammonium and nitrate aerosol particles into Lake Balaton. *Időjárás*, 108, 155-162.
- Kugler, Sz., Horváth, L., Machon., A., (2008). Estimation of nitrogen balance between the atmosphere and Lake Balaton and a semi natural grassland in Hungary. *Environmental Pollution*, 154, 498-503.
- Lack, D.A., Corbett, J.J., Onasch, T., Lerner, B., Massoli, P., Quinn, P.K., Bates, T.S., Covert, D.S., Coffman, D., Sierau, B., Herndon, S., Allan, J., Baynard, T., Lovejoy, E., Ravishankara, A.R., Williams, E., (2009). Particulate emissions from commercial shipping: Chemical, physical, and optical properties. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114, D00F04.
- Lancelot, C., Wassmann P., Barth H., (1994). Ecology of Phaeocystis-dominated ecosystems. *Journal of Marine Systems*, 5, 1-4.
- Larson, S.M., Cass, G.R., Gray, H.A., (1989). Atmospheric carbon particles and the Los Angeles visibility program. *Aerosol Science and Technology*, 10, 118-130.
- Laskin, A., Gaspar, D.J., Wang, W.H., Hunt, S.W., Cowin, J.P., Colson, S.D., Finlayson-Pitts, B.J., (2003). Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea-salt particles. *Science*, 301 (5631), 340-344.
- Lawrence, M.G., Crutzen, P.J., (1999). Influence of NOx emissions from ships on tropospheric photochemistry and climate. *Nature*, 42, 167-170.
- Lee, H.S., Kang, B.W., (2001). Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea. *Atmospheric Environment*, 35 (4), 739-746.
- Lelieveld, J., van Aardenne, J., Fischer, H., de Reus, M., Williams, J., Winkler, P., (2004). Increasing ozone over the Atlantic Ocean. *Science*, 304, 1483-1487.
- Lim, H.J., Turpin., B.J., (2002). Origins of primary and secondary organic aerosols in Atlanta: Results of Time-resolved measurements during the Atlanta Supersite Experiment. *Environmental Science* and Technology, 36, 4489-4496.
- Limpens-Neilen, D., (2006). Bench Heating in Monumental Churches Thermal Performance of a Prototype, PhD thesis, Technical University of Eindhoven, Hollandia.
- Lin, J.J., (2002a). Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles. *Environment International*, 28 (1-2), 55-61.

- Lin, J.J., (2002b). Characterization of the major chemical species in PM_{2.5} in the Kaohsiung City, Taiwan. *Atmospheric Environment*, 36, 1911-1920.
- Liu, S.C., McFarland, M., Kley, D., Zafiriou, O., Huebert, B., (1983). Tropospheric NO_x and O₃ budgets in the equatorial Pacific. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 88(2), 1360-1368.
- Logan, J.A., Prather, M.J., Wofsy, S.C., McElroy, M.B., (1981). Tropospheric chemistry: A global perspective. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 86(C8), 7210-7254.
- Luke, W.T., Dickerson, R.R., (1988). Direct measurements of the photolysis rate coefficient of ethyl nitrate. *Geophysical Research Letters*, 15(11), 1181-1184.
- Luxenhofer, O., Ballschmiter, K., (1994). C4-C14 alkyl nitrates as organic trace compounds in air. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350(6), 395-402.
- Luxenhofer, O., Schneider, E., Ballschmiter, K., (1994). Separation, detection and occurrence of (C2-C8)-alkyl- and phenyl-alkyl nitrates as trace compounds in clean and polluted air. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 350(6), 384-394.
- Luxenhofer, O., Schneider, M., Dambach, M., Ballschmiter, K., (1996). Semivolatile long chain of C6-C17 alkyl nitrates as trace compounds in air. *Chemosphere*, 33(3), 393-404.
- Maenhaut, W., Salma, I., Cafmeyer, J., Annegarn, H.J., Andreae, M.O., (1996). Regional atmospheric aerosol composition and sources in the eastern Transvaal, South Africa, and impact of biomass burning. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101, 23631-23650.
- Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Dubtsov, S., Chi, X., (2002). Detailed mass size distributions of elements and species, and aerosol chemical mass closure during fall 1999 at Gent, Belgium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 189 (1-4), 238-242.
- Maenhaut, W., Raes, N., De Backer, H., Cheymol, A., (2007). Seasonal variability in atmospheric aerosol levels and elemental compositions during 2006 at Uccle, Belgium, In: Proceedings of XI. International Conference on PIXE and its Analytical Applications, Puebla Mexico, May 25-29, 2007.
- Maenhaut, W., (2008). New Direction: future needs for global monitoring and research of aerosol composition. *Atmospheric Environment*, 42, 1070-1072.
- Manoli, E., Voutsa D., Samara, C., (2002). Chemical characterization and source identification/ apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36, 949-961.
- Massart, D., Kaufmann, L., The interpretation of analytical chemical data by the use of cluster analysis. Wiley, New York, 1983.
- Matsumoto, K., Hayano, T., Uematsu, M., (2003). Positive artifact in the measurement of particulate carbonaceous substances using an ambient carbon particulate monitor. *Atmospheric Environment*, 37, 4713-4717.
- Mbuligwe, S.E., Kassenga, G.R., (1997). Automobile air pollution in Dar es Salaam city, Tanzania. *Science of the Total Environment*, 199, 227-235.
- Mensink, C., Delobbe, L., Colles, A., (2002). A policy oriented model system for the assessment of long-term effects of emission reductions on ozone. (szerk.: Borrego, C., Schayes, G.), Air Pollution Modelling and its Applications, XV. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 3-11. o.
- Mészáros, E., (1973). Evidence of the rôle of indirect photochemical processes in the formation of atmospheric sulphate particulate. *Journal of Aerosol Science*, 4 (6) 429-434.
- Mészáros, E., (1974a). On the spring maximum of the concentration of trace constituents in atmospheric precipitation. *Tellus*, 26 (3) 402-407.
- Mészáros, E., (1974b). On the formation of atmospheric sulphate particulate in the winter months. *Journal of Aerosol Science*, 5 (5) 483-485.
- Mészáros, E., (1977). A Levegőkémia Alapjai. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Mészáros, E., Moore, D.J., Lodge, J.P., (1977). Sulfur dioxide–sulfate relationships in Budapest. *Atmospheric Environment*, 11 (4) 345-349.
- Mészáros, E., (1997). Levegőkémia. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém.
- Mészáros, E., (1999). Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry. Akadémiai Kiadó, Budapest.

- Michelozzi, P., Forastiere, F., Fusco, D., Perucci, C.A., Ostro, B., Ancona, C., Pallotti, G., (1998). Air pollution and daily mortality in Rome, Italy. *Occupational and Environmental Medicine*, 55 (9), 605-610.
- Mkoma, S.L., (2008). Physico-Chemical Characterisation of Atmospheric Aerosols in Tanzania, with Emphasis on the Carbonaceous Aerosol Components and on Chemical Mass Closure. PhD thesis, Ghent University, Belgium.
- Mkoma, S.L., Wang, W., Maenhaut, W., (2009a). Seasonal variation of water-soluble inorganic species in the coarse and fine atmospheric aerosols at Dar es Salaam, Tanzania. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, 267, 2897-2902.
- Mkoma, S.L., Maenhaut, W., Chi,X., Raes, N., (2009b). Characterisation of PM₁₀ atmospheric aerosols for the wet season 2005 at two sites in East Africa. *Atmospheric Environment*, 43, 631-639.
- Mmari, A.G., Potgieter-Vermaak, S.S., Bencs, L., McCrindle, R.I., Van Grieken, R., (2013). Elemental and ionic components of atmospheric aerosols and associated gaseous pollutants in and near Dar es Salaam, Tanzania. *Atmospheric Environment*, 77, 51-61.
- Mohn-Sverdrup Center, (2016). Global Ocean Studies, Operational Oceanography. Webcím: https://www.nersc.no/group/mohn-sverdrup-center-global-ocean-studies-and-operationaloceanography (hozzáférés: 2017. április 27.).
- Moldanová, J., Fridell, E., Popovicheva, O., Demirdjian, B., Tishkova, V., Faccinetto, A., Focsa, C., (2009). Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine. *Atmospheric Environment*, 43, 2632-2641.
- Moschonas, N., Glavas, S., (2000). Simple cryoconcentration technique for the determination of peroxyacyl and alkyl nitrates in the atmosphere. *Journal of Chromatography A*, 902(2), 405-411.
- Mölders, N., Porter, S.E., Cahill, C.F., Grell, G.A., (2010). Influence of ship emissions on air quality and input of contaminants in southern Alaska National Parks and Wilderness Areas during the 2006 tourist season. *Atmospheric Environment*, 44, 1400-1413.
- MUMM (Management Unit of the North Sea Mathematical Models), webcím: http://www.mumm.ac.be/EN/Monitoring/Belgica/odas.php (hozzáférés: 2017. április 27.).
- NBS (National Bureau of Statistics), (2014). 2012 Tanzania Population and Housing Census. Webcím: http://nbs.go.tz/nbs/takwimu/census2012/Basic_Demographic_and_Socio-Economic_Profile_PopularVersion-KeyFindings_2012_PHC_EnglishVersion.pdf (hozzáférés: 2017.
 - április 27.).
- Neuman, J.A., Aikin, K.C., Atlas, E.L., Blake, D.R., Holloway, J.S., Meinardi, S., Nowak, J.B., Parrish, D.D., Peischl, J., Perring, A.E., Pollack, I.B., Roberts, J.M., Ryerson, T.B., Trainer, M. (2012). Ozone and alkyl nitrate formation from the Deepwater Horizon oil spill atmospheric emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(9), Art. D09305.
- Njau, E., (1997). Velocity characteristics of wind patterns in Tanzania. *Renewable Energy*, 11, 37-46.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by tracemetals. *Nature*, 333, 134-139.
- Nyanganyura, D., Maenhaut, W., Mathuthu, M., Makarau, A., Meixner, F.X., (2007). The chemical composition of tropospheric aerosols and their contributing sources to a continental background site in northern Zimbabwe from 1994 to 2000. *Atmospheric Environment*, 41, 2644-2659.
- Ohta, S., Okita, T., (1990). A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo. *Atmospheric Environment Part A*, 24, 815-822.
- Oravisjärvi, K., Timonen, K.L., Wiikinkoski, T., Ruuskanen, A.R., Heinänen, K., Ruuskanen, J., (2003). Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works. *Atmospheric Environment*, 37, 1013-1022.
- Osán, J., Szalóki, I., Ro, C.U., Van Grieken, R., (2000). Light element analysis of individual microparticles using thin-window EPMA. *Microchimica Acta*, 132, 349-355.
- OSPAR Commission, (2005a). Atmospheric nitrogen in the OSPAR Convention area and agreed international reduction measures, London, 2005, OSPAR publication 232/2005.

- OSPAR Commission, (2005b). Assessment of trends in atmospheric concentration and deposition of hazardous pollutants to the OSPAR maritime area Evaluation of the CAMP network. London, 2005, OSPAR publication 234/2005.
- Owens, N.J.P., Galloway, N.J., Duce, R.A., (1992). Episodic atmospheric nitrogen deposition to oligotrophic oceans. *Nature*, 357, 397-399.
- Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R., Seinfeld, J.H., (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment*, 26A, 2269-2282.
- Pandis, S.N., Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., (1993). Secondary organic aerosol formation and transport-II. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution. *Atmospheric Environment*, 27A, 2403-2416.
- Papp, S., Kümmel, R., (1992). Környezeti Kémia. Tankönyvkiadó, Budapest.
- Peierls, B.L., Paerl, H.W., (1997). Bioavailability of atmospheric organic nitrogen deposition to coastal phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 42, 1819-1823.
- Perring, A.E., Bertram, T.H., Farmer, D.K., Wooldridge, P.J., Dibb, J., N. J. Blake, N.J., Blake, D.R., Singh, H.B., Fuelberg, H., Diskin, G., Sachse, G., Cohen R.C., (2010). The production and persistence of ΣRONO₂ in the Mexico City plume. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(15), 7215-7229.
- Perry, K.D., Cahill, T.A., Schnell, R.C., Harris, J.M., (1999). Long-range transport of anthropogenic aerosols to the National Oceanic and Atmospheric Administration baseline station at Mauna Loa Observatory, Hawaii, 104, 18521-18533.
- Plósz, S., (2004). Vízi-mocsári foszfor-ciklusról, Balaton, Kis-Balaton. Hidrológiai Közlöny, 84,(2) 23-31.
- Pope, C.A., Dockery, D.W., (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56, 709-742.
- Popovicheva, O., Kireeva, E., Persiantseva, N., Timofeev, M., Bladt, H., Ivleva, N.P., Niessner, R., Moldanová, J., (2012). Microscopic characterization of individual particles from multicomponent ship exhaust. *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 3101-3110.
- Pósfai, M., Anderson, J.R., Buseck, P.R., (1995). Compositional variations of sea-salt-mode aerosol particles from the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 100 (No. D11), 23063-23074.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., (2004). A European aerosol phenomenology 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2579-2595.
- Pio, C.A., Nunes, T.V., Borrego, C.A., Martins, J., (1989). Assessment of air pollution sources in an industrial atmosphere using principal component/multilinear regression analysis. *Science of the Total Environment*, 80, 279-292.
- Poplawski, K., Setton, E., McEwan, B., Hrebenyk, D., Graham, M., Keller, P., (2011) Impact of cruise ship emissions in Victoria, BC, Canada. *Atmospheric Environment*, 45, 824-833.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., (2004). Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38, 6547-6555.
- Raizenne, M., Neas, L.M., Damokosh, A.I., Dockery, D.W., Spengler, J.D., Koutrakis, P., Ware, J.H., Speizer, F.E., (1996). Health effects of acid aerosols on North American children: pulmonary function. *Environmental Health Perspectives*, 104 (5), 506-514.
- Ramanathan, V., Ramana, M.V., Roberts, G., Kim, D., Corrigan, C., Chung, C., Winker, D., (2007). Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption. *Nature*, 448, 575-578.
- Rastogi, N., Sarin, M.M., (2005). Long-term characterization of ionic species in aerosols from urban and high-altitude sites in western India: Role of mineral dust and anthropogenic sources. *Atmospheric Environment*, 39, 5541-5554.
- Raychaudhuri, M.R., Brimblecombe, P., (2000). Formaldehyde oxidation and lead corrosion. *Studies in Conservation*, 45, 226-232.
- Ravindra, K., Stranger, M., Van Grieken, R., (2008). Chemical characterization and multivariate analysis of atmospheric PM_{2.5} particles. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 59, 199-218.

- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., Van Grieken, R., (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40, 771-785.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richard, F.A., (1966). *The influence of organisms on the composition of seawater*. (szerk.: Hill, M.N.) The Sea. Interscience, New York, 26-77. o.
- Regnier, P., Steefel, C.I., (1999). A high resolution estimate of the inorganic nitrogen flux from the Scheldt estuary to the coastal North Sea during a nitrogen-limited algal bloom, spring 1995. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1359-1374.
- Rendell, A.R., Ottley, Ch.J., Jickels T.D., Harrison R.M., (1993). The atmospheric input of nitrogen species to the North Sea. *Tellus B*, 45, 53-63.
- Ro, C.U., Osán, J., Van Grieken, R., (1999). Determination of low-z elements in individual environmental particles using windowless EPMA. *Analytical Chemistry*, 71, 1521-1528.
- Ro, C.U., Oh, K.Y., Kim, H., Kim, Y.P., Lee, C.B., Kim, K.H., Kang, C.H., Osán, J., de Hoog, J., Worobiec, A., Van Grieken, R., (2001). Single-particle analysis of aerosols at Cheju Island, Korea, using low-Z electron probe X-ray microanalysis: a direct proof of nitrate formation from sea salts. *Environmental Science & Technology*, 35, 4487-4494.
- Ro, C.U., Hwang, H., Kim, H., Chun, Y., Van Grieken, R., (2005). Single particle characterization of four "Asian Dust" samples corrected in Korea using low-Z particle electronprobe X-ray microanalysis. *Environmental Science & Technology*, 39, 1409-1419.
- Roberts, J.M., Fajer, R.W., (1989). UV absorption cross sections of organic nitrates of potential atmospheric importance and estimation of atmospheric lifetimes. *Environmental Science & Technology*, 23(8), 945-951.
- Roberts, J.M., (1990). The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atmospheric Environment, Part A: General Topics*, 24(2), 243-287.
- Rolph, G.D., (2017). Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY). Webcím: http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html. NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.
- Rodríguez, S. Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Alarcón, M., Mantilla, E., Ruiz, C.R., (2004). Comparative PM₁₀-PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Environment*, 328 (1-3), 95-113.
- Russo, R.S., Zhou, Y., Wingenter, O.W., Frinak, E.K., Mao, H., Talbot, R.W., Sive, B.C., (2010). Temporal variability, sources, and sinks of C1-C5 alkyl nitrates in coastal New England. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(4), 1865-1883.
- Ryan, P.B., Spengler, J.D., Letz, R., (1983). The effects of kerosene heaters on indoor pollutant concentrations: a monitoring and modeling study. *Atmospheric Environment*, 17 (7), 1339-1345.
- Salma, I., (2012). Légkörkémia. 2. fejezet, (szerk.: Salma, I.), *Környezetkémia*, Typotex Kiadó, Budapest, 20-105. o.
- Samek, L., Injuk, J., Van Espen, P., Van Grieken, R., (2002). Performance of a new compact EDXRF spectrometer for aerosol analysis. *X-Ray Spectrometry*, 31, 83-86.
- Samek, L., De Maeyer-Worobiec, A., Spolnik, Z., Bencs, L., Kontozova, V., Bratasz, L., Kozłowski, R., Van Grieken R., (2007). Impact of electric overhead radiant heating on the indoor environment of historic churches. *Journal of Cultural Heritage*, 8, 361-369.
- Satsangi, G.S., Lakhani, A., Khare, P., Singh, S.P., Kumari, K.M., Srivastava, S.S., (2002). Measurements of major ion concentration in settled coarse particles and aerosols at a semiarid rural site in India. *Environment International*, 28, 1-7.
- Schaap, M., Müller, K., ten Brink, H.M., (2002). Constructing the European aerosol nitrate concentration field from quality analysed data. *Atmospheric Environment*, 36 (8), 1323-1335.
- Schellen, H.L., (2002). Heating Monumental Churches Indoor Climate and Preservation of Cultural Heritage, PhD thesis, Technical University of Eindhoven, Eindhoven, Hollandia.
- Schneider, M., Ballschmiter, K., (1996). Separation of diastereomeric and enantiomeric alkyl-nitrates
 Systematic approach to chiral discrimination on cyclodextrin LIPODEX-D. Chemistry A European Journal, 2(5), 539-544.

- Schneider, M., Luxenhofer, O., Deissler, A., Ballschmiter, K., (1998). C1-C15 alkyl nitrates, benzyl nitrate and bifunctional nitrates: Measurements in California and South Atlantic air and global comparison using C₂Cl₄ and CHBr₃ as marker molecules. *Environmental Science & Technology*, 32(20), 3055-3062.
- Schneider, M., Ballschmiter, K., (1999). C3-C14-alkyl nitrates in remote South Atlantic air. *Chemosphere*, 38(1), 233-244.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., (2016). Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change. (3. kiadás), Wiley-Interscience, Malden, MA, USA.
- Sekine, Y., (2002). Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature. *Atmospheric Environment*, 36, 5543-5547.
- Shaw, R.W., Rodhe, H., (1982). Non-photochemical oxidation of SO₂ in regionally polluted air during winter. *Atmospheric Environment*, 16, 2879-2888.
- Shon, Z-H., Davis, D., Chen, G., Grodzinsky, G., Bandy, A., Thornton, D., Sandholm, S., Bradshaw, J., Stickel, R., Chameides, W., Kok, G., Russell, L., Mauldin, L., Tanner, D., Eisele, F., (2001). Evaluation of the DMS flux and its conversion to SO₂ over the southern ocean. *Atmospheric Environment*, 35, 159-172.
- Simpson, I.J., Meinardi, S., Blake, D.R., Blake, N.J., Rowland, F.S., Atlas, E., Flocke, F., (2002). A biomass burning source of C1–C4 alkyl nitrates. *Geophysical Research Letters*, 29(24), Art. 2168, 21/1-21/4.
- Simpson, I.J., Wang, T., Guo, H., Kwok, Y.H., Flocke, F., Atlas, E., Meinardi, S., Rowland, F.S., Blake, D.R., (2006). Long term atmospheric measurements of C1-C5 alkyl nitrates in the Pearl River Delta region of southeast China. *Atmospheric Environment*, 40(9), 1619-1632.
- Singh, H.B., (1987). Reactive nitrogen in the troposphere. *Environmental Science & Technology*, 21(4), 320-327.
- Siskos, P.A., Bakeas, E.B., Lioli, I., Smirnioudi, V.N., Koutrakis, P., (2001). Chemical characterization of PM_{2.5} aerosols in Athens-Greece. *Environmental Technology*, 22 (6), 687-695.
- Slinn, S.A., Slinn, W.G.N., (1980). Predictions of particle deposition on natural waters. *Atmospheric Environment*, 14, 1013-1016.
- Spengler, J.D., Koutrakis, P., Dockery, D.W., Raizenne, M., Speizer, F.E., (1996). Health effects of acid aerosols on North American children: air pollution exposures. *Environmental Health Perspectives*, 104 (5), 492-499.
- Spokes, L.J., Jickells, T.D., (2005). Is the atmosphere really an important source of reactive nitrogen to coastal waters? *Continental Shelf Research*, 25, 2022-2035.
- Spolnik, Z., Worobiec, A., Injuk, J., Neilen, D., Schellen, H., Van Grieken, R., (2004). Chemical characterization of airborne particles in St. Martinus Cathedral in Weert, The Netherlands. *Microchimica Acta*, 145, 223-227.
- Spolnik, Z., Bencs, L., Worobiec, A., Kontozova, V., Van Grieken, R., (2005a). Application of EDXRF and thin window EPMA for the investigation of the influence of hot air heating on the generation and deposition of particulate matter. *Microchimica Acta*, 149, 79-85.
- Spolnik, Z., Belikov, K., Van Meel, K., Adriaenssens, E., De Roeck, F., Van Grieken, R., (2005b). Optimization of measurement conditions of an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with high-energy polarized beam excitation for analysis of aerosol filters. *Applied Spectroscopy*, 59, 1465-1469.
- Spolnik, Z., Worobiec, A., Samek, L., Bencs, L., Belikov, K., Van Grieken, R., (2007). Influence of different types of heating systems on particulate air pollutant deposition: The case of churches situated in a cold climate. *Journal of Cultural Heritage*, 8, 7-12.
- Stein, A.F., Isakov, V., Godowitch, J., Draxler, R.R., (2007). A hybrid modelling approach to resolve pollutant concentrations in an urban area. *Atmospheric Environment*, 41, 9410-9426.
- Sturaro, G., Camuffo, D., Brimblecombe, P., Van Grieken, R., Busse, H.J., Bernardi, A., Valentino, A., Blades, N., Gysels, K., Deutsch, F., Wieser, M., Buczolits, S., (2003). Multidisciplinary environmental monitoring at the Kunsthistorisches Museum, Vienna. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 21, 273-294.

- Stutz, J., Alicke, B., Neftel, A., (2002). Nitrous acid formation in the urban atmosphere: Gradient measurements of NO₂ and HONO over grass in Milan, Italy. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, (D22) 8192 (LOP 5-1 LOP 5-15),
- Stutz, J., Alicke, B., Ackermann, R., Geyer, A., Wang, S.H., White, A.B., Williams, E.J., Spicer, C.W., Fast, J.D., (2004). Relative humidity dependence of HONO chemistry in urban areas. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109 (D3), D03307.
- Swanson, A.L., Blake, N.J., Atlas, E., Flocke, F., Blake, D.R., Rowland, F.S., (2003). Seasonal variations of C2-C4 nonmethane hydrocarbons and C1-C4 alkyl nitrates at the Summit research station in Greenland. *Journal of Geophysical Research*, 108(D2), Art. 4065, 7/1-7/19.
- Szalóki, I., Osán, J., Ro, C.U., Van Grieken, R., (2000). Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation. *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 1017-1030.
- Szymanski, W.W., Nagy, A., Czitrovszky, A., Jani, P., (2002). A new method for the simultaneous measurement of aerosol particle size, complex refractive index and particle density. *Measurement Science and Technology*, 13 (3), 303-307.
- Talukdar, R.K., Burkholder, J.B., Hunter, M., Gilles, M.K., Roberts, J.M., Ravishankara, A.R., (1997). Atmospheric fate of several alkyl nitrates. Part 2. UV absorption cross-sections and photodissociation quantum yields. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(16), 2797-2805.
- ten Brink, H., Hoek, G., Khlystov, A., (2005). An approach to monitor the elemental carbon in the ultrafine aerosol. *Atmospheric Environment*, 39, 6255-6259.
- Toon, O.B., Kasting, J.F., Turco, R.P., Liu, S.M., (1987). The sulfur cycle in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 92(D1), 943-963.
- Turpin, B.J., Cary, R.A., Huntzicker, J.J., (1990). An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elementary carbon. *Aerosol Science and Technology*, 12, 161-171.
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., (1991). Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elementary carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 25A, 207-215.
- 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.
- Truex, T.J., Pierson, W.R., McKee, D.E., (1980). Sulfate in diesel exhaust. *Environmental Science & Technology*, 14, 1118-1121.
- Tsai, Y.I., Cheng, M.T., (1999). Visibility and aerosol chemical compositions near the coastal area in Central Taiwan. *Science of the Environment*, 231 (1), 37-51.
- Twomey, S., (1974). Pollution and planetary albedo. Atmospheric Environment, 8, 1251-1256.
- Vallius, M., Janssen, N.A.H., Heinrich, J., Hoek, G., Ruuskanen, J., Cyrys, J., Van Grieken, R., de Hartog, J.J., Kreyling, W.G., Pekkanen, J., (2005). Sources and elemental, composition of ambient PM_{2.5} in three European cities. *Science of the Total Environment*, 337(1-3), 147-162.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Hüglin, C., Jones, A.M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wåhlin, P., (2004). A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38 (16), 2561-2577.
- Van Espen, P., (1984). A program for the processing of analytical data (DPP). *Analytica Chimica Acta*, 165, 31-49.
- Vecchi, R., Valli, G., Fermo, P., D'Alessandro, A., Piazzalunga, A., Bernardoni, V., (2009). Organic and inorganic sampling artefacts assessment. *Atmospheric Environment*, 43, 1713-1720.
- Vekemans, B., Janssens, K., Vincze, L., Adams, F., Van Espen, P., (1994). Analysis of X-ray spectra by iterative least squares (AXIL): new developments. *X-Ray Spectrometry*, 23, 278-285.

- Viana, M., Maenhaut, W., Chi, X., Querol, X., Alstuey, A., (2007). Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies. *Atmospheric Environment*, 41, 315-326.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wåhlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., & Hitzenberg, R., (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 39(10), 827-849.
- Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García Dos Santos, S., Herce, M.D., Fernández-Patier, R., (2009). Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. *Environmental Science and Technology*, 43, 7472-7477.
- Walega, J.G., Ridley, B.A., Madronich, S., Grahek, F.E., Shetter, J.D., Sauvain, T.D., Hahn, C.J., Merrill, J.T., Bodhaine, B.A., Robinson, E., (1992). Observations of peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate, methyl nitrate and ozone during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 97(D10), 10311-10330.
- Wall, S.M., John, W., Ondo, J.L., (1988). Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment*, 22 (8), 1649-1656.
- Wang, H., Shooter, D., (2001). Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: seasonal changes and sources. *Atmospheric Environment*, 35, 6031-6040.
- Wang, G., Huang, L., Gao, S., Gao, S., Wang, L., (2002). Characterization of water-soluble species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols in urban area in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 36, 1299-1307.
- Wang, Y.F., Huang, K.L., Li, C.T., Mi, H.H., Luo, J.H., Tsai, P.J., (2003). Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmospheric Environment*, 37 (33), 4637-4643.
- Wang, Y., Zhuang, G.S., Tang, A.H., Yuan, H., Sun, Y.L., Chen, S.A., Zheng, A.H., (2005). The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment*, 39 (21), 3771-3784.
- Wedepohl, K.H., (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (7), 1217-1232.
- Worobiec, A., de Hoog, J., Osán, J., Szalóki, I., Ro, C.U., Van Grieken, R., (2003). Thermal stability of beam sensitive atmospheric aerosol particles in electron probe microanalysis at liquid nitrogen temperature. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 479-496.
- Wu, P.M., Okada, K., (1994). Nature of coarse nitrate particles in the atmosphere—A single particle approach. *Atmospheric Environment*, 28 (12), 2053-2060.
- Yuan, Z.B., Lau, A.K.H., Zhang, H.Y., Yu, J.Z., Louie, P.K.K., Fung, J.C.H., (2006). Identification and spatiotemporal variations of dominant PM₁₀ sources over Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 40 (10), 1803-1815.
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencsér, A., Kiss, Gy., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Rosman, K., Zebühr, Y., (1999). Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment*, 33 (1999) 2733-2743.
- Zhang, Y., Pun, B., Vijayaraghavan, K., Wu, S.-Y., Seigneur, C., Pandis, S.N., Jacobson, M.Z., Nenes, A., Seinfeld, J.H., (2004). Development and application of the Model of Aerosol Dynamics, Reaction, Ionization, and Dissolution (MADRID). *Journal of Geophysical Research*, 109 (D01202), doi:10.1029/2003JD003501.
- Zhang, G., Mu, Y.J., Liu, J.F., Mellouki, A., (2013). Direct and simultaneous determination of tracelevel carbon tetrachloride, peroxyacetyl nitrate, and peroxypropionyl nitrate using gas chromatography-electron capture detection. *Journal of Chromatography A*, 1266, 110-115.

7.2. Saját tudományos közlemények az értekezés témakörében

7.2.1. Közlemények az értekezés téziseihez kapcsolódóan

7.2.1.1. Referált nemzetközi folyóiratcikkek

(1). Z. Spolnik, <u>L. Bencs</u>, A. Worobiec, V. Kontozova, R. Van Grieken, *Application of EDXRF and thin window EPMA for the investigation of the influence of hot air heating on the generation and deposition of particulate matter*, **Microchimica Acta**, 2005, 149 (1-2) 79-85.

(2). K. Ravindra, <u>L. Bencs</u>, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans, R. Van Grieken, *Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities*, **Atmospheric Environment**, 2006, 40 (4) 771-785.

(3). K. Ravindra, A.F.L. Godoi, <u>L. Bencs</u>, R. Van Grieken, *Low-pressure gas chromatography - ion trap mass spectrometry for the fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air samples*, **Journal of Chromatography A**, 2006, 1114 (2) 278-281.

(4). Z. Spolnik, A. Worobiec, L. Samek, <u>L. Bencs</u>, K. Belikov, R. Van Grieken, *Influence of different types of heating systems on particulate air pollutant deposition: the case of churches situated in a cold climate*, **Journal of Cultural Heritage**, 2007, 8 (1) 7-12.

(5). <u>L. Bencs</u>, Z. Spolnik, D. Limpens-Neilen, H.L. Schellen, B.A.H.G. Jütte, R. Van Grieken, *Comparison of hot-air and low-radiant pew heating systems on the distribution and transport of gaseous air pollutants in the mountain church of Rocca Pietore from artwork conservation points of view*, **Journal of Cultural Heritage**, 2007, 8 (3) 264-271.

(6). L. Samek, A. De Maeyer-Worobiec, Z. Spolnik, <u>L. Bencs</u>, V. Kontozova, Ł. Bratasz, R. Kozłowski, R. Van Grieken, *The impact of electric overhead radiant heating on the indoor environment of historic churches*, **Journal of Cultural Heritage**, 2007, 8 (4) 361-369.

(7). F. Deutsch, J. Vankerkom, L. Janssen, S. Janssen, <u>L. Bencs</u>, R. Van Grieken, F. Fierens, G. Dumont, C. Mensink, *Modelling concentrations of airborne primary and secondary* PM_{10} and $PM_{2.5}$ with the BelEUROS-model in Belgium, Ecological Modelling, 2008, 217 (3-4) 230-239.

(8). <u>L. Bencs</u>, K. Ravindra, J. de Hoog, E.O. Rasoazanany, F. Deutsch, N. Bleux, P. Berghmans, E. Roekens, A. Krata, R. Van Grieken, *Mass and ionic composition of atmospheric fine particles over Belgium and their relation with gaseous air pollutants*, **Journal of Environmental Monitoring**, 2008, 10 (10) 1148-1157.

(9). B. Horemans, A. Krata, A.J. Buczynska, A.C. Dirtu, K. Van Meel, R. Van Grieken, <u>L. Bencs</u>, *Major ionic species in size-segregated aerosols and associated gaseous pollutants at a coastal site on the Belgian North Sea*, **Journal of Environmental Monitoring**, 2009, 11 (3) 670-677.

(10). <u>L. Bencs</u>, A. Krata, B. Horemans, A.J. Buczyńska, A.C. Dirtu, A.F.L. Godoi, R.H.M. Godoi, S. Potgieter-Vermaak, R. Van Grieken, *Atmospheric nitrogen fluxes at the Belgian coast: 2004-2006*, **Atmospheric Environment**, 2009, 43 (24) 3786-3798.

(11). K. Van Meel, B. Horemans, A. Krata, <u>L. Bencs</u>, A.J. Buczyńska, A.C. Dirtu, A. Worobiec, R. Van Grieken, *Elemental concentrations in aerosols at the Belgian coast versus seasons and air mass trajectories*, **Environmental Chemistry Letters**, 2010, 8 (2) 157-163.

(12). <u>L. Bencs</u>, K. Ravindra, J. de Hoog, Z. Spolnik, N. Bleux, P. Berghmans, F. Deutsch, E. Roekens, R. Van Grieken, *Appraisal of measurement methods, chemical composition and sources of fine atmospheric particles over six different areas of Northern Belgium*, **Environmental Pollution**, 2010, 158 (11) 3421-3430.

(13). A.G. Mmari, S.S. Potgieter-Vermaak, <u>L. Bencs</u>, R.I. McCrindle, R. Van Grieken, *Elemental and ionic components of atmospheric aerosols and associated gaseous pollutants in and near Dar es Salaam, Tanzania*, **Atmospheric Environment**, 2013, 77, 51-61.

(14). A.C. Dirtu, A.J. Buczyńska, R. Favoreto, A.F.L. Godoi, <u>L. Bencs</u>, S.S. Potgieter-Vermaak, R.H.M. Godoi, R. Van Grieken, L. Van Vaeck, *Methods, fluxes and sources of gas phase alkyl nitrates in the coastal air*, **Environmental Monitoring and Assessment**, 2014, 186 (10) 6445-6457.

(15). <u>L. Bencs</u>, B. Horemans, A.J. Buczyńska, R. Van Grieken, *Uneven distribution of inorganic pollutants in marine air originating from ocean-going ships*, **Environmental Pollution**, 2017, 222, 226-233.

(16). <u>L. Bencs</u>, B. Horemans, A.J. Buczyńska, R. Van Grieken, P. Viaene, N. Veldeman, F. Deutsch, B. Degraeuwe, M. Van Poppel, *Seasonality of atmospheric pollution at the coast and open waters of the Belgian North Sea*, **Atmospheric Environment**, 2017, előkészületben.

(17). <u>L. Bencs</u>, Z. Spolnik, A. De Maeyer-Worobiec, L. Samek, Ł. Bratasz, R. Kozłowski, H.L. Schellen, B.A.H.G. Jütte, R. Van Grieken, *A study on effects of IR heating on distribution and transport of gaseous air pollutants in urban and mountain churches in Poland*, **Journal of Cultural Heritage**, 2017, előkészületben.

(18). <u>L. Bencs</u>, A simple method for increasing the temporal resolution of passive diffusive sampling for gaseous air pollutants in remote environments, **Atmospheric Environment**, 2017, előkészületben.

(19). A.J. Buczyńska, B. Horemans, R. Van Grieken, <u>L. Bencs</u>, *Distribution of PAHs originating from ship emissions over the Belgian North Sea*, **Atmospheric Research**, 2017, előkészületben.

7.2.1.2. Könyvek, könyvfejezetek

(1). D. Camuffo, E. Pagan, H. Schellen, D. Limpens-Neilen, R. Kozlowski, L. Bratasz, S. Rissanen, R. Van Grieken, Z. Spolnik, <u>L. Bencs</u>, J. Zajaczkowska-Kloda, P. Kloda, M. Kozarzewski, G. Santi, K. Chmielewski, T. Jütte, A. Haugen, T. Olstad, D. Mohanu, B. Skingley, C. Sáíz-Jiménez, C.J. Bergsten, A. della Valle, Don S. Russo, C. Bon Valsassina, G. Accardo, C. Cacace, E. Giani, A. Giovagnoli, M.P. Nugari, A.M. Pandolci, R. Rinaldi, C. Acidini, C. Danti, A. Aldrovandi, R. Boddi, V. Fassina, L. Dal Prà, F. Raffaelli, R. Bertoncello, P. Romagnoni, M. Camuffo, A. Troi, *Church Heating and the Preservation of the Cultural Heritage – Guide to the Analysis of the Pros and Cons of Various Heating Systems*. (megjelent angolul és olaszul; szerkesztő: D. Camuffo), Mondadori Electa S.p.A., Milano, Italy, 2006.

(2). V. Kontozova, Z. Spolnik, A. Worobiec, R. Godoi, R. Van Grieken, F. Deutsch, <u>L. Bencs</u>, *Assessment of air pollutant levels in some European museums and churches*, In: Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis. (Szerkesztők: R. Van Grieken és K. Janssens) Taylor and Francis Group, London, 2005. pp. 245-263.

7.2.2. Egyéb, környezetkémiai témájú közlemények

(1). <u>L. Bencs</u>, K. Ravindra, R. Van Grieken, *Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters*, *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58 (10) 1723-1755.

(2). K. Ravindra, <u>L. Bencs</u>, R. Van Grieken, *Platinum group elements in the environment and their health risk*, **The Science of the Total Environment**, 2004, 318 (1-3) 1-43.

(3). V. Kontozova-Deutsch, A. Krata, F. Deutsch, <u>L. Bencs</u>, R. Van Grieken, *Efficient separation of acetate and formate by ion chromatography: Application to air samples in a Cultural Heritage environment*, **Talanta**, 2008, 75 (2) 418-423.

(4). M. Stranger, A. Krata, V. Kontozova-Deutsch, <u>L. Bencs</u>, F. Deutsch, A. Worobiec, I. Naveau, E. Roekens, R. Van Grieken, *Monitoring of NO*₂ in the ambient air with passive samplers before and after a road reconstruction event, **Microchemical Journal**, 2008, 90 (2) 93-98.

(5). A. Worobiec, L. Samek, P. Karaszkiewicz, V. Kontozova-Deutsch, E.A. Stefaniak, K. Van Meel, A. Krata, <u>L.</u> <u>Bencs</u>, R. Van Grieken, *A seasonal study of atmospheric conditions influenced by the intensive tourist flow in the Royal Museum of Wavel castle in Cracow, Poland*, **Microchemical Journal**, 2008, 90 (2) 99-106.

(6). A.J. Buczynska, A. Krata, M. Stranger, A.F.L. Godoi, V. Kontozova-Deutsch, <u>L. Bencs</u>, I. Naveau, E. Roekens, R. Van Grieken, *Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic*, **Atmospheric Environment**, 2009, 43 (2) 311-318.

(7). A. Krata, V. Kontozova-Deutsch, <u>L. Bencs</u>, F. Deutsch, R. Van Grieken, *Single-run ion chromatographic separation of inorganic and low-molecular-mass organic anions under isocratic elution: Application to environmental samples*, **Talanta**, 2009, 79 (1) 16-21.

(8). D. Alejo, M.C. Morales, V. Nuñez, <u>L. Bencs</u>, R. Van Grieken, P. Van Espen, *Monitoring of tropospheric ozone in the ambient air with passive samplers*, **Microchemical Journal**, 2011, 99 (2) 383-387.

(9). B. Horemans, C. Cardell, <u>L. Bencs</u>, V. Kontozova-Deutsch, K. De Wael, R. Van Grieken, *Evaluation of airborne particles at the Alhambra monument in Granada, Spain*, **Microchemical Journal**, 2011, 99 (2) 429-438.

(10). V. Kontozova-Deutsch, F. Deutsch, <u>L. Bencs</u>, A. Krata, R. Van Grieken, K. De Wael, *Optimization of the ion chromatographic quantification of airborne fluorid, acetate and formate in the Metropolitan Museum of Art, New York*, **Talanta**, 2011, 86 (1) 372-376.

(11). D. Alejo, M.C. Morales, J.B. de la Torre, R. Grau, <u>L. Bencs</u>, R. Van Grieken, P. Van Espen, D. Sosa, V. Nuñez, *Seasonal trends of atmospheric nitrogen dioxide and sulphur dioxide over North Santa Clara, Cuba*, **Environmental Monitoring and Assessment**, 2013, 185 (7) 6023-6033.

(12). B. Alföldy, J. Balzani Lööv, F. Lagler, J. Mellqvist, N. Berg, J. Beecken, H. Weststrate, J. Duyzer, <u>L. Bencs</u>, B. Horemans, F. Cavalli, J.-Ph. Putaud, G. Janssens-Maenhout, A. Pintér Csordás, R. Van Grieken, A. Borowiak, J. Hjorth, *Measurements of air pollution emission factors for marine transportation in SECA*, **Atmospheric Measurement Techniques**, 2013, 6 (7) 1777-1791.

(13). W. Anaf, <u>L. Bencs</u>, R. Van Grieken, K. De Wael, K. Janssens, *Indoor particulate matter in four Belgian heritage sites: Case studies on the deposition of dark-colored and hygroscopic particles*, **Science of the Total Environment**, 2015, 506-507 (2) 361-368.

(14). R.H.M. Godoi, C. Sayama, S.J. Gonçalves Jr., G. Polezer, J.M. Reis Neto, B. Alföldy, R. Van Grieken, C.A. Riedi, C.I. Yamamoto, A.F.L. Godoi, <u>L. Bencs</u>, *Health implications of aerosols from asbestos-bearing road pavements traditionally used in Southern Brazil*, **Environmental Science and Pollution Research**, 2016, 23 (24), 25180-25190.

(15). <u>L. Bencs</u>, K. Ravindra, R. Van Grieken, *Spatial and temporal variation of anthropogenic palladium in the environment*, In: Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects (Szerkesztők: Fathi Zereini, Friedrich Alt) Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, Ch. 3.11, pp. 433-454.

(16). <u>L. Bencs</u>, K. Ravindra, R. Van Grieken, *Determination of ultra-trace levels of palladium in environmental samples by graphite furnace atomic spectrometry techniques*, In: Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects (Szerkesztők: Fathi Zereini, Friedrich Alt) Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, Ch. 2.9, pp. 173-189.

(17). <u>L. Bencs</u>, K. Ravindra, R. Van Grieken, *Platinum: Environmental Pollution and Health Effects*, In: Encyclopedia of Environmental Health, (Szerkesztő: J.O. Nriagu), Elsevier B.V., Amsterdam, 2011, pp. 580-595.

dc_1360_16

Függelék

A1. táblázat Mintavételi időszakok és kapcsolódó meteorológiai adatok Flandria hat mintavételi pontján a PM_{2.5} tanulmányban.

Mintavételi hely – (név röv - kampány No.)	Mintavételi időszak kezdete és vége (év/hónap/nap)	Évszak	Átlagos csapadék (mm/nap)	Levegő hőmérséklet (°C)	Légnyomás (hPa)	RH (%)	Szélsebesség (m/s)	Uralkodó szélirány	n
Ipari (P-1)	2001/09/18-2001/10/29	ősz	3,0	14,9±1,8	1014±7	72±5	3,9±1,4	DNY	36
Ipari (P-2)	2002/12/19-2003/02/23	tél	3,5	4,5±4,6	1013±13	73±7	4,4±1,4	D-DNY/ÉK	52
Belvárosi (B-1)	2001/11/06-2001/12/10	ősz-tél	2,7	6,9±3,2	1024±11	75±5	3,6±1,6	DNY	32
Belvárosi (B-2)	2003/02/10-2003/04/07	tél-tavasz	0,9	7,1±3,9	1024±8	59±10	3,4±1,3	K/K-ÉK/DK	45
Városi/ipari (Z-1)	2001/12/11-2002/01/30	tél	1,8	3,2±3,6	1022±13	81±25	5,5±2,6	DNY/NY-DNY	51
Városi/ipari (Z-2)	2002/08/13-2002/09/26	nyár-ősz	1,0	17,0±3,0	1018±4	83±7	3,3±1,2	É/É-ÉK	40
Külvárosi (H-1)	2002/02/01-2002/03/26	tél-tavasz	3,2	8,2±3,0	1010±9	67±7	5,5±2,1	DNY/NY-DNY	46
Külvárosi (H-2)	2002/09/27-2002/11/04	ősz	2,1	11,5±2,1	1013±9	70±6	4,0±1,9	DNY/NY	38
Külvárosi (M-1)	2002/05/16-2002/06/26	tavasz-nyár	2,1	17,1±2,6	1014±7	60±6	3,7±0,9	DNY	30
Külvárosi (M-2)	2002/11/05-2003/01/03	ősz-tél	2,6	6,2±4,2	1012±11	74±7	3,8±1,4	D/DK/K	38
Vidéki/mezőgazd. (W-1)	2002/03/27-2002/05/15	tavasz	1,3	10,2±2,5	1016±9	73±10	4,1±1,8	DNY/É/É-ÉK	41
Vidéki/mezőgazd. (W-2)	2002/06/27-2002/08/12	nyár	2,2	17,2±2,6	1014±5	79±6	3,6±1,1	DNY/NY/ÉNY	45

n – mintavételezett napok száma.

A1. ábra Különböző mintavételi időszakokra számított szélrózsák a hat mintavételi helyen a flandriai PM_{2.5} tanulmányban.



1. Kampány

	Varosi/ipari	Varosi/	Belvarosi	Belvarosi	Ipari	Ipari	Kulvarosi	Kulvarosi	Kulvarosi	Kulvarosi	Mezogazd.	Mezogazd.
	(Z1)	ipari (Z2)	(B1)	(B2)	(P1)	(P2)	(H1)	(H2)	(M1)	(M2)	(W1)	(W2)
PM _{2.5}	EC, OC, TC,	T _{lev} , EC	EC, PR(a),	EC, OC, TC,	EC, OC, TC,	EC, OC, TC,	EC, RH(a),	EC, OC, TC,	PR,	EC, RH(a),	RH(a), P _{lev} ,	EC, T _{lev} , P _{lev}
	RH(a), PR(a),		T _{lev} (a),	RH(a), PR(a),	RH , T _{lev} (a),	RH(a),	PR(a),	RH, PR(a),	T _{lev} (a),	PR(a),	WS(a)	
	Т _{lev} (а),		WS(a), P _{lev}	T _{lev} , P _{lev} (a),	WS(a)	PR(a),	T _{lev} (a), P _{lev} ,	T _{lev} (a), P_{lev} ,	P _{lev} (a)	T _{lev} (a), P _{lev} ,		
	WS(a), P _{lev}			WS(a)		T _{lev} (a), P _{lev}	WS(a)	WS(a)		WS(a)		
PM ₁₀	EC, OC, TC,	T _{lev} , RH, EC	-	EC, OC, TC,	EC, TC, RH,	EC, OC, TC,	EC, RH(a),	EC, OC, TC,	PR(a)	EC, RH(a),	-	EC, RH(a),
	RH(a), PR(a),			RH(a), PR(a),	T _{lev} (a), P _{lev} ,	RH(a),	PR(a),	T _{lev} , P _{lev} ,		PR(a),		T _{lev}
	T _{lev} (a),			T _{lev} , WS(a)	WS(a)	PR(a),	T _{lev} (a), P _{lev} ,	WS(a)		T _{lev} (a), P _{lev} ,		
	WS(a), P _{lev}					T _{lev} (a), P _{lev}	WS(a)			WS(a)		
К	Al, Si, P, S ,	Al, Si, Ca,	Al, Si, P, S,	Al, Cr, Mn,	Al, Si, P, S,	Mn, Fe,	Al, Si, P, S,	Al, Ca, Mn,	Al, Si, Ca,	Fe, Cu	Si, Cr, Mn,	Al, Fe, Cu,
	Cl, Ca, Mn,	V, Mn, Fe ,	Cl, Ca, ∨,	Fe, Ni, Cu,	Ca, Mn, Fe,	Cu, Zn, Rb,	Cl, Ca, Mn,	Ni, Cu, Rb,	Ti(a),		Fe, Ni, Zn,	Zn , Pb, EC
	Ni, Cu, Zn,	Cu, Zn, Rb ,	Mn, Fe,	Zn, Rb, Pb,	Ni, Cu, Zn,	Pb, EC, OC,	Ni, Cu, Zn,	Sr, RH	Mn, Ni,		Rb, Pb ,	
	Br. Sr. Pb.	Pb. Tley	Cu. Zn. Br.	EC. OC. TC.	Rb. Pb. EC.	TC. PR(a).	Br. Pb.		Cu. Zn.		T _{lev} (a)	
	EC.OC. TC		Rb. Pb. EC.	RH(a), PR(a),	OC. TC.	T _{lov} (a), P lov	PM ₂		Br			
	-,,		OC. TC.	WS(a)	WS(a)	WS(a)	2.5					
			WS(a)	110(4)								
Ca	PSCINI	ΔΙ Si Τί		Al Si Ti Cr	Si P S Mn	_	ΔΙ SI P S	Al Mn Ni	AL SI CL	Mn Ni Cu	Cr BH	PR T. (a)
Cu		Mn Eo	$C \vee Mn$	Mn Eo Ni	Eo Ni Cu		CI Mp Ni	Cu Ph Sr	Mn Ni	$Sr \mathbf{Ph}(a)$		in, i _{lev} (a)
	Cu, III	Cu 7 n Ph			7n So Dh		C_{1} , V_{1} , V_{1} , V_{1} , C_{1} , Z_{2} , Z_{2} , R_{2}		Cu 7n	$E(x) \mathbf{D}$		
				(u, LC, T_{lev})				мп <i>,</i> г м	Cu, 211,			
		PD, EC	211, DI, EC	vv3(a)	EC, OC, TC,		PD		DI	VV 5		
	-				PIVI _{2.5} , WS(a)			50.014				
11	l _{lev}	AI, SI, Cr,	P, V, Ni	AI, SI , V, Cr,	P, AI, SI, Se,	V, Si	PM _{2.5} , RH,	EC, PM ₁₀ ,	S(a), CI ,	-	Cl(a), Ni, Br	-
		Mn, Fe, Zn,		Mn, Fe, Ni,	PM _{2.5}		P _{lev} (a)	P _{lev}	PM _{2.5} (a)			
		Pb, EC		Cu, EC, T _{lev} ,								
				WS(a)								
V	Al, P , S, Br	Al, Si, Ni ,	Al, Si, P, S,	Al, Si, Fe, Ni,	Ni, PM _{2.5} (a),	-	-	-	PM _{2.5}	-	P, S, Ni, Br,	Ni , PM _{2.5} ,
		Rb, Sr,	Cl, Mn , Fe,	WS(a)	WS(a), P _{lev}						Pb	WS
		PM ₁₀	Ni, Br, EC									

A2. táblázat PM tömeg, elemtartalom, EC, OC és meteorológiai paraméterek korrelációja mintavételi hely és kampány szerint a hat flandriai mintavételi helyen.

Rövidítések: EC – elemi szén, OC – szerves szén, TC – teljes szén (EC+OC), RH – relatív páratartalom, PR – csapadék, WS – szélsebesség, T_{lev} – léghőmérséklet, P_{lev} – légköri nyomás, (a) – antikorreláció, n.a. – nem analizált; kövér betű: korreláció szignifikáns p=0,01 konfidencia szinten (erős korreláció), normál betű: korreláció szignifikáns p=0,05 konfidencia szinten (gyenge korreláció).

	Városi/ipari (Z1)	Városi/ ipari (Z2)	Belvárosi (B1)	Belvárosi (B2)	lpari (P1)	lpari (P2)	Külvárosi (H1)	Külvárosi (H2)	Külvárosi (M1)	Külvárosi (M2)	Mezőgazd. (W1)	Mezőgazd. (W2)
Cr	Al, Si, Cl , Mn, Sr, RH(a), EC , TC	PM _{2.5} , WS(a)	Cl, Se	Al, Si, Mn, Fe , Cu, RH(a)	-	RH(a), WS(a)	-	Mn, T _{lev} (a)	Mn, Ni, Cu, Zn, Br, PM _{2.5} (a)	Mn , Fe, Zn	Si, Mn , Fe, Zn , Rb, Pb, PR	Zn , Pb, PM _{2.5}
Mn	Al, Si, Cl, Fe, Zn, Br, Rb, Pb, EC, TC	Al, Si, Fe , Cu, Zn, Rb , T _{lev}	Al, Si, P, S, Cl, Fe, Zn, Br, Rb, Pb, EC, OC, TC	Al, Si, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Pb, EC, OC, TC, RH(a), WS(a)	Si, P, S, Cl(a), Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Pb, EC, OC, TC, PM _{2.5} , WS(a)	Fe, Cu, Zn, Rb, Pb, EC, OC, TC, PR(a), P _{lev} , WS(a)	Al, Si, P, S, Cl, Ni, Cu, Zn, Br, Pb, PM _{2.5}	Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Pb, PM _{2.5} , EC	Al, Si, Fe, Ni, Zn,	Fe, Ni, Cu, Zn , PR	Fe, Zn , Br, Rb, Pb , T _{lev} (a)	Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, RH(a)
Fe	Al, Cl, Zn, Rb, Pb, EC, OC, TC, WS, T _{lev} , PR, P _{lev} (a)	Al , Si, Zn, Rb, Pb, EC	Al, Si, P, S, Cl, Cu, Zn, Br, Pb, EC, OC, TC, T _{lev} (a), P _{lev} , PR(a), WS(a)	Al, Si, Ni, Cu, Zn, Rb, Pb, EC, OC, TC, RH(a), T _{lev} , WS(a)	Al, Si, P, S, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb, EC, OC, TC, PM _{2.5} , WS(a)	Cu, Zn, Rb, Pb, EC, OC, TC, PR(a), P _{lev} , WS(a)	S, Pb, EC, P _{lev} , WS(a)	Zn, Pb, EC, OC, TC, WS(a), P _{lev}	Al, Si, P, S, Sr, Pb, RH, T _{lev} (a)	Si, Zn, Pb, EC	Al, Si, P, S, Cu, Zn , Br, Rb, Pb ,	Al, Si, Cu, Zn, Pb, EC, RH(a), T _{lev} , WS(a)
Ni	Si, P, Cl, Cu, Zn, Br , Sr, OC, T _{lev} , RH , PR	Al, Si, PM 10	Se, T _{lev}	Al , Si, Cu, EC, OC, TC, T _{lev} , WS(a)	P , Cu, EC, PM _{2.5} , WS(a)	-	Al, Si, P, S, Cl, Cu, Zn, Br, Sr, Pb,	Al, Cu, Rb, RH, PR	Al, Cu, Zn, Br, PR(a)	Cu , Pb(a), EC(a), RH, PR , WS	Al , P, S , Cu, Br , Pb , PM _{2.5}	PM _{2.5}
Cu	Si, P, Cl, Zn, Br, EC, OC , TC, T _{lev} , RH, PR	Zn, Rb, Pb	Al, Si, P, S, Cl, Zn, Br, Pb, EC, OC, TC, PR(a), P _{lev} , WS(a) WD(a)	Al , Si, Zn , Rb, Pb, EC, OC, TC , RH(a)	P, S, Zn, Br, Pb, EC, OC, TC, WS(a)	Zn , Rb , Pb , EC , OC, TC , PM _{2.5} , PR(a), WS(a)	Al, Si, P, S, Cl, Zn, Br, Pb, PM _{2.5}	Al, Rb, RH	Al, Zn, Br , Rb(a)	Sr, RH	Al, P	Al, Si, Zn, Pb, EC, T _{lev}
Zn	Si, Cl, Br, Pb, EC, OC, TC, T _{lev} , RH, PR	AI , Si, Rb, Pb, RH(a) , T _{lev} , EC	Al, Si, S, P, Cl,Br, Rb,Pb, EC, OC, TC, P _{lev} ,WS(a)	Al, Rb, Pb , EC, OC, TC, RH(a)	Si, P, S, Br, Pb, EC, OC, TC, PM _{2.5} , WS(a)	Rb, Pb, EC, OC, TC, PR(a), P _{lev} , WS(a)	Al, Si, S, Cl, Br, Pb, P, PM _{2.5}	Al, Pb, EC	Al, Br	Si, EC	Si, Br, Rb, Pb , T _{lev} (a)	Ρb , EC, PM _{2.5}

A2. táblázat (folytatás)

	Városi/ipari	Városi/ipari	Belvárosi	Belvárosi	Ipari	Ipari	Külvárosi	Külvárosi	Külvárosi	Külvárosi	Mezőgazd.	Mezőgazd.
	(Z1)	(Z2)	(B1)	(B2)	(P1)	(P2)	(H1)	(H2)	(M1)	(M2)	(W1)	(W2)
Rb	Se, Pb, EC,	Si, Pb , PM _{2.5}	Al, Si, P, S, Cl,	Pb, EC, OC,	EC, OC, TC,	Pb, EC, OC,	-	Al, Si(a)	Sr, PM _{2.5} ,	Al, EC(a)	S, Pb	-
	OC, TC, PM ₁₀		EC, OC, TC	TC, WS(a)	WS(a)	TC, RH,			RH, PR			
						PR(a), P _{lev}						
Sr	Al, Si	-	-	-	Si	-	Al	AI	Al	-	-	-
Pb	AI, CI, EC,	Al, Si, T _{lev} ,	Al, Si, P, S, Cl,	EC, OC, TC	Al, Si , P , S ,	Al, EC, OC,	Al, Si, P, S,	EC, OC,	Al, Si, P,	EC, RH,	Al, Si, P , S,	EC, PM _{2.5} ,
	ос , тс	WS	PM _{2.5} , PM ₁₀ , EC,		EC, OC, TC,	TC, PM _{2.5} ,	Cl, PM _{2.5}	TC,	S, RH,	WS	T _{lev} (a)	WS(a)
			OC, TC, T _{lev} (a),		PM _{2.5} ,	PR(a),	_	WS(a),	T _{lev} (a)			
			P _{lev} , WS(a)		WS(a)	WS(a)		Plev				
Al	Si, P, S, EC	Si, EC, T _{lev}	Si, P, S, Cl, EC,	Si, EC, OC,	Si, P, S,	Si	Si, P, S, Cl,	RH,	Si, PM ₁₀ ,	Si	P , S, PM _{2.5} ,	Si, EC, T lev,
			OC, TC, PM _{2.5} ,	TC, RH(a),	OC, PM _{2.5} ,		PM _{2.5}		RH,			WS(a)
			PM ₁₀	T _{lev} , WS(a)	Tlev				T _{lev} (a)			
Si	P, S, Cl	-	P, S, Cl, EC, OC,	EC, T _{lev} ,	P , S , Cl(a),	-	P, S, Cl,	EC, PM ₁₀ ,	P, S , RH ,	-	RH(a),	EC, RH(a),
			тс	WS(a)	EC, OC, TC ,		PM _{2.5}	T _{lev} , P _{lev}	T _{lev} (a)		T _{lev} (a)	Tlev
					PM _{2.5} , T _{lev}							
Br	Al, Si, P, S,	n.a.	Al, Si, P, S, Cl,	n.a.	P, S, Pb, EC	n.a.	Al, Si, P, S,	n.a.	PM _{2.5} (a)	n.a.	P, S, Pb ,	n.a.
	Cl, Rb, Pb,		Rb, Pb, EC, OC,				Cl, Pb,					
	EC, OC, TC		TC, RH, WS(a)				PM _{2.5}					
S	P, Se, EC,	n.a.	P, Cl, EC, OC,	n.a.	P, EC, OC,	n.a.	P, Cl, PM _{2.5}	n.a.	P, RH,	n.a.	P, PM _{2.5}	n.a.
	P _{lev} , T _{lev} (a),		TC, WS(a)		TC, RH,				T _{lev} (a),			
	WS(a)				WS(a)				PR			
Cl	T _{lev} , RH, PR,	n.a.	P, EC, OC, TC,	n.a.	OC(a),	n.a.	P , PM _{2.5}	n.a.	Ta	n.a.	PM _{2.5} (a),	n.a.
	WS, P _{lev} (a)		WS(a)		TC(a), T_a(a)				-		RH	
Р	P _{lev} , WS(a) .	n.a.	EC, OC, TC,	n.a.	EC, OC, TC.	n.a.	PM _{2.5}	n.a.	RH,	n.a.	Se , PM ₂₅	n.a.
	EC. OC	-	WS(a). RH	-	WS(a)	-	2.5	-	, T _{lav} (a)	-	,2.5	-
									- 1601-1			

A2. táblázat (folytatás)

Speciesz		R	otált kompon	ens mátrix ^ª		
	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Al	-0,01	0,94	-0,17	0,05	0,21	0,01
Si	0,09	0,91	-0,18	0,13	0,18	-0,13
Р	0,73	0,58	-0,11	0,26	-0,07	-0,04
S	0,79	0,47	0,08	0,26	-0,08	-0,14
Cl	-0,27	-0,15	0,37	-0,22	-0 <i>,</i> 58	-0,11
К	0,92	0,11	0,26	-0,07	0,02	-0,02
Са	0,55	-0,43	0,06	-0,38	-0,07	<u>0,56</u>
Ті	0,16	0,21	0,14	0,85	-0,15	0,17
V	-0,31	-0,04	-0,13	0,70	<u>0,43</u>	-0,10
Cr	-0,09	0,00	-0,57	0,04	-0,02	-0,76
Mn	0,00	-0,07	0,10	0,23	-0,27	0,80
Fe	0,90	-0,19	-0,17	-0,15	0,03	0,14
Ni	-0,07	-0,06	0,95	0,03	-0,02	0,15
Cu	0,87	-0,13	-0,12	-0,17	0,31	0,23
Zn	0,96	-0,12	-0,06	0,11	-0,02	0,07
Se	-0,26	-0,28	-0,30	0,11	-0,69	0,18
Br	0,48	0,20	0,04	0,51	<u>0,48</u>	0,17
Rb	0,01	-0,40	0,81	0,07	0,02	0,16
Sr	-0,28	0,07	-0,02	0,03	<u>0,67</u>	-0,30
Pb	0,88	0,38	-0,03	0,10	-0,01	-0,01
Sajátérték (teljes)	6,58	4,24	2,40	1,72	1,43	1,02
Variancia (%)	32,90	21,19	12,02	8,59	7,17	5,12
Fő forrás	Finomító	Földkéreg	Fékkopás	Nehézolaj égetés	Nem azonosí- tott helvi	Nem azonosí- tott helvi

A3. táblázat PCA eredmények az ipari behatású mintavételi helyre (Petroleumkaai, Antwerpen, Belgium).

^a – rotáció konvergált 14 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a főkomponensek

töltöttségét ("component loading").

Speciesz		Rotált komponens mátrix ^a										
	L1	L2	L3	L4	L5							
Al	0,97	0,14	0,04	-0,09	0,13							
Si	0,95	0,22	0,05	-0,01	0,15							
Р	0,96	0,20	-0,04	-0,08	-0,02							
S	0,94	0,16	-0,09	-0,11	-0,06							
Cl	0,70	0,47	0,10	-0,23	0,09							
К	0,94	0,31	-0,01	0,02	0,00							
Са	0,66	0,60	0,05	0,16	0,26							
Ti	-0,19	-0,33	0,14	0,88	-0,17							
V	0,68	0,10	-0,11	<u>0,54</u>	-0,18							
Cr	0,11	0,03	0,94	0,15	0,01							
Mn	0,39	-0,29	-0,62	0,25	0,19							
Fe	0,51	0,80	0,13	-0,07	-0,11							
Ni	-0,46	0,26	-0,30	<u>0,45</u>	0,37							
Cu	0,29	0,93	0,05	-0,16	0,03							
Zn	0,74	0,58	-0,09	-0,07	-0,09							
Se	0,10	-0,01	-0,12	-0,10	0,80							
Br	0,86	0,20	0,07	-0,08	0,26							
Sr	-0,13	0,63	-0,20	0,07	-0,65							
Pb	0,49	0,71	0,29	-0,17	-0,13							
Sajátérték (teljes)	9,96	2,57	1,59	1,52	1,12							
Variancia (%)	52,40	13,52	8,39	8,01	5,9							
Fő forrás	Közlekedés (kipufogógáz)	Közlekedés (nem kipu- fogógáz)	Színesfém- ipar	Nehézolaj égetés	Nem azonosí- tott helyi							

A4. táblázat PCA eredmények a belvárosi mintavételi helyre (Borgerhout, Antwerpen, Belgium).

^a – rotáció konvergált 11 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a főkomponensek töltöttségét.

Speciesz		Rotált komponens mátrix ^a								
	L1	L2	L3	L4	L5					
Al	0,78	0,09	0,11	0,31	0,12					
Si	0,66	-0,30	0,39	0,09	-0,08					
Р	0,70	0,64	-0,13	0,08	0,10					
S	0,62	0,73	-0,03	0,01	0,12					
Cl	0,88	0,02	0,16	-0,09	-0,34					
К	0,89	0,00	0,23	-0,06	0,20					
Са	0,06	-0,06	-0,08	0,93	0,08					
Ti	-0,22	-0,05	-0,03	-0,14	-0,77					
V	0,07	0,34	0,79	-0,01	-0,16					
Cr	-0,16	0,83	0,23	0,03	-0,15					
Mn	0,38	-0,09	0,70	-0,18	0,34					
Fe	0,77	0,21	0,20	<u>0,47</u>	0,12					
Ni	0,45	0,39	0,43	0,26	0,10					
Cu	0,67	0,14	-0,10	<u>0,49</u>	0,21					
Zn	0,92	0,07	0,18	0,11	0,21					
Br	0,79	<u>0,42</u>	0,30	0,08	0,08					
Sr	-0,16	-0,37	-0,08	-0,50	<u>0,49</u>					
Rb	0,22	<u>0,49</u>	0,36	0,02	<u>0,40</u>					
Pb	0,88	0,20	0,02	0,04	0,24					
Sajátérték (teljes)	8,87	2,11	1,79	1,30	1,13					
Variancia (%)	46,70	11,12	9,40	6,82	5,96					
Fő forrás	Koksz-	Nagyhőm.	Közlekedés	Talaj/	Nem					
	égetés	égés	(dízel)	országúti	azonosí-					
				por	tott					
					helyi					

A5. táblázat PCA eredmények a városi/ipari mintavételi helyre (Zelzate, Belgium).

^a – rotáció konvergált 15 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a főkomponensek töltöttségét.

Speciesz		Rotált	komponens m	átrix ^a	
	L1	L2	L3	L4	L5
Al	-0,07	-0,14	-0,11	0,15	-0,74
Si	0,99	-0,08	0,03	0,04	0,05
Р	-0,09	-0,01	0,60	-0,23	-0,03
S	0,90	0,36	-0,09	0,04	0,03
Cl	1,00	-0,05	0,00	0,00	-0,01
К	0,99	0,02	0,01	0,07	-0,01
Са	0,99	-0,09	0,04	0,01	-0,01
Ті	0,05	-0,53	-0,17	0,31	0,67
V	-0,10	-0,07	-0,06	-0,92	0,09
Cr	-0,07	0,80	-0,16	-0,06	0,37
Mn	-0,02	-0,45	-0,22	<u>0,53</u>	0,08
Fe	0,07	0,93	0,01	0,06	-0,16
Ni	0,99	-0,14	0,03	0,03	-0,01
Cu	0,99	-0,01	-0,01	0,04	-0,04
Zn	0,99	0,11	-0,03	0,06	-0,03
Br	1,00	-0,03	0,01	-0,01	0,03
Rb	0,38	0,03	0,78	0,25	-0,10
Sr	-0,24	-0,08	<u>0,67</u>	0,06	<u>0,42</u>
Pb	0,86	0,45	-0,09	0,08	0,06
Sajátérték (teljes)	9,73	2,52	1,58	1,33	1,25
Variancia (%)	51,20	13,24	8,33	6,98	4,61
Fő forrás	Helyi	Országúti	Biomassza	Kerékkopás	Nem
	közlekedés	por	égetés	/fékbetét	azonosí- tott helyi

A6. táblázat PCA eredmények a külvárosi mintavételi helyre (Hasselt, Belgium).

^a – rotáció konvergált 8 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a főkomponensek töltöttségét.

Speciesz	Rotált komponens mátrix ^a										
	L1	L2	L3	L4	L5	L6					
Al	0,39	-0,16	0,79	0,14	-0,06	-0,24					
Si	0,47	-0,46	-0,11	-0,11	-0,06	-0,44					
Р	0,44	0,19	0,51	0,53	0,35	-0,02					
S	0,47	0,33	0,25	0,56	<u>0,47</u>	-0,04					
Cl	-0,22	-0,06	-0,03	0,89	0,00	-0,07					
К	0,84	0,05	0,17	-0,20	-0,20	0,21					
Са	0,18	-0,15	0,19	0,03	0,20	0,81					
Ті	0,17	0,04	-0,23	-0,13	-0,17	0,79					
V	0,01	0,67	-0,10	0,56	-0,06	-0,19					
Cr	-0,36	-0,22	0,08	0,08	-0,76	-0,01					
Mn	0,05	-0,75	-0,07	0,07	0,01	-0,01					
Fe	0,78	-0,22	0,38	0,05	0,11	-0,11					
Ni	0,39	0,74	0,25	0,16	0,22	-0,02					
Cu	0,06	0,13	0,78	-0,09	-0,06	0,26					
Zn	0,84	-0,08	0,20	0,02	-0,03	0,16					
Se	0,30	0,18	-0,02	0,54	-0,60	0,31					
Br	0,19	<u>0,43</u>	0,67	-0,01	0,22	-0,13					
Rb	0,67	0,35	-0,03	-0,13	0,12	0,16					
Sr	-0,36	-0,05	0,11	0,25	<u>0,65</u>	0,15					
Pb	0,88	0,22	0,15	0,23	0,06	0,09					
Sajátérték (teljes)	5,98	2,99	2,05	1,79	1,52	1,39					
Variancia (%)	29,88	14,97	10,25	8,95	7,61	6,94					
Fő forrás	Biomassza égetés	Tüzelőolaj égetés	Földkéreg	Tengeri só	Nem azonosí- tott	Regionális háttér					

A7. táblázat PCA eredmények a vidéki/mezőgazdasági helyre (Wingene, Belgium)

^a – rotáció konvergált 10 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a főkomponensek töltöttségét.

Speciesz	Rotált komponens mátrix ^a										
	L1	L2	L3	L4	L5						
Al	0,87	0,30	-0,09	-0,33	0,02						
Si	0,50	0,84	-0,16	-0,09	0,07						
Р	-0,06	0,96	0,12	-0,14	-0,09						
S	0,15	0,97	-0,12	0,09	0,09						
Cl	0,69	0,19	0,22	-0,05	0,01						
К	0,97	0,23	-0,03	0,02	-0,05						
Са	0,93	0,35	-0,02	0,02	-0,03						
Ті	0,00	0,18	-0,25	-0,86	0,21						
V	-0,14	0,24	0,11	-0,16	0,91						
Cr	-0,23	-0,42	0,72	-0,13	<u>0,49</u>						
Mn	-0,29	0,18	-0,59	0,63	-0,15						
Fe	0,10	0,96	-0,18	-0,15	0,13						
Ni	0,16	-0,13	0,91	0,18	-0,07						
Cu	0,79	0,16	0,52	0,04	0,10						
Zn	0,98	-0,09	-0,03	-0,01	-0,09						
Se	0,83	-0,45	-0,21	0,13	0,00						
Br	0,93	0,09	0,21	-0,01	-0,25						
Rb	0,25	0,77	-0,13	<u>0,44</u>	0,25						
Sr	-0,06	0,55	-0,13	<u>0,62</u>	<u>0,49</u>						
Pb	0,15	0,97	-0,12	0,09	0,09						
Sajátérték (teljes)	8,09	5,35	2,35	1,88	1,11						
Variancia (%)	40,44	26,75	11,77	9,39	5,57						
Fő forrás	Helyi ipar	Országúti por	Kerék- kopás/ fékbetét	Nem azonosított helyi	Nehézolaj égés						

A8. táblázat PCA eredmények a külvárosi mintavételi helyre (Mechelen, Belgium).

^a – rotáció konvergált 8 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a főkomponensek töltöttségét.

						Relatív ł	nozzájárulás	(%)				
	Ć	Ősz/tél eleje			Késő nyár		Té	l vége/tavas	Ζ	N	yárközép	
	Atlanti/ Csatorna /Brit.	Kontinens felőli	Északi- tengeri	Atlanti/ Csatorna /Brit.	Kontinens felőli/Északi- tengeri	Északi- tengeri	Atlanti/ Csatorna/ Brit.	Kontinens felőli	Északi- tengeri	Atlanti/ Csatorna/Brit.	Kontinens felőli	Északi- tengeri
Gázok –					-							
N (HNO ₂)	31	39	30	40	35	25	23	51	26	36	42	21
N (HNO₃)	29	36	36	33	19	47	27	33	39	27	41	32
N (NH₃)	34	42	24	59	10	31	29	37	34	27	36	37
Teljes gázfázisú N	34	41	25	56	12	31	28	37	34	27	37	36
Aeroszol –												
durva												
N (NO ₃ ⁻)	41	32	27	11	53	36	47	16	37	37	34	29
N (NH4 ⁺)	50	28	22	72	5	22	45	16	39	43	19	38
Teljes durva	44	31	25	51	22	27	46	16	38	39	28	33
Közepes												
N (NO ₃ ⁻)	45	54	1	54	40	6	24	47	28	51	21	28
N (NH4 ⁺)	34	65	1	45	50	4	18	56	26	26	37	37
Teljes Közepes	37	62	1	49	46	5	21	52	27	31	33	35
Finom												
N (NO ₃ ⁻)	24	49	27	31	49	20	21	47	32	44	20	37
N (NH4 ⁺)	39	32	29	29	56	14	26	44	31	32	37	31
Teljes Finom	36	36	28	30	54	17	24	45	31	35	33	32
Teljes aeroszol N	40	45	15	48	37	15	28	41	31	36	31	33
Teljes száraz N	39	46	15	53	25	22	30	37	33	30	35	35
Nedves –												
$N(NO_3)$	52	22	26	87	0	13	47	27	26	86	14	0
N (NH4 ⁺)	57	29	14	28	0	72	51	27	21	73	27	0
DON	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0	n.a.	32	57	11	7	93	0
Teljes nedves N	55	27	18	78	0	22	49	29	22	64	36	0
Teljes N (nedves+száraz)	47	36	17	66	12	22	40	34	26	53	35	12

A9. táblázat N-vegyületek légtömegek szerinti relatív N-hozzájárulása különböző évszakok alatt, a tengerparti állomásnál (De Haan, Belgium).

Jelölés: n.a. – nem analizált.

Paraméter	1C3	2C4	1C4	3C5	2C5	1C5	3C6	2C6	1C6	1C7	1C8	1C9
S	1,322	1,092	1,590	0,312	0,522	0,877	0,287	1,328	0,815	0,672	0,550	0,402
r ²	0,9996	0,9996	0,9991	0,9992	0,9989	0,9998	0,9988	0,9990	0,9997	0,9996	0,9992	0,9989
LOD [*] (pg adagolt)	18	17	14	42	29	10	17	10	11	6	10	11
LOQ [*] (pg adagolt)	56	53	45	133	92	33	55	31	34	17	30	35
LOD [‡] (pptv)	0,003	0,002	0,002	0,005	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
LOQ [‡] (pptv)	0,008	0,007	0,006	0,015	0,01	0,004	0,006	0,003	0,004	0,002	0,003	0,003
Szórás (%), n=5 (0,5 μg/mL)	1,9	1,9	0,9	6,2	4,3	2,3	6,0	3,1	2,7	2,0	3,5	1,9

A10. táblázat Alkil-nitrátok meghatározásához kidolgozott GC-IT-MS módszer analitikai teljesítményt jellemző adatai.

Rövidítések: *S* – kalibrációs görbe meredeksége, *r* – kalibrációs egyenes korrelációs együtthatója, LOD – kimutatási határ, LOQ – meghatározási határ (3,3LOD), n – párhuzamos meghatározások száma; ^{*} - műszeres adat; [‡] - módszerre vonatkozó adat.
Speciesz	Rotált komponens mátrix ^a											
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10		
HNO ₂	-0,154	-0,032	0,076	0,159	0,342	-0,035	0,083	0,003	0,654	0,277		
HNO ₃	0,061	0,163	0,016	0,154	-0,060	-0,089	0,538	-0,053	0,372	-0,302		
NH_3	-0,060	-0,043	-0,093	-0,048	-0,104	-0,066	0,075	0,026	0,794	-0,055		
Durva NO ₃ ⁻	0,122	-0,018	0,305	-0,146	-0,055	-0,136	0,172	0,695	-0,283	-0,157		
Durva NH_4^+	-0,005	-0,080	0,832	-0,070	-0,026	-0,019	0,265	0,187	-0,251	-0,035		
Durva SO4 ²⁻	0,373	-0,022	0,851	-0,094	0,069	0,058	-0,086	0,013	-0,090	-0,093		
Durva Cl ⁻	0,829	-0,147	0,306	-0,117	-0,177	0,151	0,125	-0,053	-0,110	-0,023		
Durva Na $^{+}$	0,649	-0,036	0,632	-0,074	-0,097	0,151	0,142	-0,061	-0,039	-0,020		
Durva K⁺	0,145	0,064	0,873	-0,079	-0,089	0,147	-0,093	-0,021	0,077	0,015		
Durva Mg ²⁺	0,853	-0,086	0,179	-0,036	-0,078	-0,007	-0,049	0,341	-0,144	0,028		
Durva Ca ²⁺	0,796	-0,023	0,063	-0,034	0,013	-0,086	-0,074	0,476	-0,088	0,078		
Közepes NO ₃ ⁻	-0,220	0,236	-0,013	0,170	0,857	-0,069	-0,031	-0,025	-0,005	-0,013		
Közepes NH_4^+	-0,312	0,166	-0,016	0,341	0,791	-0,106	0,025	0,028	0,091	0,105		
Közepes SO₄ ²⁻	0,002	0,148	-0,017	0,281	0,829	-0,097	-0,023	0,105	-0,024	-0,157		
Közepes Cl ⁻	0,676	-0,148	-0,082	-0,183	-0,092	0,159	-0,127	-0,227	0,217	-0,168		
Közepes Na ⁺	0,706	-0,052	0,204	-0,143	0,101	0,010	0,444	-0,067	-0,098	-0,091		
Közepes K⁺	0,114	0,892	0,033	-0,033	-0,035	-0,033	0,053	-0,022	0,080	-0,007		
Közepes Mg ²⁺	0,186	-0,152	-0,017	-0,206	0,812	0,009	0,006	0,073	-0,001	0,036		
Közepes Ca ²⁺	0,301	-0,029	0,039	-0,080	0,220	-0,134	0,038	0,644	0,077	0,233		
Finom NO ₃ ⁻	-0,305	0,699	-0,108	-0,053	0,143	-0,051	-0,384	-0,189	0,038	0,252		

A11. tablazat PCA eredmenyek a 2006-os teli-tavaszi mintaveteli kampanyra (tengerparti aliomas	, De Haan	, Belgium).
--	-----------	-------------

^a – rotáció konvergált 14 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a fő komponensek töltöttségét.

A11. táblázat (folytatás)										
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
Finom NH_4^+	-0,365	0,738	-0,069	-0,002	0,186	-0,102	-0,329	0,036	-0,025	0,213
Finom SO ₄ ²⁻	-0,140	0,787	-0,044	-0,064	0,183	-0,114	-0,077	0,341	-0,133	0,074
Finom Cl ⁻	0,005	0,160	0,485	-0,056	-0,101	0,100	-0,653	-0,008	0,284	-0,079
Finom Na $^+$	0,076	0,340	0,667	0,028	0,103	-0,056	-0,348	0,097	0,137	0,020
Finom K⁺	-0,103	0,805	0,320	-0,109	0,023	0,078	0,000	-0,030	0,040	-0,051
Finom Mg ²⁺	-0,061	0,133	-0,005	-0,041	0,034	-0,145	-0,592	-0,055	-0,238	-0,164
Finom Ca ²⁺	-0,063	0,108	-0,078	-0,011	-0,042	-0,037	0,026	-0,049	0,047	0,803
1C4	0,072	-0,097	0,101	-0,011	-0,152	0,914	-0,095	-0,004	-0,022	0,069
3C5	0,076	0,038	-0,094	0,199	0,045	0,651	0,138	-0,139	0,114	-0,158
2C5	-0,015	0,597	-0,057	-0,011	0,051	0,340	0,389	-0,069	-0,179	-0,220
1C5	0,035	-0,116	0,125	-0,021	-0,137	0,927	-0,081	0,012	-0,060	0,064
2C6	-0,078	-0,031	-0,075	0,934	0,093	0,085	0,062	-0,118	0,008	0,027
1C6	-0,124	-0,089	-0,076	0,940	0,149	0,074	0,039	-0,059	0,024	-0,056
1C7	-0,122	-0,097	-0,072	0,957	0,117	-0,017	0,011	-0,052	0,027	0,009
1C8	0,116	-0,135	0,089	0,100	-0,050	-0,138	0,139	-0,554	-0,271	0,200
1C9	0,030	0,374	0,137	-0,006	0,052	0,636	0,286	0,019	-0,218	-0,089
Sajátérték (teljes)	6,962	4,681	3,457	3,306	2,383	1,814	1,751	1,577	1,393	1,127
Variancia (%)	19,338	13,004	9,604	9,183	6,618	5,039	4,863	4,381	3,870	3,129
Kumulatív (%)	19,338	32,341	41,945	51,128	57,747	62,876	67,649	72,030	75,901	79,030
Fő forrás	tengeri	biomassza	másodla-	fotokémi-	fosszílis	tengeri	helyi	helyi	állat-	azonosí
	só	égetés	gos	ai (HC-	tüzelő	emisszió	tüzelés	háttér	tartás	tatlan
			aeroszol	kből)	égetés					helyi

		-		-					
Speciesz	Rotált komponens mátrix ^ª								
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
HNO ₂	0,009	-0,213	-0,154	-0,133	0,017	0,558	-0,352	0,094	-0,273
HNO ₃	0,399	0,101	-0,117	-0,217	-0,100	-0,026	-0,013	0,688	-0,023
NH ₃	0,165	-0,052	0,008	0,140	0,026	0,000	-0,047	-0,019	0,883
Durva NO ₃ ⁻	0,195	0,219	0,035	-0,045	-0,021	0,413	0,680	0,334	-0,051
Durva NH_4^+	0,034	0,099	0,821	0,060	0,189	0,272	-0,058	-0,178	0,090
Durva SO ₄ ²⁻	0,097	0,033	0,049	0,078	0,142	0,086	0,933	0,002	0,008
Durva Cl ⁻	0,107	-0,101	0,168	-0,012	-0,103	-0,213	0,838	-0,257	-0,058
Durva Na $^{+}$	0,098	-0,048	0,822	0,116	-0,082	-0,119	0,206	-0,359	0,053
Durva K⁺	0,118	-0,073	0,463	-0,007	-0,151	0,071	0,097	-0,571	0,015
Durva Mg ²⁺	0,008	0,013	0,936	0,170	-0,053	-0,159	0,083	-0,049	0,015
Durva Ca ²⁺	-0,059	-0,067	0,884	0,170	-0,023	-0,009	0,046	0,198	-0,114
Közepes NO ₃	0,051	0,259	0,111	0,175	-0,030	0,700	0,391	-0,131	-0,211
Közepes NH_4^+	-0,097	0,180	0,089	-0,109	0,505	0,575	-0,184	0,036	0,275
Közepes SO4 ²⁻	-0,073	0,290	-0,027	0,057	0,569	0,620	0,207	-0,122	0,151
Közepes Cl ⁻	-0,016	-0,075	-0,256	0,925	-0,026	-0,052	0,054	-0,101	-0,030
Közepes Na⁺	-0,015	0,024	0,324	0,844	0,024	0,065	0,124	-0,216	-0,020
Közepes K⁺	0,176	0,057	0,054	0,078	0,733	0,290	-0,143	0,306	0,088
Közepes Mg ²⁺	-0,100	-0,055	0,203	0,906	-0,032	-0,096	-0,001	0,024	0,159
Közepes Ca ²⁺	-0,091	-0,073	0,337	0,897	-0,026	0,038	-0,076	0,086	0,069
Finom NO ₃	-0,041	0,964	-0,088	-0,040	-0,040	0,075	0,033	-0,005	0,014

A12. táblázat PCA eredmények a 2006-os nyárközépi mintavételi kampányra (tengerparti állomás, De Haan, Belgium).

^a – rotáció konvergált 8 iterációs lépésben; L1, L2, stb. jelöli a fő komponensek töltöttségét.

A12. táblázat (folytatás)											
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9		
Finom NH_4^+	0,000	0,639	0,008	-0,134	0,057	0,539	-0,081	0,262	0,175		
Finom SO ₄ ²⁻	-0,016	0,572	-0,093	-0,070	0,170	0,597	0,122	-0,165	0,180		
Finom Cl ⁻	-0,030	0,942	-0,001	0,008	-0,021	-0,071	0,118	-0,002	-0,098		
Finom Na ⁺	0,002	0,980	0,028	-0,033	-0,031	0,041	0,021	-0,017	-0,047		
Finom K ⁺	-0,032	0,719	-0,051	-0,075	-0,097	0,293	-0,121	0,110	0,200		
Finom Mg ²⁺	-0,067	0,915	-0,011	-0,012	0,280	-0,061	0,054	-0,011	-0,105		
Finom Ca ²⁺	-0,120	0,902	0,098	0,006	-0,039	0,121	-0,011	0,082	-0,035		
1C4	-0,046	-0,042	-0,033	-0,048	0,956	-0,012	0,068	-0,081	-0,050		
3C5	-0,043	-0,046	-0,037	-0,045	0,969	-0,016	0,054	-0,040	-0,037		
2C5	0,876	-0,045	0,027	0,005	-0,008	-0,004	0,172	-0,140	0,133		
1C5	0,936	-0,073	-0,001	-0,065	-0,023	-0,028	0,059	0,118	-0,023		
2C6	0,994	-0,038	0,005	-0,037	0,004	-0,003	0,014	0,040	0,018		
1C6	0,991	-0,033	0,032	-0,023	0,007	0,003	0,047	0,026	0,013		
1C7	0,993	-0,024	0,020	-0,019	0,015	0,017	0,023	0,015	0,015		
1C8	0,880	-0,096	-0,022	-0,094	-0,056	-0,021	0,028	0,275	0,035		
1C9	0,973	0,005	0,040	0,008	0,028	0,029	0,019	-0,098	0,029		
Sajátérték (teljes)	7,220	6,623	4,998	3,496	2,547	2,307	1,718	1,306	1,044		
Variancia (%)	20,057	18,396	13,884	9,711	7,075	6,409	4,772	3,627	2,900		
Kumulatív (%)	20,057	38,453	52,337	62,048	69,122	75,532	80,304	83,931	86,831		
Fő forrás	fotoké-	fosszílis	újraszusz-	tengeri	biomassza	másodla-	regionális	azonosí-	állattartás		
	miai,	tüzelő	pendált	só	égetés	gos	/parti	tatlan			
	HC-kből	égetés	por			aeroszol	háttér	helyi			

dc_1360_16

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönetemet szeretném kifejezni általános iskolai tanítóimnak, középiskolai és egyetemi tanáraimnak, hogy tanulmányaim során érdekes előadásaikkal, valamint demonstrációs kísérleteiken keresztül megszerettették a természettudományokat! Hálásan köszönöm kutatóintézeti vezetőimnek, témavezetőimnek, kollégáimnak és diákjaimnak az elmúlt több mint két évtizedben nyújtott segítségét és támogatását, mind a hazai, mind a külföldi kutatóhelyeken és közreműködő intézetekben!

Megkülönböztetett köszönet illeti meg René Van Grieken professzort az Antwerpeni Egyetem Kémiai Tanszékéről, aki az elmúlt 15 évben nyomon követte tudományos pályafutásom alakulását, ahhoz ösztöndíjat, szakmai és emberi segítséget nyújtott! Támogatása nélkül sokkal nehezebben jutottam volna idáig.

Megköszönöm szüleim és testvérem soha el nem fogyó biztatását és támogatását, a kutatói életforma sajátságait elviselő türelmüket! Köszönöm szépen barátaimnak és sporttársaimnak az együtt töltött szép órákat és napokat, amelyek átsegítettek életem kihívásokkal telibb időszakain! Végül, – de nem utolsó sorban, – megköszönöm feleségem, Judit szeretetét és gondoskodó támogatását!