

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

**Légköri aeroszol elemösszetételének vizsgálata és
egészségkárosító hatásának modellezése a továbbfejlesztett
Sztochasztikus Tüdőmodellel**

**Investigation on the elemental composition of the atmospheric
aerosol and modeling its health effect with the developed
Stochastic Lung Model**

Dobos Erik

Témavezető/Supervisor: Dr. Borbélyné Dr. Kiss Ildikó



DEBRECENI EGYETEM
Fizikai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2011

A földi atmoszférában jelenlévő légköri aeroszol részecskék fontos szerepet játszanak a légkörfizikai és légkörkémiaili folyamatokban, befolyásolják a földi klíma alakulását, hatással vannak az ember és más élőlények egészségére. Ahhoz, hogy ezeket a folyamatokat, hatásokat jobban megismerjük, a légköri aeroszorról is egyre többet kell tudnunk. A tömegméréseken túl a részecskék méretének, elemi összetételének, és azok koncentrációjának pontos ismerete is szükséges ahhoz, hogy a légkörben vagy az emberi légzőszervrendszerben való viselkedésüket, hatásukat leírassuk.

Dolgozatom első részében a légköri aeroszol és az alkalmazott mintavételi módszerek irodalmi áttekintését követően megvizsgáltam és értelmeztem a gyűjtött aeroszoliminták időbeli koncentrációváltozásait valamint összevettem más európai eredményekkel. Ezt követően az NKFP program mintavételi kampányának keretében több helyszínen azonos időben gyűjtött aeroszoliminták analizésének eredményeit és a kapott adatok feldolgozását ismertettem.

Második részében a dolgozatomnak először bemutattam az emberi légzőszervrendszer, majd a Sztochasztikus Tüdőmodell felépítését és működését. Ezt követően a program asztmára történt továbbfejlesztését foglaltam össze és alkalmaztam a méret szerint szeparált aeroszol minták analizésével kapott adatokra.

Eredmények

1. 1996-2004 között a kétfokozatú „Genti-típusú” mintavevővel rendszeresen gyűjtött minták időbeli változásait vizsgáltam.
 - Megállapítottam, hogy a PM_{2.5} és BC esetén telenként volt a maximum és nyaranként a minimum a havi átlagkoncentrációkban, míg PM_{2.5-10} esetén nyaranta volt a maximum.
 - Megállapítottam, hogy a természetes eredetű Ca, Fe, Mn, Si és Ti elemek esetén nyárra kaptam a maximumot és télen a minimumot mind a finom, mind a durva frakcióban, valamint a kálium durva frakciójában.
 - Megállapítottam, hogy az antropogén eredetű S, Pb, Zn, Cu elemek esetén a finom és durva módusban valamint a kálium finom frakciójában nyaranként volt a minimum, telenként pedig a maximum.

- Teljes időszakot vizsgálva a teljes finom frakció, valamint a finom frakció több alkotóelemének a koncentrációja is csökkent, ugyanakkor a teljes durva frakció, valamint a durva frakcióban lévő talajeredetű elemek koncentrációjában növekedést állapítottam meg, amit a számolt korrelációs faktorok is alátámasztottak. Ezzel kimutattam a már egyszer kiüledett pornak az utóbbi évtizedben jelentősen megnőtt gépkocsiforgalom általi fokozott reszuszpenzióját (újrafelverődését).
2. A 2000. június és 2001. december között Debrecenben történt rendszeres mintagyűjtés adatait beillesztettem egy 21, elsősorban nyugat-európai várost magába foglaló összehasonlító tanulmányba [Göt05].
- Összehasonlítottam a Si, S, PM2.5 és black carbon átlagértékeket az összes helyszínen és megállapítottam, hogy a debreceni értékek az átlag alattiak, kivéve a black carbon, ami egy kissé átlag feletti.
 - Megállapítottam a PM2.5 téli és nyári átlagértékeit és a tél/nyár arányokat minden helyszínen: Debrecen az átlag körüli értékeket veszi fel.
 - Elemeztem a klór téli és nyári változásait, valamint a mért koncentrációk óceántól mért távolságfüggését, és megállapítottam, hogy Debrecenben mind a nyári, mind a téli értékek a legkisebbek közzé tartoznak köszönhetően elsősorban a tengertől mért nagy távolságnak.
 - Meghatároztam a Si/Al koncentrációarányokat és a világszerte való eltéréseiket és megállapítottam, hogy Debrecen jóval az átlag alatti értékkel rendelkezik.
3. Az NKFP projekt keretében 2003. július 21. és 2003. augusztus 3. között kampányszerűen három helyszínen (Debrecen, Budapest és K-pusztán) egyidejűleg gyűjtöttünk aeroszol mintákat kétfokozatú „Genti” típusú mintavevővel.
- Megállapítottam, hogy a talaj eredetű elemeknek, mint a szilícium, kalcium, titán és vas, a durva és finom módszerrel egyaránt Budapesten voltak a legnagyobbak a koncentrációik. Debrecenben és K-pusztán mért értékek

ennél jóval kisebbek voltak, ahol a debreceniek csak kismértékben haladták meg a K-pusztaiakat.

- Megállapítottam, hogy az antropogén eredetű elemeknél, mint a kén, kálium, réz, cink és ólom, a durva módusban szintén a budapesti koncentrációk voltak a legmagasabbak, míg a debreceni és K-pusztai közel azonosak. A finom frakcióban a réz, cink és ólom esetén Budapesten mértem a legmagasabb koncentrációkat, és Debrecenben a legalacsonyabbakat, míg a kén és kálium esetében K-pusztán voltak a legmagasabbak az átlagkoncentrációk és Debrecenben a legalacsonyabbak.
 - Klór esetében a durva frakcióban Budapesten volt a legmagasabb koncentráció, míg Debrecenben a legalacsonyabb.
4. NKFP projekt keretében 2003. július 21. és 2003. augusztus 3. között kampányszerűen két helyszínen (Budapest és K-pusztai) egyidejűleg gyűjtöttünk aeroszol mintákat hétfokozatú kaszkád impaktor segítségével.
- Megállapítottam, hogy a kalcium, titán és vas, mint talajeredetű elemek, a legtöbb esetben nagyobb koncentrációval rendelkeztek Budapesten, mint K-pusztán, amit azzal magyarázok, hogy ezen elemeket tartalmazó aeroszol részecskék nem tudnak kiüledni a városokban szinte állandó és rendkívül nagy gépkocsiforgalomnak köszönhetően.
 - A szilícium különös viselkedését az időjárási körülményekkel sikerült megmagyaráznom. Július 21-28. között meleg és száraz idő volt K-pusztán, míg július 29-től egy nedvesebb időszak kezdődött többszöri nagy mennyiségű csapadékkal kísért zivatarokkal. A 0,25-0,5 μm és 16 μm -nél nagyobb mérettartományba eső aeroszol részecskék koncentrációja a második időszakban sokkal kevesebb volt K-pusztán, mint az elsőben, mert kimosta őket az eső. A többi mérettartományban is jóval nagyobb volt a koncentráció a fővárosban, mint K-pusztán július 29-től.
 - Megállapítottam, hogy a klór, cink és ólom, mint mesterséges (antropogén) eredetű elemek a legtöbb esetben

- nagyobb koncentrációval voltak jelen Budapesten, mint K-pusztán.
- Megállapítottam, hogy a kénre, mint antropogén elemre, több mérettartományban is nagyobb koncentrációkat kaptam K-pusztán, mint Budapesten. Ezt azzal magyarázom, hogy különösen a finom részecskék kéntartalmú másodlagos aeroszolként igen nagy utat tudnak bejárni, mielőtt kiülepednének, vagy megkötődnének, továbbá képződésük kén-dioxidból is elég hosszú időt, akár több napot is igénybe vehet.
5. A Sztochasztikus Tüdőmodellben három Asztma Modellt fejlesztettem ki felhasználva egy ún. Bronchialis Asztma Faktor (BAF) nevű változót, amely meghatározza, hogy milyen mértékű a légutak összeszűkülése az egészségeshez képest a tracheo-bronchiális tartományban:
- Asztma Modell I: egy BAF értéket kell megadni, amely érvényes lesz a tracheo-bronchiális tartomány összes légútjára.
 - Asztma Modell II: minden egyes tracheo-bronchiális generációra meg kell adni egy-egy BAF-ot, ami 21 független adatot jelent.
 - Asztma Modell III: a BAF értékének egy tartományát kell megadni generációnként, amelyből a program véletlenszerűen sorsol egy értéket megadott korrelációs faktor figyelembevételével.
6. Asztma Modellekkel kapcsolatban az alábbiakat állapítottam meg:
- Összehasonlítottam a három Asztma Modellt egymással, amely során nem találtam számottevő különbséget köztük, kivéve a legsúlyosabb (IV. osztályba esők) asztmások esetén.
 - Vizsgáltam a nők és férfiak közötti eltéréseket a kiülepedési valószínűségekben, amelynek során megállapítottam, hogy az egészséges és az I-II. osztály esetében tapasztaltam a legnagyobb, míg a III. súlyossági osztály esetén a legkisebb eltérést.

- Vizsgáltam az egyes generációkon történő kiülepedési valószínűségeket különböző részecskeméreteknél, és megállapítottam, hogy a legtöbb esetben a tracheo-bronchiális tartományban a 12., míg az acináris tartományban a 21. generációnál volt a maximuma.
7. Csoportosítottam a vizsgált elemeket a kaszkád impaktor által gyűjtött egyes mérettartományokra (fokozatokra) vonatkozó százalékos hányadok alapján és összehasonlítottam az egyes csoportba tartozókat a tracheo-bronchiális és az acináris tartományban történt Sztochasztikus Tüdőmodell számolásokkal. Megállapítottam, hogy a vas, szilícium és kalcium, mint természetes eredetű elemek legnagyobb hányada a 2-8 μm tartományba esik, ahol a legnagyobb a kiülepedés valószínűsége a tracheo-bronchiális tartományban, különösen asztmás betegeknél nagyon jó az egyezés. Az antropogén eredetű kén és ólom legnagyobb hányada a 0,25-2 μm -es mérettartományba esik, amelyek az acináris tartományban ülepednek ki a legnagyobb valószínűséggel.

English summary of the thesis

Atmospheric aerosol particles play an important role in the physics and chemistry of the atmosphere; influence the climate of Earth and health of people and other creatures. In order to understand these processes and effects detailed characterization of the atmospheric aerosol is needed. Besides measuring the concentration, the knowledge of size distribution and elemental composition is needed to explain the behavior and effects of aerosol particles in the atmosphere or in the human respiratory system.

In the first part of my study, after the literary review of atmospheric aerosol and applied sampling methods, I investigate and explain the variation of urban aerosol particles collected in Debrecen and compare our results with 21 other European cities. Then I review the results of the analysis of aerosol samples which collected in the frame of two NRDP projects in several sites simultaneously.

In the second part of my work I give a description about the human respiratory system and the Stochastic Lung Model. Finally I summarize the development of the program code for asthma and

apply the Stochastic Lung Model using the elemental size distribution data as input parameters.

Results

1. I investigated the long term and seasonal variation of fine and coarse Debrecen urban aerosol from 1996 to 2004.
 - From the monthly average concentrations I found that the PM_{2.5} and black carbon concentrations has maximum in summers and minimum in winters.
 - I found that the average concentrations of soil origin elements, as calcium, iron, manganese, silicon and titanium, had maximum in summers and minimum in winters in both fractions and in the coarse fraction of potassium.
 - I have found that the anthropogenic elements, as sulphur, lead, zinc and copper in both size fractions and potassium in the fine fractions showed minimum in summers and maximum in winters.
 - Decreasing tendency was observed for the investigated period in the case of the concentration of the fine aerosol and most of the fine fraction elemental components. The concentration of coarse aerosol and of the soil origin elements increased which was confirmed by correlation factor calculations. Through this the effect of the increased contribution of resuspended dust due to the increased traffic of motor vehicles of the last years in Debrecen could be detected.
2. The results obtained for Debrecen aerosol between June of 2000 and December of 2001 in Debrecen was fit into a study which covered 21 European towns.
 - I compared the average values of silicon, sulphur, PM_{2.5} and black carbon of each sites and I found that the values in Debrecen were less than the average except the black carbon which was a little bit over average.
 - The winter and summer ratio of PM_{2.5} at each site was determined, and I found that Debrecen had about average value.
 - I analyzed the summer and winter variation of chlorine and the dependence of the measured concentrations on the

- distance from the ocean. I found that the summer and winter values were one of the smallest in Debrecen due to the large distance from the ocean.
- The Si/Al ratios and the difference from the world average value were determined. I found that its value in Debrecen was a bit under average.
3. Coarse and fine aerosol samples were collected in the frame of an NRDP project from 21 July to 3 August 2003 in three places simultaneously (Debrecen, Budapest and K-pusztá) with two-stage Gent-type samplers.
- The silicon, calcium, titanium and iron, as natural elements, appeared in the largest concentrations in Budapest in both fractions. In Debrecen and K-pusztá I measured much less values, and the concentrations in Debrecen were only a little bit higher than in K-pusztá.
 - I found that the concentrations of anthropogenic elements, as sulphur, potassium, copper, zinc and lead, were also the largest in Budapest, and in Debrecen and K-pusztá were nearly the same. In the fine fraction I measured the largest concentrations of copper, zinc and lead in Budapest and the smallest in Debrecen and in the case of the sulphur and potassium the largest average concentrations in K-pusztá was detected while the smallest in Debrecen.
 - In the case of chlorine in the coarse fraction the concentration was the largest in Budapest and the smallest in Debrecen.
4. Aerosol samples with high size resolution were collected in the frame of the NRDP project from 21 July to 3 August 2003 in two sites simultaneously (Budapest and K-pusztá) with 7-stage cascade impactors.
- I showed that calcium, titanium and iron, i.e. the natural elements, had larger concentrations in Budapest than in K-pusztá, because these aerosol particles were not able to deposit in towns due to the continuous heavy traffic.
 - I explained the strange behavior of the silicon with weather conditions. From 21 to 28 July the weather was hot and dry in K-pusztá. From 29 July began a period of thunder storms with large amount of precipitation. In this time the

concentration in the 0,25-0,5 μm and the 16 $\mu\text{m}+$ size ranges were less than in the dry period because of the wash out due to the rain. In the other size ranges the concentrations were much higher in Budapest than in K-pusztá.

- The concentration of chlorine, zinc and lead, i.e. most of the anthropogenic elements, were larger in Budapest than in K-pusztá in the most cases.
 - Sulphur was found in higher concentration in K-pusztá than in Budapest in most size ranges. This was explained that these secondary sulphate aerosol particles originated from regional transport, since the time needed for formation can be 1-2 days, and they travel large distances before deposition.
5. In the Stochastic Lung Model I developed three Asthma Models applying the Bronchial Asthma Factor (BAF), as a new variable, which determines the rate of the contraction of the airways comparing to the healthy ones in the tracheo-bronchial region:
- Asthma Model I: one BAF value has to be given which is valid for the whole tracheo-bronchial region.
 - Asthma Model II: for each tracheo-bronchial generation a BAF value has to be given, which means 21 independent data.
 - Asthma Model III: a range of BAF values has to be specified for each generation and the code selects randomly a value considering the given correlation factor.
6. I compared the three Asthma Models and made the following statements:
- I didn't find significant differences between the three Asthma Models, except in the case of the fourth class patients.
 - I investigated the differences of the deposition probabilities between males and females. I found the biggest differences in the cases of the health and I-II classes, while in the III class the smallest.
 - I studied the deposition probabilities in the function of generation number for particle sizes and demonstrated that

- in the most cases the maximum were at generation 12 in the tracheo-bronchial and at generation 21 in the acinar region.
7. I have grouped the investigated elements according to their size distribution and compared the groups according to their deposition rates in the acinar and the tracheo-bronchial region using the Stochastic Lung Model. The natural origin elements like iron, silicon and calcium, were found in 2-8 μm size range with the largest rate, and had the largest probability of the deposition in the tracheo-bronchial region, especially at the case of asthma patients. The anthropogenic elements, like sulphur and lead, were found in the 0,25-2 μm size range with the highest frequency, and deposited in acinar region with the biggest probability.

A tézisek alapjául szolgáló közlemények (Published articles related to the thesis)

- [K1] Borbély-Kiss I., **Dobos E.**, Kertész Zs., Koltay E., Szabó Gy.: Variation of the elemental concentrations of PM10/PM2.5 aerosol collected in Debrecen, Hungary, for the last seven years. *Journal of Aerosol Science* **35** (2004) 691-692.
- [K2] **Dobos E.**, Borbély-Kiss I., Kertész Zs., Salma I.: Comparing the elemental concentration of aerosol from urban and rural areas with applying the calculation of stochastic Lung Model. *Journal of Aerosol Science* **35** (2004) 139-140.
- [K3] **Dobos E.**, Borbély-Kiss I., Kertész Zs., Szabó Gy., Koltay E.: Debrecen, Hungary on the fine-fraction aerosol map of Europe. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **279** (2009) 143-157.

Konferencia előadások, poszterek (Conference talks and posters)

- [P1] **Dobos E.**, Borbély-Kiss I., Kertész Zs., Szabó Gy.: Elemental concentrations and size distributions of urban and rural aerosol samples collected with cascade impactors. 10th International Conference on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications. Portoroz,

- Slovenia, 4-8 June, 2004. Proceedings. CD. <http://pixe2004.ijs.si/> **0** (2004) 506(3).
- [P2] **Dobos E.**, Borbély-Kiss I., Szabó Gy.: A légköri aeroszol mennyiségének és elemösszetételének meghatározása Debrecen területén. (in Hung.) Környezettudományi Konferencia közleményei. Kolozsvár, Románia, 2006. március 17-18. Szerk.: Mócsi I., Néda T. Kolozsvár, Scientia Kiadó **0** (2006) 413-418.
- [P3] **Dobos E.**, Borbély-Kiss I., Kertész Zs., Szabó Gy., Koltay E.: Comparison of Debrecen fine fraction aerosol data with others collected in a European collaboration. 11th International Conference on Particle-Induce X-ray Emission and its Analytical Applications. Puebla, Mexico, 25-29 May, 2007. Proceedings. Eds.: Miranda, J., Ruvalcaba-Sil, J.L., de Lucio, O.G. Mexico City, Universidad Nacional Autónoma de México (CD) **0** (2007) 25(4).