

MÁSODLAGOS AEROSZOLÓK NITRÓGÉNKOMPONENSEINEK MÉRÉSE NAGY IDŐFELBONTÁSSAL

Török Szabina, Osán János
KFKI Atomenergia Kutatóintézet

A tüzelésből származó légszennyezés talán az a folyamat, amelynek szabályozása már az ipari forradalom idején megkezdődött és a mai napig mind a nemzeti, mind a közösségi környezeti szabályozás egyik legfontosabb területe. Az energiatermeléssel és -felhasználással szemben követelmény, hogy társadalmilag elfogadható legyen, valamint a környezeti szempontokat és a fenntartható fejlődés igényeit is kielégítse. E követelmény nehezen feloldható ellentmondásait azonban nem könnyű racionálisan kezelni.

A fosszilis energiaciklus során a légkörbe juttatott kén-dioxid eredetű komponensek hosszú ideig megmaradnak a légkörben és teljes hatásukat csak regionális skálán (2000 km sugarú környezetben) fejtik ki. A nitrogén-oxidokra ez nem teljesen igaz, mivel azok légköri tartózkodási ideje nem több, mint néhány nap (bizonyos körülmények között csak néhány óra), és az illékony organikus komponensekkel együtt prekursorai a fotokémiai szmognak [1]. A SO₂ és a NO_x elsődleges szennyezők átalakulása során másodlagos kén- és nitrogénvegyületek keletkeznek. E vegyületek egy része másodlagos részecskék formájában van jelen a légkörben, amelyek a savas kiülepedésért felelősek. Nemcsak környezet-egészségügyi, de klimatológiai szerepük is jelentős, ezért megfelelő vizsgálati módszerekre van szükség, hogy nagy időfelbontással kémiai tulajdonságaikat, egymásba történő átalakulásukat nyomon követhessük.

Manapság a gáznemű légszennyezők koncentrációit akár percenként is leolvashatjuk a levegőminőségi monitoring hálózat készülékeiről. A szilárd légszennyezők kémiai összetevőinek koncentrációi esetében általában csak napi átlagokat mérünk a hosszú mintavétel miatt. Ha méréseinkből az aeroszol részecskék légköri viselkedésére is kíváncsiak vagyunk, meg kell határozni az azok méretét – vagyis a légkörfizikában használatos mennyiséget, az aerodinamikai átmérőt – hiszen a részecskék ülepedése, illetve nagy távolságokra való eljutása ettől a paramétertől függ. Kíváncsiak erre a mennyiségre a levegőkörnyezettel foglalkozó epidemiológusok is, hiszen a légszennyezők ülepedése a légutakban a részecskék méretétől függ. Erre több lehetőség is adódik, akár közvetlenül, például a részecskék fényszórásának mérésével, akár közvetve, a méretük szerint frakcionált mintavétellel. Ilyen mintavétel esetén a kémiai komponenseket közvetlenül az egyes frakciókból meghatározva az átlagos aerodinamikai átmérőkön kívül összetételi információ is rendelkezésünkre áll. Frakcionált mintavételt például kaszkádimpaktorról végezhetünk, amelynek egymás utáni fokozatainak a növekvő áramlási sebességek miatt egyre kisebb átmérőjű részecskék csapódnak be az egymás utáni lemezekre.

Az aeroszolok nitrogénkomponenseinek koncentrációit a szokványos laboratóriumi módszerekkel azok ma-

gas kimutatási határa miatt csak napi átlagos mintából lehetett meghatározni. *Mészáros* és munkatársai [2] megmutatták, hogy az aeroszolok nitrogénkomponenseinek arányai az egyes méretfrakciókban jelentős szezonális változást mutatnak. Feltehető, hogy e komponensek napi változása is jelentős, mivel részben másodlagos, részben primer aeroszol eredetűek.

A nitrogéntartalmú aeroszol részecskék azonosítására néhány perces időfelbontást sikerült elérnie *Laskin*nak és munkatársainak [3], akik egy néhány napos expedíció mintáiban 500 000 részecskét különböztettek meg pásztázó elektronmikroszkópos méréssel, és a részecskék által emittált karakterisztikus röntgensugárzás nettó intenzitása alapján osztályozták őket. Az időfelbontást egy speciális mintavevővel sikerült elérniük, ami lényegében impaktor, amelyet egy mágneses lapra helyeznek. A mintavevő lapot egy XY-asztal mozgatja. Két méretfrakciót különböztetnek meg, a 0,2–0,7 μm és a 0,7–2,5 μm közöttit. Az általuk definiált részecskeosztályok alapján valójában csak az ammónium-szulfátot tudták megkülönböztetni a nitrogéntartalmú szerves részecskéktől. Elért eredményeik azért is vitathatók, mert az ammónium-szulfát és -nitrát részecskék az elektronnyalábban a nagy energiadepozíció hatására könnyen elbomlanak.

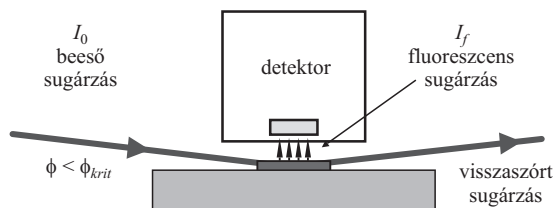
A totálreflexiós NEXAFS módszer a nitrogén K élénél

A szinkrotronsugár-forrásoknál megvalósítható NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*, magyarul: a röntgenabszorpció él közvetlen környezetének finomszerkezete) spektroszkópia nagy érzékenysége miatt ideális módszer lehet a nitrogénkomponensek ronscolásmentes meghatározására igen kis mintamennyiségekből, hiszen nagy időfelbontású aeroszolkoncentrációk méréséhez olyan analitikai módszerre van szükség, amely akár 1 pg mennyiségeket is ki tud mutatni. Az 1. táblázatban a leggyakrabban alkalmazott laboratóriumi módszerekkel és a szinkrotron abszorp-

1. táblázat

Analitikai módszerekkel elérhető legkisebb kimutatható mennyiségek (LKM) és az ehhez tartozó legkisebb levegőmintátér fogat aeroszolok nitrogénkomponenseinek meghatározására

Analitikai módszer	LKM/mintában	Legkisebb térfogat
Ionkromatográfia	~0,1 mg/l	~5 m ³
Elektron-spektroszkópia (ESCA)	0,1% a minta 20 nm felületén	0,5 m ³
TXRF-NEXAFS	500 fg	10 l



1. ábra. TXRF-NEXAFS mérési elrendezés sematikus ábrája

ciós mérőcsatornán jellemzően elérhető legkisebb kimutatási határokat mutatjuk be.

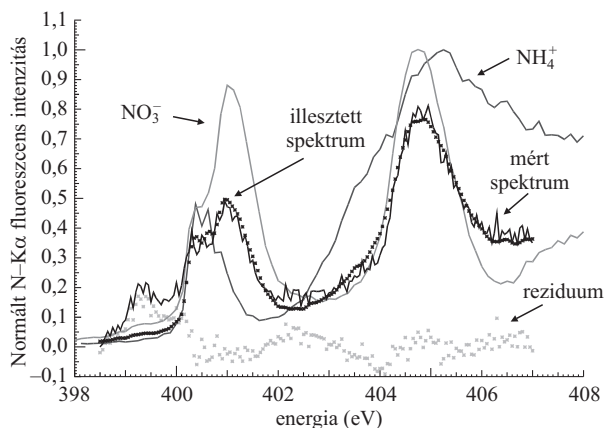
Egy osztrák kutatócsoport korábban eredményesen használta a fluoreszcens módú NEXAFS spektrometriát totálreflexiós geometriában (angol rövidítéssel TXRF-NEXAFS) cianid komponensekben a nitrogén meghatározására [4]. Az már korábban is ismert volt, hogy rendkívül kis mennyiségek kimutatására alkalmas a módszer, de mivel a totális reflexión alapul, ezért csak reflektáló felületre lehet felvinni az analizálandó mintát, ami annyit jelent, hogy a mintavetőbe kell közvetlenül behelyezni a reflektort. Ha aeroszolókat szeretnénk vizsgálni, akkor nyilván csak impaktoros mintavétel lehetséges, hiszen bármilyen vékony polikarbonát szűrő is megakadályozná a hordozón a röntgensugárzás totális reflexióját. A May-rendszerű kaszkádimpaktor alkalmas mintavetőnek bizonyult, mivel az egyes fokozatokban nem okoz különösebb mechanikai nehézséget elhelyezni egy 300 μm vastagságú szilíciumlapkát. A hétfokozatú May-impaktor 6. és 7. fokozatán csak a mikronnál kisebb aeroszol részecskék impaktálódnak, így a totális reflexiót nem zavarják. A becsapódott részecskék 300 μm széles sávot alkotnak, ami a TXRF-NEXAFS mérésekhez ideális mintának bizonyult, hiszen a totálreflexiós beesési szög miatt a nyaláb által megvilágított mintaterület 300 $\mu\text{m} \times 2 \text{ cm}$.

A szinkrotron-tárológyűrűből kilépő sugárzás számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik, nemcsak rendkívül fényes, de energiája hangolható, és a nyaláb kis divergenciája miatt meghatározott irányban igen kicsi a mintáról a detektorba érkező rugalmasan szórt fotonok száma, ami a méréseinkben kis háttérrel eredményez.

A BESSY II szinkrotron (Berlin) PGM nyalábcatornája egy undulátorra (kis amplitúdójú periodikus mágneses eltérítő egységek) települt, és rendkívül intenzív röntgensugár-forrás a lágyröntgen-tartományban ($< 2 \text{ keV}$). Tipikus intenzitásértékek 200 mA tárológyűrű-áram mellett $6,0 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 400 eV-nál és $6,0 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ 1700 eV-nál. Az általunk használt monokromatikus nyaláb energiafelbontása $E/\Delta E \sim 9000\text{--}10000$.

A méréseket fluoreszcens módban végeztük, mivel nincs mód a nitrogén K energiáján a minta hátulját jelentő reflektor átvilágítására. A gerjesztő energiát 125 meV-tal léptettük. A totálreflexióban a spektrális információt lerontó szórás eredetű háttér rendkívül alacsony, a detektor térszöge maximális, így lehetőség van jelentősen csökkenteni a legkisebb kimutatható mennyiséget a nyalábban. A mérési elrendezés sematikus képét mutatja az 1. ábra.

Az abszorpciós spektrum felvétele úgy történt, hogy minden energiapontban a N K α - és K β -vonalának intenzitását a fluoreszcens spektrumból ablakmódszerrel határoztuk meg.



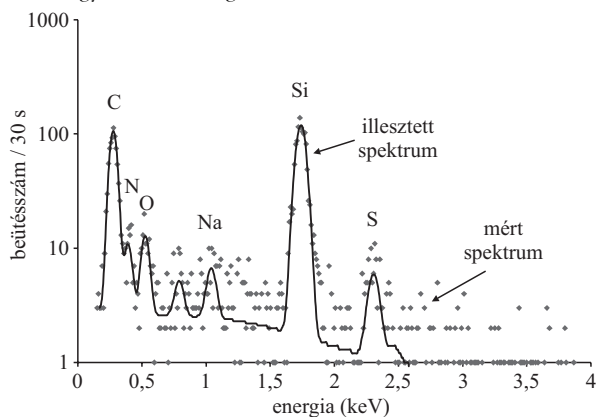
2. ábra. A nitrogén K-vonalánál mért NEXAFS spektrum Szatmárcsén vett aeroszolmintában, 1–2 μm -es aeroszolfrakció

Nitrogénkomponensek a tengeri és szárazföldi aeroszolokban

Mivel célunk a másodlagos aeroszolok keletkezésének vizsgálata, több földrajzi területen vettünk mintát, egyrészt kontinentális háttérnek számító területen, másrészt tengerek közelében. A kontinentális mintát ipari területektől, vagyis az elsődleges forrásoktól mintegy 50–100 km-re fekvő területen (Felső-Tisza-vidéken) vettük. A 2. ábrán egy ismeretlen minta és két standard TXRF-NEXAFS spektrumát mutatjuk be. Az egyes komponensek részarányát NH_4^+ - és NO_3^- -tartalmú sztenderdek spektrumának lineáris kombinációval határoztuk meg. A mérésekből megállapítottuk, hogy az 5. fokozaton 1–2 μm átmérővel rendelkező részecskék nitrogénkomponense túlnyomórészt nitrát, ami a fosszilis tüzelésből vagy közlekedésből származik.

A reziduumban a 399,3 eV-nál megjelenő csúcs a szerves nitrogénvegyületek jelenlétére utal. Ezt támasztják alá az alacsony rendszámú elemek mérésére alkalmas vékonyablakos röntgendetektorral felszerelt pásztázó elektronmikroszkóppal mért röntgenspektrumok, melyekben a nem ammónium-szulfát típusú nitrogéntartalmú részecskék mindig nagy széntartalom mellett voltak csak megfigyelhetők. Tipikus ilyen EPMA-spektrumot mutatunk be a 3. ábrán.

3. ábra. Tipikus nagy széntartalmú aeroszol részecske EPMA-spektruma 10 kV gyorsítófeszültségen



2. táblázat

Szinkrotronos mérések eredménye tengeri és kontinentális aeroszolk nátrium- és nitrogénkomponenseire

	Impaktor- lemez	TXRF		TXRF-NEXAFS	
		Nettó röntgenintenzitás (O = 1000)		Nitrogénkomponensek (összes N százalékában)	
		N	Na	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
Ross-tenger	7	30,8	226,5	94	6
	6	4,8	955,0	90	10
	5	4,0	3037,5	45	55
Földközi-tenger	7	17,9	265,5	90	10
	6	12,6	425,7	90	10
	5	4,5	1620,3	10	90
Magyarországi háttér	7	80,9	41,0	100	0
	6	32,5	200,7	95	5
	5	3,5	711,4	15	85

A különböző méretfrakciók NEXAFS analízise a várokozásnak megfelelő eredményt adta, a 6. és 7. lemezen (0,5, illetve 0,25 µm) lényegesen nagyobb volt az ammónium aránya a nagyobb méretfrakciókhoz képest.

A fent leírt roncsolásmentes módszer olyan földrajzi területen vett mintából is lehetővé teszi az aeroszolk frakcionált nitrogénanalízisét, ahol az aeroszolkoncentráció nagyon alacsony (pl. sarkvidékek), vagy igen nagy időfelbontású levegőkémiai információra van szükségünk. Ipari és lakott területektől több ezer km távolságban azonban más aeroszolkkeletkezési mechanizmusok miatt a nitrogénkomponensek aránya jelentősen eltérhet a kontinentális típustól. Olasz kutatók segítségével hozzájutunk az antarktisi Ross-tenger partjától néhány km-re May-impaktorral vett aeroszolkmintákhoz. A városi és ipari csóvaktól nagy távolságra, az óceánok és tengerek felett a tengervízből tipikus (Na,Mg)Cl és más halogenid-típusú részecskék keletkeznek. A részecskék jellemző átmérője 1–2 µm közötti. Ez a méretfrakció a kontinentstól távol mindössze 55%-ban tartalmaz nitrátot, míg a Földközi-tenger mentén ezen részecskEFRakcióban, mely a legtöbb nátriumot is tartalmazza, a nitrogénkomponensek 90%-a nitrát (2. táblázat). Ennek magyarázata a következő: az

ipari területeken, ahol a nitrogén-oxidok (gázok) koncentrációja magasabb, mint a háttérben, az ott áthaladó tengeri eredetű légtömegekben az alkáli-halogenid sók egy része nitráttá átalakul. Ázsiai aeroszolkban néhány részecske elemösszetétele alapján már feltételezték, hogy a halogén-nitrátok tengeri só átalakulásával keletkeztek [5], erre általános következtetést azonban csak az antarktisi minták eredményeiből lehet levonni.

Összefoglalva megállapítható, hogy a TXRF-NEXAFS módszerrel a fosszilis tüzelésből, illetve közlekedésből származó aeroszolkban a nitrogénkomponensek aránya a gázméréshez hasonló időfelbontással meghatározható,

illetve sarkvidéki háttérterületeken, ahol az aeroszolkoncentráció nagyságrendekkel alacsonyabb, akár néhány perces mintavételből analízis végezhető. Megjegyezzük, hogy az alkalmazott módszerrel számos más kis koncentrációban előforduló elem, illetve azok különböző mértékben ionizált állapotai kimutatása is lehetséges. Ezért a fenti módszerrel kapott eredmények fontos kiindulópontjai lehetnek környezetvédelmi elemzéseknek.

Irodalom

1. P. FABIAN: *Atmosphäre und Umwelt* – Auf. Berlin, Springer 1989
2. E. MÉSZÁROS, T. BARCZA, A. GELENCSE, J. HLAVAY, GY. KISS, Z. KRIVÁCSY, A. MOLNÁR, K. POLYÁK: *Size distributions of inorganic and organic species in the atmospheric aerosol in Hungary* – J. Aerosol Sci. 28/7(1997) 1163–1175
3. A. LASKIN, M.J. IEDEMA, J.P. COWIN: *Time-Resolved Aerosol Collector for CCSEM/EDX Single-Particle Analysis* – Aerosol Sci. Technol. 37 (2003) 246–260
4. C. STRELL, P. WOBASCHKE, P. KREGSAMER, G. PEPPONI, P. PIANETTA, S. PAHLKE, L. FABRY – Spectrochim. Acta Part B, 56(2001) 2085–2094
5. C.-U. RO, K.-Y. OH, H.-K. KIM, Y.-P. KIM, C.-B. LEE, K.-H. KIM, C.-H. KANG, J. OSÁN, J. DE HOOG, A. WOROBIEC, R. VAN GRIEKEN: *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 and Technology 35 (2001) 4487–4494

NEMKETTŐSRÉTEG-LIPIDEK KETTŐSRÉTEG-SZERKEZETŰ MEMBRÁNOKBAN

– Egy enigmatikus kérdés vizsgálata kisszögű röntgenszórás-mérésekkel

Garab Győző

MTA Szegedi Biológiai Központ

Biológiai membránok – kettősréteg-szerkezet

A biológiai membránok kettősréteg-szerkezetű lipid-membránból és a membránba ágyazott, illetve a membránnal asszociált fehérjékből állnak. A lipid kettősréteg egy nagy plaszticitású kétdimenziós mátrix, amely alkal-

mas arra, hogy két, egymástól elválasztott térrészt hozzon létre. Ezzel a kompartmentalizációval tudja a membrán megvédeni az élő sejtet az élettelen környezettől, ezzel képez a sejtben belül nagyfokú autonómiával rendelkező organellumokat. Ezzel hoz létre az organellumokon belül is zárt membránvezikulumokat, melyek külső és belső ol-