

Kőfelületekre ülepedő por elemi összetételének vizsgálata

Elemental composition analysis of settling dust from stone surfaces

Török Ákos

BME, Építőanyagok és Mérnökgeológiai Tanszék, torokakos@mail.bme.hu

Balla Márta

BME, Nukleáris Technikai Intézet, Nukleáris Technika Tanszék, balla@reak.bme.hu

ÖSSZEFOGLALÁS: Budapest belvárosában az Astoria mellet található épületről (ELTE épület-tömbje) származó ülepedő por és a mészkő épületen kialakult fekete mállási kéreg elemi összetételét mutatja be a cikk. A mintaelemzéshez neutron aktivációs módszert alkalmaztunk. A por mintákban az alapkőzethez képest magasabb bróm, arzén, antimon és cink koncentrációt lehetett mérni. Az ilyen elemek dúsulását a gépjárműforgalomnak tulajdonítjuk. Ezen belül a bróm az 1999 előtt még rendszeresen használt ólmozott benzín terhére írható, míg az antimon a fékbetétek kopásával került a porba. A cink származására pedig a legvalószínűbb forrás a gépjárművek gumi abroncsa, amely néhány százalékban tartalmazza ezt az elemet. Az elvégzett mérésekkel igazolható, hogy az épületek felületére kiülepedő por keletkezésében a közlekedésnek komoly szerepe van.

Kulcsszavak: ülepedő por, bróm, antimon, cink, mészkő, mállási kéreg

ABSTRACT: Settling dust, weathering crust and limestone samples were collected from a limestone building at the city centre of Budapest (Astoria). The samples were analysed by neutron activation analysis to obtain information on the elemental composition. Relative to limestone and weathering crust samples the dust samples are enriched in bromine, arsenic, antimony, and zinc. Such elements are most probably derived from different pollution sources of transportation. The bromine is very likely originated from the unleaded fuel that was used before 1999. The antimony is related to the abrasion of breaks, while zinc is a known element in vehicle tyres. The analyses have demonstrated that traffic-related sources contribute to the formation of dust settling on buildings.

keywords: settling dust, bromine, antimony, zinc, limestone, weathering crust

1 BEVEZETÉS

A légkörben található szilárd részecskék közül megkülönböztetünk elsődleges, a légkörbe kívülről bejutó részecskéket (pl. vulkáni hamu), és másodlagos, magában a légkörben keletkező részecskéket (Watt és Hamilton 2003). Igaz ugyan hogy a légkörben található részecskék túlnyomó többsége természetes eredetű, de az ember tevékenységével jelentősen hozzájárulhat, főképp városi területeken, a légköri részecskék keletkezéséhez (Jacobson 2002). Így a fosszilis tüzelőanyagok égetésével, de a gépjárművek fékbetéteinek és gumi abroncsainak kopásával is. A részecskék mérete változó és részben összefügg keletkezésükkel. A modern légkör fizikában megkülönböztetünk finom ($2,5\ \mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű), $\text{PM}_{2,5}$ és durva részecskéket, amelyek átmérője ezt meghaladja (pl. PM_{10} az $10\ \mu\text{m}$ -es részecske méretre utal). A részecskék átmérője alapvetően meghatározza a részecskék viselkedését és leülepedésének módját. Összefoglalóan részecskék vagy száraz ülepedéssel vagy nedves ülepedéssel (Bozó et al. 2006) kerülhetnek ki a levegőből. A két ülepedési módzat során nem csak a szilárd részecskék, hanem más alkotók, pl. kén-dioxid, nitrogén-oxidok is közfelületre kerülhetnek.

Budapesten, más nagyvároshoz hasonlóan a gépjármű forgalom növekedésével a szálló por koncentrációja megnövekedett (Salma és Maenhaut 2006). A légkörbe jutó szálló por mintegy 70%-ért a gépjármű forgalom a felelős a fővárosban. A por egészségügyi hatásai mellett -többek között a finom frakció tüdőbe kerülése (Vincent 1990)- az ülepedő por az épületekre és azok kőanyagára is hatással van. Kimutatták, hogy a por a benne található elemekkel, alkotókkal katalitikus hatással van a kőzet-mállásra és hozzájárul a fekete gipszes mállási kéreg képződéséhez (Amoroso és Fassina 1983).

A jelen cikk célja, annak meghatározása, hogy egy budapesti épület kőfelületein milyen az ülepedő por elemi összetétele. Ennek azért van jelentősége, mert a por nem csak elfeketi az épületek felületét

(Bonazza et al. 2005), hanem katalitikus hatásával (Sabbioni 1995, McAlister et al. 2006, 2008) hozzájárul a mészkő felületeken megjelenő másodlagos gipszes kéreg kialakulásához. A por elemi összetételének megismerése arról is információt ad, hogy milyen forrásokból származhat az épület felületekre leülepedő por.

2 VIZSGÁLATI HELYSZÍN ÉS MINTÁK

A minták Budapest belvárosából, az ELTE Múzeum körüli épületéről származnak. A mintavételezésre még 2008-ban az épület felújításakor volt lehetőségünk. Ekkor mind a járda szint, mind az állványok révén a homlokzat magasabb szintje hozzáférhető volt (1. ábra). Az épület főbejáratánál forrásvízi mészkőből készített oszlopsor húzódik. Az oszlopokon fekete mállási kéreg alakult ki (2. ábra). A mállási kéreg eltávolítása után a világos forrásvízi mészkő látható. Az oszlopok között és a védett helyeken több évtizedes ülepedő port lehetett megfigyelni (3. ábra). A homlokzat utca szint feletti magasabb részein, többek között az első emeleti ballusztereken és azok mögött a védett részeken a finom ülepedő por több milliméter vastag réteget képezett (4. ábra).

Az épületen a természetes kőanyagok közül nem csak a forrásvízi mészkövet, hanem a durva mészkövet is alkalmazták, utóbbit az épület párkányainál láthatjuk. A mintázás során törekedtünk arra, a kőfelületre ülepedő por mellett az épület anyagát alkotó mészkövet és a mészkő felületen a légszennyezés hatására kialakuló fekete mállási kérgeket (5. ábra) is vizsgáljuk. Ezen felül próbáltunk az épület előtti járda szinthez közeli és az épület magasabb részeiről származó mintákat is gyűjteni (1. táblázat).



1. ábra. Az épület felállványozott főbejárata a forrásvízi mészkő oszlopsorral (Main facade of the building with travertine columns)



2. ábra. Fekete mállási kéreggel bevont forrásvízi mészkő oszlop (Black crust covered travertine column)



3. ábra. Vastag ülepedő por a főbejárat oszlopok között (Thick settling dust layer in between the columns)



4. ábra. Ülepedő porral bevont baluszterek az épület 1. emeleti homlokzatánál (Dust covered balusters on 1st floor of the facade)



5. ábra. Fekete mállási kéreggel borított durva mészkő főpárkány elem és a kéreg leválása után feltároló világos alapkőzet (Black weathering crust covered coarse limestone and the exposed light coloured host rock after crust removal at the main course of the building)

1. táblázat. Vizsgált minták jele és főbb jellemzőik (Studied samples and their main characteristics)

Minta jele	Megnevezése	Elhelyezkedése az épületen	Ábra száma
ELTE 2/A	alapkőzet (mészkő)	utca szint	1. ábra
ELTE 2/B	fekete mállási kéreg	utca szint	1. ábra
ELTE 4	üledő por	utca szint	1. ábra
ELTE 6.	üledő por	utca szint felett 60 cm-rel	3. ábra
ELTE 7	üledő por	1. emelet, balluszter	4. ábra
ELTE 12.	fekete mállási kéreg	2. emelet, főpárkány	5. ábra

3 MÓDSZEREK

A kőzet- és pormintákat roncsolásmentes neutronaktivációs analízissel vizsgáltuk (INAA). Az alkalmazott elemzési eljárás a neutronoknak az anyaggal való kölcsönhatásán alapul. A neutronok a mintát alkotó elemek atommagjaiban elnyelődnek, ezáltal a mag gerjesztett állapotba kerül. A gerjesztett magok radioaktív bomlását gamma-sugárzás kíséri, melynek energiaspektruma és a bomlás felezési ideje jellemző az adott izotóp minőségére, intenzitása alapján pedig mennyiségi meghatározás végezhető.

A módszerrel az egyes elemek eltérő érzékenységgel határozhatók meg. A természetes anyagok többségét felépítő könnyű elemek (C, H, N, O) nagy része nem detektálható, zavaró magreakciók létrejötte miatt pedig pl. Si, Al és P egymás mellett nem határozható meg. Kiváló érzékenység érhető el azonban számos járulékos és nyomelem esetében, például az Au, Hf, Ta, Th, U, vagy a ritkaföldfémek szimultán szelektív meghatározásánál.

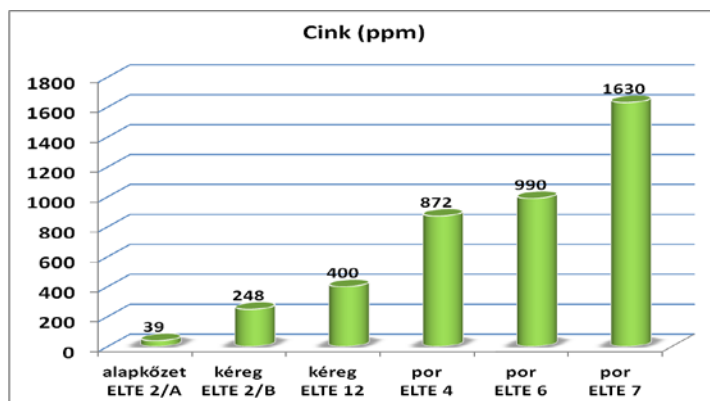
A mintaelőkészítés az előzetesen már porított minták polietilén besugárzótokba való bemérését jelentette. A besugárzás a BME NTI Oktatóreaktorában történt, 100 kW-os teljesítményen, nyolc órás besugárzási idővel (max. termikus fluxus $2,4 \cdot 10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$). A besugárzást követően egy hét, illetve egy hónapos hűtési idő után végeztük el a gamma-spektrometriás méréseket.

A mérések standardizálása komparátor módszerrel történt, azaz egyetlen elemet használtunk univerzális standardként. Komparátorként aranyat (0,1% Au-Al), a termikus/epitermikus fluxus monitorozására cirkónium fóliát használtunk. Minőségbiztosítási célból a mintákkal együtt egy tanúsított anyagmintát (NBS SRM 1633a Coal Fly Ash) is megelemeztünk. A referencia minta elemzési eredményeinek a bizonylati értéktől való eltérése elhanyagolható volt, így a mintákra kapott koncentrációadatok pontossága bizonyítható.

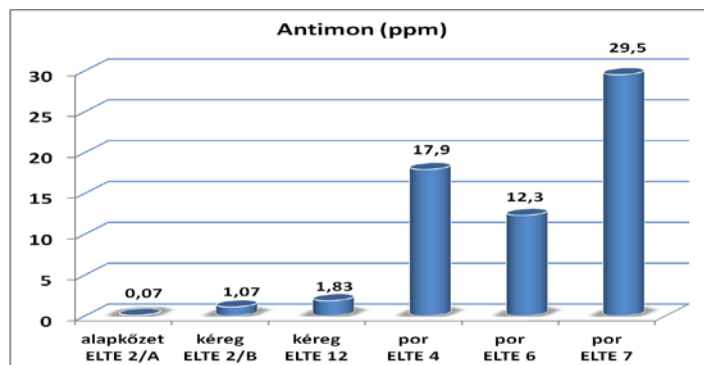
4 EREDMÉNYEK

A neutron aktivációs módszerrel kimutatott elemek koncentrációját mintánként a 2. táblázat mutatja. A megadott mérési bizonytalanság értékek a mérési folyamat különböző fázisainak eredő bizonytalanságát jelentik, de nem tartalmazzák a mintavétel bizonytalanságát.

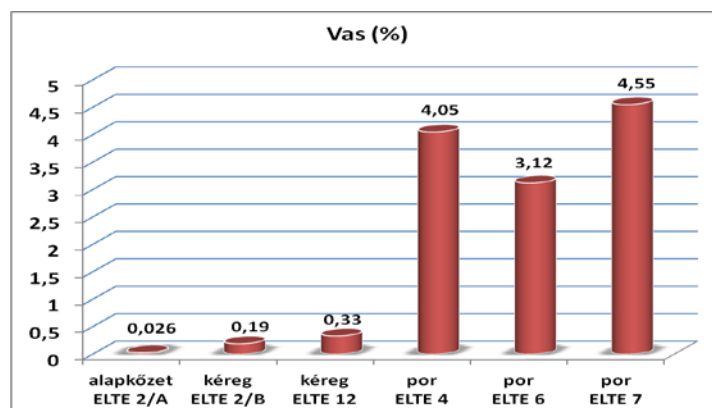
Az arzén koncentrációja több mint százszoros eltérést mutatott (0,2 ppm – 25 ppm) az alapkőzet és a por mintákban. Az antimon is követi az arzént a trendekben (6. ábra). Különbséget mutatott a bróm koncentrációja is, az alapkőzethez képest a porokban több mint húszszoros dúsulást lehetett mérni. Cink az alapkőzetben csak néhány tíz ppm-ben fordult elő, míg a mállási kéregben ennek többszörösét lehetett mérni, a kőfelületekről gyűjtött ülepedő porokban pedig még nagyobb dúsulást mutatott (7. ábra). A vas az alapkőzethez képest a mállási kéregben és a porokban sokkal nagyobb arányban jelenik meg (8. ábra). Megfigyelhető, hogy a kőfelületről származó porokban a tórium és az urán is jelentős felhalmozódást mutat, de még a mállási kéregben is kimutatható. A vizsgált alapkőzetben ezeket az elemeket nem tudtuk kimutatni.



6. ábra. Cink koncentrációja a mintákban (Zinc content of samples)



7. ábra. Antimon koncentrációja a mintákban (Antimony content of samples)



8. ábra. Vas koncentrációja a mintákban (Iron content of samples)

2. táblázat. Minták elemi összetétele ($\mu\text{g/g}$ -ban kivétel Ca, Fe, K, Na, ami %-ban) (Elemental composition of samples in $\mu\text{g/g}$, except when indicated)

Minta Elem	ELTE 2/A	ELTE 2/B	ELTE 4	ELTE 6	ELTE 7	ELTE 12
As	0,24+-0,01	6,8+-0,2	20,3+-0,7	19,5+-0,5	24,1+-0,9	20,9+-0,7
Ba		47+-10	640+-40	570+-40	848+-50	125+-12
Br	0,74+-0,03	3,66+-0,14	20,8+-0,7	16,6+-0,5	28,5+-1,1	2,27+-0,10
Ca%	40,7+-2,1	34,5+-1,8	9,31+-0,66	16,72+-0,86	8,72+-0,48	36,1+-1,9
Ce	0,52+-0,07	4,99+-0,19	42,9+-1,6	29,3+-1,1	42,2+-1,6	5,2+-0,5
Co		0,51+-0,03	8,52+-0,37	6,75+-0,25	10,2+-0,3	0,81+-0,07
Cr	0,7+-0,1	5,68+-0,30	89,5+-3,3	62,1+-2,3	106+-4	7,7+-0,1
Cs	0,3+-0,04	1,67+-0,06	1,97+-0,15	1,82+-0,12	2,61+-0,18	0,78+-0,07
Eu		0,10+-0,01	0,59+-0,05	0,48+-0,04	0,68+-0,05	
Fe%	0,026+-0,01	0,19+-0,01	4,05+-0,1	3,12+-0,10	4,55+-0,15	0,33+-0,01
Hf		0,27+-0,02	4,60+-0,20	2,88+-0,15	4,90+-0,18	0,32+-0,04
K%		0,18+-0,02	0,88+-0,08	0,55+-0,06	0,85+-0,11	
La	0,31+-0,02	2,61+-0,09	20,2+-0,6	14,5+-0,4	20,6+-0,6	2,64+-0,09
Lu		0,04+-0,01	0,18+-0,01	0,16+-0,01	0,2+-0,01	
Na%	0,0305+-0,01	0,206+-0,01	1,40+-0,05	0,66+-0,02	1,18+-0,04	0,064+-0,01
Rb		7,1+-0,6	41,2+-5,5	33,2+-4,5	46,1+-5,8	
Sb	0,07+-0,01	1,07+-0,03	17,9+-0,5	12,3+-0,3	29,5+-0,8	1,83+-0,06
Sc	0,23+-0,01	0,80+-0,02	5,70+-0,15	4,23+-0,11	6,10+-0,15	0,74+-0,02
Sm		0,49+-0,02	3,38+-0,11	2,6+-0,08	3,69+-0,12	0,74+-0,03
Th	0,07+-0,01	0,67+-0,03	4,88+-0,21	3,69+-0,16	5,62+-0,20	0,84+-0,06
U		0,30+-0,03	3,19+-0,15	2,30+-0,12	3,42+-0,16	4,34+-0,18
Yb	0,15+-0,01	0,28+-0,09	1,52+-0,06	1,16+-0,06	1,60+-0,06	0,25+-0,02
Zn	39,0+-2,0	248+-12	872+-42	990+-50	1630+-80	400+-20
W		0,6+-0,1	4,0+-0,5		7,6+-0,6	

5 EREDMÉNYEK ÉRTÉKELESE

A vizsgált alapkőzet minta (ELTE 2/A) mészkő gyakorlatilag tiszta CaCO_3 -ból áll, minimális nyom-elem tartalommal. Ezzel szemben az ELTE 2/B és az ELTE 12. számú fekete mállási kéregekben a kőzet átalakulási folyamata az elemi összetétel alapján követhető. A nyomelemek minőségi és mennyiségi változása valószínűleg mállási folyamatokból ered, amelyek fontos eleme a kőfelületre ülepedő por.

Korábbi nemzetközi mérések kimutatták (Grobéty et al. 2010), hogy a városi környezetben, az utak mentén a porszemcséken belül a $2,5 \mu\text{m}$ alatti tartományt az égés során keletkező szemcsék, míg a $2,5 \mu\text{m}$ feletti tartományt a gumik és a fékbetétek és a járófelület kopásából származó anyagok adják, valamint a por felkeveredéséből származik. A városi környezetben a $2,5 \mu\text{m}$ alatti részecskéken ($\text{PM}_{2,5}$) belül a korom szemcsék aránya 25-50% körüli. Ezeket a számadatokat budapesti mérésekkel is igazolták (Salma et al. 2001). A korom szennyeződés jelentősége abban áll, hogy ezek a részecskék okozzák egyrészt a kőfelületek elfeketedését, másrészt a gipsz mállási kéreg képződés során katalitikus szere-

pet játszanak (Camuffo et al. 1984, Rodríguez-Navarro és Sebastian 1996, Maravelaki-Kalaitzaki és Biscontin 1999, Böke et al. 1999 és 2002, Maravelaki-Kalaitzaki 2005).

Szembetűnő azonban a Br, As, Sb és a Zn magas koncentrációja. Zih-Perényi et al. 2010 méréseiből is ismert, hogy ezek az elemek egyértelműen a gépjárműforgalom révén kerülnek a levegőbe és így a kiülepedett porba. A bróm valószínűleg még mindig az 1999 előtt használt ólmozott benzin terhére írható, az antimon pedig bizonyítottan a fékbetétek kopásával jut a környezetbe. A cink-koncentráció jelentős növekedését az autógumik kopásából keletkező szennyezés okozza. Ezt összevetve a korábban ismertetekkel, a por durvább frakciójában dúsuló elemeknek tekinthető az antimon és a cink.

A vas dúsulása a por mintákban részben magyarázható a vas-dús pernye szemcsék megjelenésével, de ugyanúgy származhat a síneken közlekedő járművek (itt villamosok) fékezése során keletkező apró szemcsékből is, mint ahogy azt a korábbi mérések a metró kocsik esetében kimutatták (Salma et al. 2009). Fontos kiemelni, hogy a vas mellett az átmeneti fémek jelentős dúsulása is kimutatható a megmintázott porokban. Ez a magas fém koncentráció és ezen belül is a vízzoldható fémek (McAlister et al. 2006, 2008) katalitikus hatásukkal jelentősen hozzájárulnak a mészkő felületeken kialakuló gipsz-dús mállási kéreg kialakulásához.

A pormintákban szintén megfigyelhetők a közettörmelékek alkotórészeiből származó elemek (Ca, Ba, Cs, K). Ezeken felül jelentősen nagyobb a porminták Th, U, és lantanida tartalma, mint a mállási kéreg mintáké, amely arra utal, hogy ezek az elemek nem épültek be teljes egészében a mállási kéregbe.

6 KÖVETKEZTETÉSEK

A mérések alapján megállapítható, hogy a közethez képest a mállási kéregben nagyobb koncentrációban jelennek meg a fémek és a nyomelemek.

A mállási kéreghez képest a kőzet felületre ülepedett porban a legtöbb mért elem koncentrációja nagyobb, így jelentős bróm, arzén, antimon és cink koncentrációt lehetett mérni.

A legtöbb fent leírt elem dúsulása a porban visszavezethető a gépjármű forgalomra. Az antimon a fékbetétek kopásából, míg a cink a gépjárművek gumi abroncsából származik. Az arzén, az antimonnal társultan jelenik meg.

Az ülepedő porok magas vas és átmeneti fém tartalma katalitikus hatást gyakorol a gipsz képződésre és a szerves szénnel együtt hozzájárul a belvárosi szennyezett területeken található mészkő épületek fekete mállási kérgének kialakulásához.

Az urán és tórium is jelentős, több $\mu\text{g/g}$ -nyi koncentrációban kimutatható a vizsgált porokban, de ezek forrása még nem ismert.

7 IRODALOMJEGYZÉK

- Amoroso, G.G., Fassina, V. 1983. *Stone Decay and Conservation*. Elsevier, Amsterdam, 453p.
- Bonazza, A., Sabbioni, C., Ghedini, N. 2005. Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage. *Atmospheric Environment*, 39, 2607–2618.
- Bozó L., Mészáros E., Molnár Á. 2006. *Levegőkörnyezet*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 251p.
- Böke, H., Göktürk, E.H., Caner-Saltik, E.N., Demirci, S. 1999. Effect of airborne particle on SO_2 -calcite reaction. *Applied Surface Science*, 140, 70-82.
- Camuffo, D., Del Monte, M., Ongaro, A. 1984. The pH of the atmospheric precipitation in Venice, related to both the dynamics of precipitation events and the weathering of monuments. *The Science of the Total Environment*, 40, 125-139.
- Grobéty, B., Gieré, R., Dietze, V., Stille, P. 2010. Airborne Particles in the Urban Environment. *Elements*, 6, 229-234.
- Jacobson, M.Z. 2002. *Atmospheric Pollution, History, Science and Regulation*. Cambridge University Press, Cambridge, 399p.
- Zih-Perényi K., Neuróhr K., Nagy G., Balla, M., Lásztity, A. 2010. Selective extraction on traffic—related antimony compounds for speciation analysis by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 65, 9-10, 847-851.
- Maravelaki-Kalaitzaki, P. 2005. Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin. *Analytica Chimica Acta*, 532, 187-198.

- Maravelaki-Kalaitzaki, P., Biscontin, G. 1999. Origin, characteristics and morphology of weathering crusts on Istria stone in Venice. *Atmospheric Environment*, 33, 1699-1709.
- McAlister, J.J., Smith, B.J., Török Á. 2006. Element partitioning and potential mobility within surface dusts on buildings in a polluted urban environment, Budapest. *Atmospheric Environment*, 40, 6780-6790.
- McAlister, J.J., Smith, B.J., Török Á. 2008. Transition metals and water-soluble ions in deposits on a building and their potential catalysis of stone decay. *Atmospheric Environment*, 42, 7657–7668.
- Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E. 1996. Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *The Science of the Total Environment*, 187, 79-91.
- Sabbioni, C. 1995. Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers. *The Science of the Total Environment*, 167, 49-55.
- Salma, I., Maenhaut W. 2006. Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city, *Environmental Pollution* 143, 479-488.
- Salma, I., Maenhaut, W. Zemplén-Papp, É ., Zárny, Gy., 2001. Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species. *Atmospheric Environment* 35, 4367–4378.
- Salma, I, Pósfai, M., Kovács, K., Kuzman, E, Homonnay Z., Posta, J. 2009. Properties and sources of individual particles and some chemical species in the aerosol of a metropolitan underground railway station. *Atmospheric Environment* 43, 3460–3466.
- Vincent, J. H. 1990. The fate of inhaled aerosols: a review of observed trends and some generalizations. *Annals of Occupational Hygiene*, 34, 623–637.
- Watt, J., Hamilton, R. 2003. The Soiling of Buildings by Air Pollution. In: Brimblecombe P. (ed) *The Effects of Air Pollution on the Built Environment*. Air Pollution Reviews 2, Imperial College Press, London, 289-334.