

Néhány erdélyi település környezeti állapotának jellemzése a falevelekre lerakódott por vizsgálata alapján*

Mihály BRAUN¹ – Zita MARGITAI¹ – Martine LEERMAKERS² – Robert FINSY³

Kulcsszavak: légszennyezettség, biomonitoring, diszkriminancia analízis, ICP-MS, ICP-OES
Keywords: air pollution, biomonitoring, discriminant analysis, ICP-MS, ICP-OES

Abstract

Environmental monitoring using linden tree leaves as natural traps of atmospheric deposition: A study in Transylvania, Romania. Tree leaves (*Tilia tomentosa*, *Tilia cordata*, *Tilia platyphyllos*) were used as natural traps of atmospheric deposition. Settlements were investigated in Transylvania, Romania in order to evaluate the characteristics and sources of air pollutions. The analyses were carried out by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Discriminant analysis was used to characterizing and estimating the level of pollution. The classification of 16 towns into 3 main groups showed systematic geographic distribution.

Összefoglaló

Falevelekre kiülepedett porok vizsgálatára dolgoztunk ki módszert. Három hársfaj (*Tilia tomentosa*, *Tilia cordata*, *Tilia platyphyllos*) leveleiről, összesen 16, méretében, iparosodás, mezőgazdaság, infrastruktúra tekintetében jelentősen eltérő erdélyi településen gyűjtöttünk mintákat. A minták roncsolását salétromsav és hidrogén-peroxid elegyével végeztük, az elem-analízis ICP-OES és ICP-MS módszerrel történt. A diszkriminancia analízissel jellemeztük az egyes városokat. Eredményeink alapján már viszonylag kis mintaszám mellett is képet kaphatunk nagyobb földrajzi egységek szennyezettségéről.

Bevezetés

Légszennyezettség vizsgálatok

A légszennyezés időről időre a figyelem középpontjába kerül. Legtöbb országban programokat dolgoznak ki a szennyezők kibocsátott mennyiségének mérésére és szabályozására. A levegőbe jutott szennyezők hosszú út megtételére képesek, ezért hatásai sok esetben a kibocsátástól távolabbi helyeken, természetvédelmi területeken is kimutathatók [1]. A légszennyezők terjedését immisszió mérésekkel, terepi és távérzékeléses mérőműszerekkel, diszperziós számításokkal határozzák meg [2]. Az immisszió mérések eszköz-, munkaigényesek, ezért a szennyezők térbeli alakulásának meghatározása jelentős költségekkel jár.

Az ipart (acél- és vegyipar, hőerőművek), mezőgazdaságot, szemétegetőket és a közúti közlekedést említhetjük meg a fontosabb helyi szennyező források között [3]. A légköri aeroszolok, szálló- és ülepedő porok vizsgálatára kidolgozott módszerek állnak rendelkezésre. A PM₁₀ frakciót valamint az ülepedő porok mennyiségét rendszeresen, mérőhálózatokban vizsgálják [4, 5]. A városi por a járművek égéstermékéből, talajból, háztartásból származó, ill. a levegőből leülepedett és a csapadékok által szállított részecskékből tevődik össze [6, 7], és elemösszetétele jellemzi a környezet állapotát [8]. A forgalmas utak menti talajban nagy nehézfém koncentrációt mértek [9, 10]. Legjelentősebb szennyező hosszú ideig az ólom volt, de a katalizátoros gépjárművek elterjedése miatt jelentősége csökken [11, 12]. A városi por mennyisége és minősége a közlekedési járművek jellegétől függően változik [13, 14].

Biomonitoring vizsgálatok

A növényi minták (zuzmók, mohák, magasabb rendű növények) vizsgálatát régóta használják a légszennyezettség mérésére. A levegőbe kerülő nehézfémeket a növények többsége akumulálja, ezért a szövetekben található koncentráció lényegesen nagyobb, mint a levegőben mért érték. A növények vizsgálatával kapott eredmények hosszabb időszak átlagát tükrözik, ezért sok esetben jobban közelítenek a valós állapothoz, mint a rövid időszakot átfogó terepi mérések eredményei, a vizsgálatok egyszerűbbek, kisebb költségekkel járnak [15].

A levegőből kiülepedő szilárd szennyezők ráakadnak a falevelekre is, ezért a lombkorona (fajtól, kortól és egyéb tényezőktől függően) nagy mennyiségű port köt meg, hozzájárulva a levegő tisztulásához [16]. A falevelek felületét borító viasz összetétele és szerkezete is befolyásolja a levelek pormegkötő képességét [17, 18], az érdes, szőrös és ragadós felületeken a szemcsék tartósan megtapadhatnak [19].

*Közlésre elfogadva: 2007. január 29.

¹Debreceni Egyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 21.

²Vrije Universiteit Brussel, Dept. of Analytical and Environmental Chemistry, 1050 Brussels, Pleinlaan 2.

³Vrije Universiteit Brussel, Department of Physical and Colloid Chemistry, 1050 Brussels, Pleinlaan 2.

Műszeres analitika

Analysis with instrument

Az emberi egészségre veszélyes 2,5–10 μm szemcseméretű frakció is jelentős mértékben felhalmozódik a levelek felületén [20–22]. A faleveleken csapódott városi porban elsősorban különféle égési folyamatok révén keletkezett termékeket, ill., a járművek fékrendszerének kopásából és az útburkolat mállásából származó anyagokat mutattak ki [23, 24]. A levelek elemzésével nyert adatok időátlagolt eredményt tükröznek, általuk megbecsülhetők a szennyezők hosszú idejű hatásai, melyek a lakosság egészségét is befolyásolhatják. A biomonitring módszerekkel kapott vizsgálati anyag nem olyan jól definiált, mint a szabványosított levegő-mintavételi technikákkal nyert. A légszennyezettség jellemzéséhez adott szemcseméretű frakciók elemösszetételét határozzák meg. A falevelekről gyűjtött minták szemcseösszetétele táj határok között változik, az ülepedő- és szállóporok mellett tartalmazzák a felületen megtapadt száraz és nedves aeroszolókat is. A városok eltérő klimatikus sajátosságai miatt a levelek pormegkötő képessége eltérő lehet, ezért nem lehet pontosan megmondani, hogy mennyi idő alatt és mekkora térfogatból ülepedett ki a levél felületéről begyűjtött anyag. A szennyezők koncentrációjának napszakos változásai sem mutathatók ki, és csak a vegetációs időszak vizsgálható [25].

Céltűzések

Nagyobb földrajzi egységek légszennyezettség állapotának felmérése igen nehéz feladat, mert csak összehangolt mintavételezéssel, időigényes laboratóriumi mérésekkel, ill. folyamatos monitoring rendszerekkel lehetséges [26]. A falevelek felületére kiülepedett por begyűjtésére mennyiségének meghatározására és elemösszetételének vizsgálatára dolgoztunk ki korábban módszert [27, 28]. A falevelek analízisére alapozva kidolgoztuk az alapjait egy olyan monitoring

rendszernek, amellyel rövid időn belül térben reprezentatív képet kaphatunk egy-egy város, ill. földrajzi egység környezeti állapotáról [29]. Korábbi vizsgálataink bizonyították, hogy a falevélről gyűjtött por elemösszetételének sokváltozós statisztikai vizsgálatával jól jellemezhető az egymáshoz közeli, ill. az egymástól jelentős távolságra lévő városok környezeti állapota. Tanulmányunkban méretében, közlekedés, ipar és mezőgazdaság, infrastruktúra tekintetében jelentősen eltérő erdélyi településekről gyűjtött anyag vizsgálatán keresztül mutatjuk be a monitoring rendszer használatosságát.

Anyag és módszer

Mintavétel és a levél felületének meghatározása

A vizsgálatokhoz 16 településen gyűjtöttünk mintákat (1. ábra és 1. táblázat). A települések között nagyvárosok (Kolozsvár, Brassó) és kis települések (Radnót, Tusnádfürdő) is szerepeltek. Három hársfajról (*Tilia tomentosa*, *T. platyphyllos* és *T. cordata*) gyűjtöttünk levélmintákat 2004 augusztus 20–23. között. A minták utak mellől, parkokból és játszótérekéről származtak. Minden településen 10 fáról vettünk mintát. A leveleket 150–200 cm magasságból szedtünk. Az egy fáról gyűjtött minta teljes felülete 10–12 dm^2 volt.

A leveleket papírtasakokban, +4°C-on tároltuk. Felületüket A/4-es szkennelvel határoztuk meg. Előtt a levélről a levélnyelet eltávolítottuk. A leveleket fonájkukkal lefelé helyeztük a szkennel üveglapjára. A szkennelés 300 dpi felbontással történt. Fekete-fehér bitmap képeket állítottunk elő. A felületet a fekete képpontok alapján számoltuk ki, a kalibráláshoz ismert felületű fekete négyzeteket használtunk.



Table 1. táblázat. Mintavételi helyek sorszámai és koordinátái

Város	Koordináták	Lakosság
1. Nagyvárad (Oradea)	47°04'20"N, 21°55'16"E	206 614
2. Élesd (Aleșd)	47°03'26"N, 22°23'49"E	10 376
3. Bánffyhyunyad (Huedin)	46°52'12"N, 23°01'48"E	9 955
4. Kolozsvár (Cluj-Napoca)	46°46'48"N, 23°33'34"E	318 027
5. Torda (Turda)	46°34'15"N, 23°46'45"E	55 770
6. Radnót Iernut	46°27'13"N, 24°14'00"E	9 523
7. Marosvásárhely (Târgu-mureș)	46°32'59"N, 24°33'35"E	149 577
8. Székelyudvarhely (Odorheiu Secuiesc)	46°18'50"N, 25°18'06"E	36 926
9. Csíkszereda (Miercuera-Ciuc)	46°21'34"N, 25°48'06"E	42 029
10. Tusnádfürdő (Băile Tușnad)	45°08'27"N, 25°51'30"E	1 728
11. Sepsiszentgyörgy (Sfântu Gheorghe)	45°51'49"N, 25°47'15"E	61 512
12. Brassó (Brașov)	45°40'N, 25°37'E	284 596
13. Fogaras (Făgăraș)	45°50'41"N, 24°58'27"E	40 126
14. Nagyszombat (Sibiu)	45°47'45"N, 24°09'08"E	171 535
15. Déva (Deva)	45°52'41"N, 22°54'52"E	80 000
16. Arad (Arad)	46°10'N, 21°18'E	172 827

1. táblázat és ábra. Mintavételi helyek
Table 1 and Fig. 1: Localities of the sampling

Műszeres analitika

Analysis with instrument

Minta-előkészítés

A 10–12 dm² felületű mintákat műanyag edényekbe helyeztük és 250 cm³ desztillált vízzel 10 percig rázógéppel ráztuk. Ezután a mintákat 1 percre ultrahangos fürdőbe helyeztük. A port tartalmazó szuszpenziót 150 µm-es műanyag szitán szűrtük, hogy a szálakat, növényi szőröket és állati maradványokat (pl. levéltetvek) eltávolítsuk. A faleveleket 50 cm³ desztillált vízzel ismét átmostuk, és ezt is hozzászűrtük a mintához. A szűrletet konyhai mikrohullámú sütőben 20–30 cm³ térfogatra pároltuk, majd előre lemért tömegű, 50 cm³ térfogatú főzőpohárba vittük át. A műanyag edény falára tapadt maradékot 25 cm³ deszt. vízzel távolítottuk el. Az oldatokat egyesítettük és a maradék vizet 105°C-on szárítószekrényben távolítottuk el. Visszamértük a főzőpoharak tömegét és kiszámítottuk a por mennyiségét.

A 0,1–0,2 g közötti tömegű minták roncsolását 5 cm³ 65% (m/m) HNO₃ és 1 cm³ 30% (m/m) H₂O₂ hozzáadásával végeztük 80°C-on atmoszférikus nyomáson. A nehézfémeket és egyéb toxikus elemeket (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn) Thermo Finnigan Element 2 típusú ICP-MS készülékkel mértük. A relatív szórás minden vizsgált elem esetében kisebb volt 5%-nál.

Diszkriminancia analízis

A diszkriminancia analízist (DA) Fisher és Mahalanobis vezette be [30]. A DA módszer alkalmazásához néhány feltételnek teljesülnie kell: a csoportok kovariancai mátrixai nem különbözhetnek lényegesen, és a változóknak sokváltozós normális eloszlásúaknak kell lenniük. Azért alkalmaztunk lineáris diszkriminancia analízist (LDA), mert ez a módszer akkor is használható, ha a megfigyelési egységek száma a változók számához képest kicsi, ill. a csoportok kovarianciamátrixai szingulárisak.

A felületegységre vonatkoztatott értékeket a meteorológiai viszonyok (csapadék, szél stb.) nagyobb mértékben befolyásolhatják, míg a por összetétele elsősorban a szennyező forrásoktól függ; ezért a levelekről lemosott por szárazanyag tartalmára vonatkoztatott koncentrációkat (mg/kg), és nem a levélfelületre vonatkoztatott értékeket használtuk fel a számításoknál.

Az eredmények kiértékelését SPSS/PC programmal végeztük, a környezeti állapot jellemzésére diszkriminancia analízist (DA) alkalmaztunk. Az elemkoncentráció adatok lognormális eloszlásúnak bizonyultak, ezért változónak az (1) egyenlet alapján transzformált elemkoncentrációkat tekintettük.

$$X_i^* = \lg(X_i + 1) \quad (1)$$

A diszkriminancia értékek csoportátlagai (centroidok) alapján vizsgáltuk a városok közötti eltérések

nagyságát. Az osztályba sorolás helyessége alapján meghatároztuk a csoportok közötti átfedés mértékét. A településeket a centroidok cluster analízisével soroltuk további csoportokba.

Eredmények és értékelésük

A diszkriminancia analízis eredményei

A diszkriminancia analízisnél a megfigyelési egységeket (mintákat) valamilyen előre meghatározott kritérium szerint csoportokba soroljuk. Esetünkben a megfigyelési egységek az egyes fákról származó porminták, a csoportok a települések voltak. A kvantitatív tulajdonságok együttes figyelembevételével vizsgáljuk, hogy van-e szignifikáns különbség a csoportok (esetünkben a települések) között. A megfigyelési egységek besorolásának helyessége, a csoportok közötti átfedés mértéke alapján a települések további csoportokba sorolhatók. A diszkriminancia függvényrel eldönthető, hogy egy újabb (ismeretlen besorolású) minta melyik csoportba tartozik. A vizsgált tulajdonságokból létrehozott n-dimenziós térben a megfigyelési egységeink egy-egy pontfelhőt alkotnak. A számításokkal olyan síkokat határozunk meg, melyek a különböző csoportokat egymástól elhatárolják. A csoportok közötti variancia maximálása és a csoporton belüli variancia minimalálása a cél. Az osztályozáshoz a diszkriminancia értékeket az (1) egyenlettel határozzuk meg. Ha n számú pormintában p számú elem koncentrációját határoztuk meg, g számú településen, akkor m számú diszkriminancia függvényt határozhatunk meg:

$$S_{j,i} = c_j + \sum_{k=1}^p w_{j,k} X_{k,i} \quad (2)$$

ahol, $S_{j,i}$ jelöli j -edik diszkriminancia függvény értékét az i -edik mintában ($i = 1, 2, \dots, n$; $j = 1, 2, \dots, m$), c_j a diszkriminancia függvény konstansa, $w_{j,k}$ a változó súlya ($k = 1, 2, \dots, p$), $X_{k,i}$ a k -edik elem koncentrációja az i -edik mintában, S_j az osztályozófüggvény értéke.

Minden megfigyelési egység (minta) abba a csoportba kerül, amelyben legnagyobb az osztályozó függvény értéke. A $w_{j,k}$ diszkriminancia koefficiensek (másnéven súlyok), a p változó g -edik csoportbeli középértékéből és az egyesített csoporton belüli kovariancia mátrixból származnak.

A tizenhat település összehasonlításához 13 diszkriminancia egyenletet határoztunk meg. A diszkriminancia függvények koefficienseit úgy választottuk meg, hogy a csoportok közötti és a csoporton belüli eltérésnégyzet összegeinek hányadosa (ún. sajátértéke) maximális legyen. Azokhoz a függvényekhez, melyek alapján a csoportok jól elkülöníthetők nagy sajátértékek tartoznak. Az egynél nagyobb sajátértékű függvények (2. táblázat) a teljes variancia 95,6%-át foglalták magukba. Az utolsó két diszkriminancia függvény nem volt szignifikáns.

Műszeres analitika

Analysis with instrument

2. táblázat. A diszkriminancia (osztályozó) függvények sajátértékei

Table 2: Own value of the discriminant functions

S_i	Sajátérték	%	R_c	λ	χ^2	Df	p
1	19,83	47,89	0,976	0,000	1779,4	195	0,000
2	6,17	14,91	0,928	0,000	1352,8	168	0,000
3	4,65	11,22	0,907	0,000	1076,0	143	0,000
4	3,74	9,03	0,888	0,003	832,7	120	0,000
5	2,76	6,67	0,857	0,013	614,1	99	0,000
6	1,40	3,37	0,763	0,048	427,9	80	0,000
7	1,03	2,50	0,713	0,114	305,0	63	0,000
8	0,75	1,81	0,654	0,232	205,2	48	0,000
9	0,62	1,50	0,618	0,406	126,7	35	0,000
10	0,21	0,50	0,413	0,657	59,0	24	0,000
11	0,17	0,41	0,380	0,792	32,7	15	0,005
12	0,06	0,13	0,229	0,926	10,8	8	0,216
13	0,02	0,06	0,149	0,978	3,2	3	0,365

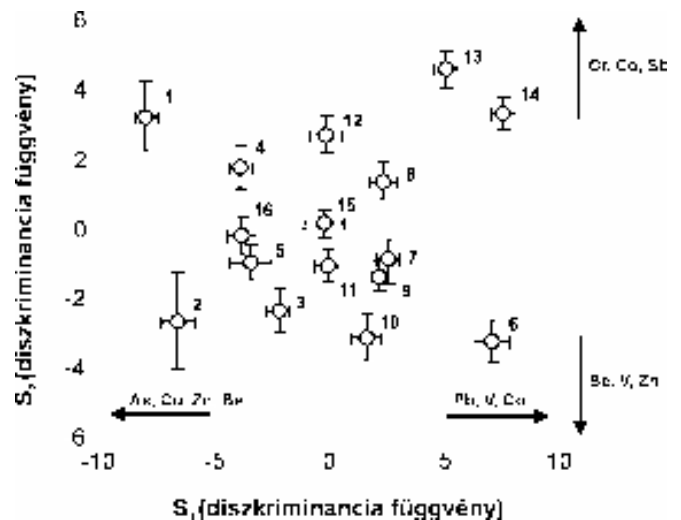
S_i : osztályozófüggvény, R_c : kanonikus korrelációs koefficiens, λ : Wilks lambda, χ^2 : próbastatisztika Df: szabadsági fok; p valószínűségi szint

Az elemkoncentrációk és a diszkriminancia függvények közötti korrelációs kapcsolat segíthet a diszkriminancia függvények értékelésénél. Esetünkben nem volt szignifikáns korreláció az első négy függvény és az elemkoncentrációk között. Pozitív korrelációt találtunk az ötödik diszkriminancia függvény és a V, Ni, As, Pb, Cr között, a Cu, Be, Co és Mo pedig szignifikáns korrelációt mutatott a 13. diszkriminancia függvénnyel. Megállapíthatjuk, hogy önmagában az elemek közül egyik sem rendelhető kizárólagosan egyik diszkriminancia függvényhez sem, a függvények értékeit több elem koncentrációjának együttes változása határozza meg.

A diszkriminancia koefficiensek (2. táblázat) alapján minden egyes mintára ki lehet számítani a diszkriminancia függvények értékeit. A településeket a diszkriminancia függvény értékeinek átlagával, az ún. centroidokkal jellemezhetjük. Az átlagok (centroidok) távolsága megadja, hogy mekkora az eltérés a különböző helyekről származó porminták összetételében. Előnye ennek a sokváltozós statisztikai módszernek, hogy újabb (ismételt) vizsgálatok eredményei is kiértékelhetők a 3. táblázat koefficienseinek felhasználásával és elvégezhető a minták besorolása.

Az első két diszkriminancia függvény centroidjait ábrázolva a települések szignifikánsan elkülönülnek, a levelekre kiüledett por összetétele lokálisan jellemzőnek bizonyult. A 2. ábrán feltüntetett azokat az elemeket, melyek standardizált diszkriminancia koefficiense nagy pozitív, ill. negatív értékkel bírt. A nagyszebeni és a fogarasi pormintákra a jelentős ólom, króm, kobalt és antimon koncentráció volt jel-

lemző. A nagyváradi mintákban az arzén, réz, cink és berillium dominált.



2. ábra. A települések összehasonlítása az első két diszkriminancia függvény alapján

Fig. 2: Comparison of the localities by first two discriminant functions

Települések: 1. Nagyvárad (Oradea), 2. Élesd (Aleşd), 3. Bánffyhunyard (Huedin), 4. Kolozsvár (Cluj-Napoca), 5. Torda (Turda), 6. Radnót (Iernut), 7. Marosvásárhely (Târgu-Mureş), 8. Székelyudvarhely (Odorheiu Secuiesc), 9. Csíkszereda (Miercurea-Ciuc), 10. Tusnádfürdő (Băile Tuşnad), 11. Sepsiszentgyörgy (Sfântu Gheorghe), 12. Brassó (Braşov), 13. Fogaras (Făgăraş), 14. Nagyszeben (Sibiu), 15. Déva (Deva), 16. Arad (Arad)

Műszeres analitika

Analysis with instrument

A centroidok jellemzik a településeket, a köztük lévő távolság pedig megadja a levelekről származó porminták összetételében mutatkozó eltéréseket. A sokváltozós térben kialakult mintázat esetében, a két-, ill. háromdimenziós vetületek száma áttekinthetetlenül

nagy lenne, ezért a kapcsolatrendszert cluster analízissel vizsgáltuk. A pontok közötti távolságot négyzetes euklideszi távolságként értelmeztük, a csoportképzést a legközelebbi szomszéd módszerrel végeztük (3. ábra).

3. táblázat. Diszkriminancia koefficiensek
Table 3: Discriminant coefficients

Elem	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₆	w ₇	w ₈	w ₉	w ₁₀	w ₁₁	w ₁₂	w ₁₃
Be	-38,8	-30,1	-64,3	8,07	-10,9	22,1	-12,0	-24,3	48,3	21,1	22,4	-5,33	19,8
Cd	4,43	1,34	0,60	4,51	-2,13	0,36	-2,36	-0,57	1,25	-1,13	2,39	2,33	0,78
Tl	17,0	-3,04	11,3	-8,34	-13,8	15,4	12,3	15,8	-14,1	30,4	-27,8	26,9	-11,7
Pb	8,49	2,47	-5,33	-0,79	2,71	4,47	2,65	-1,53	-3,46	2,39	1,20	-5,63	-1,15
V	9,11	-19,8	3,22	7,08	7,62	-8,55	4,74	-4,07	5,78	2,67	1,59	3,62	3,89
Cr	-6,79	11,4	-4,92	1,56	-1,80	-1,48	-10,6	-1,17	2,12	5,16	-3,42	-2,81	-7,77
Co	16,2	20,5	7,89	-25,2	-0,36	-4,77	-1,93	11,9	-13,4	-15,5	-7,00	-2,97	2,33
Ni	-0,20	1,04	-1,98	2,26	1,75	1,16	0,89	0,83	-0,36	-1,61	0,76	2,36	-1,34
Cu	-4,96	0,11	0,13	-0,15	0,19	-1,38	1,72	0,92	-4,74	1,46	1,88	3,42	4,30
Zn	-3,92	-2,26	-0,21	1,44	-2,79	0,03	-0,09	6,57	3,34	-0,29	0,53	-2,38	-2,06
As	-15,1	-3,75	16,5	3,18	0,74	10,2	0,78	-5,84	-1,79	-3,33	-0,39	2,90	1,37
Mo	1,59	-2,74	0,46	5,42	-3,08	1,03	4,99	-3,81	3,62	0,44	-1,58	-3,94	3,01
Sb	2,23	6,54	1,96	-7,00	2,43	-5,75	2,85	-0,43	3,07	-2,26	2,47	3,78	-4,59
c _i	-1,37	0,08	2,25	-2,76	-3,19	-2,38	-2,84	-8,10	1,08	-4,26	-3,09	6,88	1,48

Sokkal árnyaltabb képet kapunk, ha mind a 13 diszkriminancia függvényt felhasználjuk az eredmények értékelésénél. Ehhez egy 13 dimenziós teret kell létre hoznunk. Mivel a diszkriminancia változók függetlenek (ortogonálisak) lehetőségünk van euklideszi geometria használatára.

Az elemkoncentrációk nagysága is befolyásolja

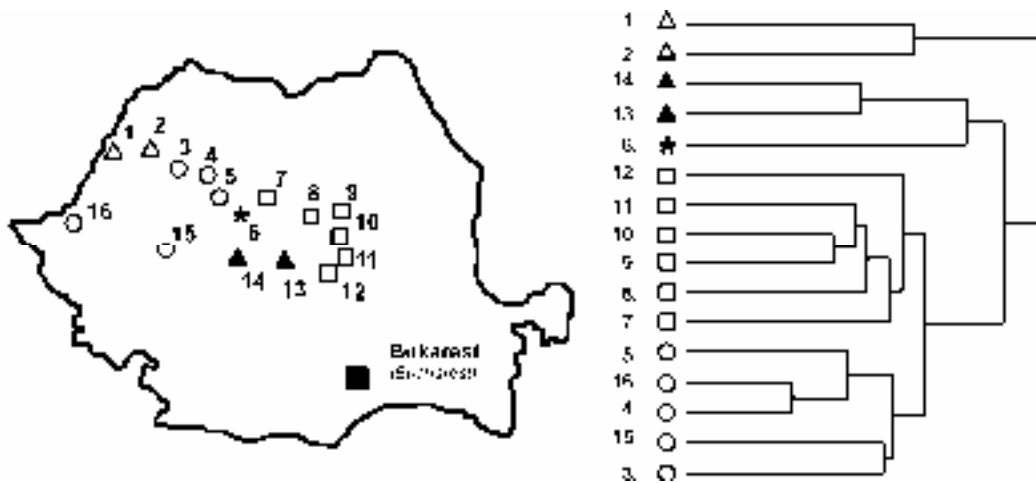
a diszkriminancia koefficienseket, ezért a diszkriminancia koefficiensek értékei alapján nem dönthető el egyértelműen az elemek szerepe (fontossága) a függvény értékének alakításában. A standardizált diszkriminancia koefficiensek használatával (4. táblázat) ez a kérdés megválaszolható.

4. táblázat. Standardizált diszkriminancia koefficiensek
Table 4: Standardized discriminant coefficients

Elem	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₆	w ₇	w ₈	w ₉	w ₁₀	w ₁₁	w ₁₂	w ₁₃
Be	-1,442	-1,117	-2,388	0,300	-0,407	0,821	-0,446	-0,902	1,794	0,782	0,833	-0,198	0,736
Cd	0,870	0,263	0,117	0,886	-0,418	0,070	-0,464	-0,112	0,245	-0,223	0,469	0,457	0,154
Tl	0,409	-0,073	0,270	-0,200	-0,331	0,369	0,295	0,379	-0,338	0,729	-0,668	0,647	-0,280
Pb	2,060	0,599	-1,294	-0,193	0,657	1,084	0,642	-0,370	-0,840	0,579	0,292	-1,367	-0,280
V	2,166	-4,709	0,766	1,683	1,813	-2,034	1,127	-0,969	1,375	0,634	0,378	0,862	0,924
Cr	-1,732	2,900	-1,257	0,399	-0,460	-0,377	-2,692	-0,298	0,541	1,317	-0,874	-0,716	-1,985
Co	2,768	3,505	1,351	-4,311	-0,061	-0,818	-0,331	2,036	-2,295	-2,649	-1,199	-0,509	0,399
Ni	-0,065	0,342	-0,650	0,742	0,573	0,379	0,294	0,273	-0,117	-0,529	0,250	0,776	-0,439
Cu	-1,519	0,033	0,039	-0,045	0,057	-0,422	0,528	0,281	-1,452	0,446	0,577	1,047	1,317
Zn	-1,109	-0,641	-0,059	0,407	-0,790	0,007	-0,026	1,860	0,947	-0,081	0,151	-0,673	-0,583
As	-2,535	-0,631	2,779	0,537	0,125	1,712	0,132	-0,984	-0,301	-0,562	-0,065	0,488	0,230
Mo	0,320	-0,550	0,092	1,089	-0,620	0,208	1,003	-0,766	0,728	0,088	-0,318	-0,791	0,606
Sb	0,268	0,787	0,236	-0,842	0,292	-0,692	0,343	-0,052	0,369	-0,272	0,297	0,455	-0,552

Műszeres analitika

Analysis with instrument



3. ábra. A települések csoportosítása a centroidok cluster analízisével

Fig. 3: Grouping of the localities with cluster analysis of centroids

Települések: 1. Nagyvárad (Oradea), 2. Élesd (Aleşd), 3. Bánffyhunyd (Huedin), 4. Kolozsvár (Cluj-Napoca), 5. Torda (Turda), 6. Radnót (Iernut), 7. Marosvásárhely (Târgu-Mureş), 8. Székelyudvarhely (Odorheiu Secuiesc), 9. Csíkszereda (Miercurea-Ciuc), 10. Tusnádfürdő (Băile Tuşnad), 11. Sepsiszentgyörgy (Sfântu Gheorghe), 12. Brassó (Braşov), 13. Fogaras (Făgăraş), 14. Nagyszeben (Sibiu), 15. Déva (Deva), 16. Arad (Arad)

5. táblázat. A levelekről lemosott por átlagos összetétele (mg/kg). Az átlagokat a településenként gyűjtött 10 minta elemzésének eredményeiből számítottuk

Table 5: Average composition of the dust washed down from leaves (mg/kg). Calculated average analytical value of 10 specimens collected in identical locality

Település/Locality	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Tl	V	Zn
<i>Jelentősen szennyezett</i> <i>Pollution of importance</i>													
Nagyvárad (1)	7,6	0,4	<0,1	5,6	33,7	193,2	4,0	31,2	129,3	2,1	0,1	17,9	395
Élesd (2)	5,7	0,3	0,4	2,2	9,1	43,4	0,7	0,4	74,2	1,6	0,1	9,2	277
<i>Közepesen szennyezett</i> <i>Average pollution</i>													
Fogaras (13)	6,6	0,2	11,4	4,6	16,0	79,7	4,6	3,1	224,7	3,6	0,2	13,1	372
Nagyszeben (14)	7,1	0,4	17,1	7,7	31,6	98,9	6,1	10,6	296,2	2,8	0,3	27,8	465
Radnót (6)	3,6	0,2	4,9	3,3	8,8	22,3	0,3	5,7	142,0	0,3	0,1	16,9	220
<i>Kevésbé szennyezett</i> <i>Less polluted</i>													
Tusnádfürdő (10)	1,1	0,1	0,6	0,7	1,7	9,6	<0,1	<0,1	41,2	0,4	0,1	2,7	86
Csíkszereda (9)	0,8	0,0	0,6	0,6	1,9	6,9	0,0	0,2	31,5	0,1	<0,1	2,4	30
Sepsiszentgyörgy (11)	1,7	0,2	1,7	2,1	7,4	24,0	0,8	7,0	43,5	0,2	0,1	7,1	153
Székelyudvarhely (8)	7,0	0,4	4,8	5,4	22,3	66,1	2,5	20,0	252,8	1,4	0,1	20,6	339
Marosvásárhely (7)	3,8	0,2	2,0	3,3	15,9	63,5	3,7	13,0	124,0	1,5	0,1	17,7	249
Brassó (12)	1,6	0,1	2,8	1,7	8,9	73,5	1,8	1,9	46,9	0,9	<0,1	5,4	131

Műszeres analitika

Analysis with instrument

A környezeti állapot jellemzése

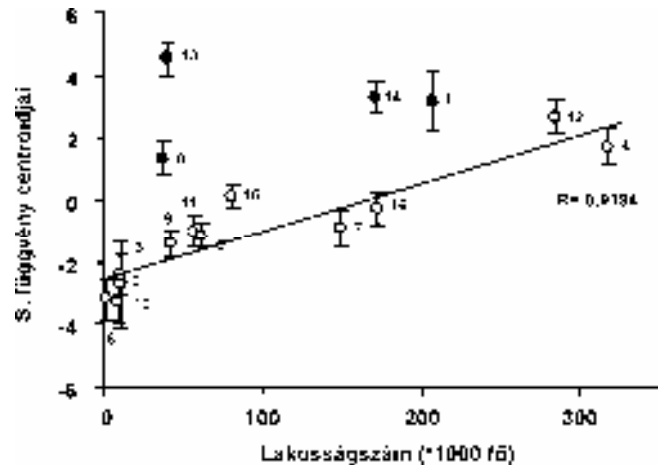
Feltételezésünk szerint a falevélre lerakódott por összetétele tükrözi a települések környezeti állapotát. A diszkriminancia analízisnél azok az elemkoncentrációk kaptak nagy súlyt, melyek alapján a települések egymástól elkülöníthetők. Ha a környezet állapotát próbáljuk jellemezni, vagy mérni, akkor általában valamilyen elvárásnak való megfelelésről, vagy valamilyen előre meghatározott kategóriákba történő besorolásról beszélünk. A levegőben, talajokban, növényi anyagokban előforduló szennyezők határértékeire általában találhatók ajánlások, ill. előírások (tanulmányokban, ill. rendeletekben). A falevelekre lerakódott port eddig nem vizsgálták önálló mintaként, ezért ilyen összehasonlításra nincs mód, de a településeket egymáshoz viszonyítva képet kaphatunk a környezet állapotáról.

A centroidok cluster analízisével kapott eredmények alapján (3. ábra) a térben egymáshoz közel elhelyezkedő településekről gyűjtött minták összetétele hasonlóságot mutatott. A levelekre kiülepedett por összetételét a lokális tényezők közvetlenül is meghatározzák, de a szennyezők terjedését és kiülepedését meghatározó meteorológiai és geográfiai tényezők nagyobb tájegységeken is hasonló összetételt alakíthatnak ki. A statisztikai analízis segített abban, hogy a településeket csoportokba soroljuk, de annak megállapításához, hogy melyik csoport tekinthető szennyezettnek, ill. kevésbé szennyezettnek a településekre jellemző átlagos koncentrációkat is meg kell vizsgálnunk (5. táblázat). Az As, Cd, Pb és Zn koncentrációja Nagyszeben és Fogarason igen jelentős, Radnót, Nagyvárad és Élesd is az erősebben szennyezett települések csoportjába tartozik. Közepesen szennyezett települések között találtuk Kolozsvárt, Tordát és Aradot, míg legkevésbé szennyezettnek Tusnádfürdő és Csíkszereda bizonyult.

A sokváltozós térben talált mintázat kialakulásáért felelős tényezők felderítése tenné teljessé a vizsgálatunkat. A levelekre kiülepedett porban meghatározott toxikus elemek forrásának azonosítására jelen tanulmányunkban nem vállalkoztunk. Ehhez szükség lenne az egyes településeken, ill. környékükön található emissziós források, a kiülepedést meghatározó meteorológiai és földrajzi viszonyok ismeretére. Eddig nem sikerült olyan részletes adatokhoz hozzájutnunk, melyek lehetővé tennék az ilyen irányú értékelést.

A környezet általános állapota összefüggésbe hozható a településen élő lakosok számával. Nagyobb lélekszámú településeken a közlekedés, a kommunális szennyezés, az ipar és a mezőgazdaság okozta környezeti terhelés is jelentősebb. A második diszkriminancia függvény értékei és a lakosság száma között szignifikáns korrelációt ($R=0,5969$) találtunk, míg a többi függvény esetében a korreláció nem volt szignifikáns. A nagyvárad (1), székelyudvarhelyi (8),

fogarasi (13) és nagyszebeni (14) minták kizárását követően a korrelációs koefficiens jelentősen nőtt (4. ábra). A második diszkriminancia függvény az összes variancia jelentős hányadát, 14,91%-át magyarázza, ezért a lakosság lélekszáma fontos háttérváltozóznak tekinthető. A négy kiemelt település (Nagyvárad, Székelyudvarhely, Fogaras és Nagyszeben) szennyezettsége jelentősebb, mint amilyenek a település mérete alapján várható.



4. ábra. A második diszkriminancia függvény értéke a lakosság számának függvényében

Fig. 4: Value of the second discriminant function vs. population of locality

Települések: 1. Nagyvárad (Oradea), 2. Élesd (Aleşd), 3. Bánffyahunyad (Huedin), 4. Kolozsvár (Cluj-Napoca), 5. Torda (Turda), 6. Radnót (Iernut), 7. Marosvásárhely (Târgu-Mureş), 8. Székelyudvarhely (Odorheiu Secuiesc), 9. Csíkszereda (Miercurea-Ciuc), 10. Tusnádfürdő (Băile Tuşnad), 11. Sepsiszentgyörgy (Sfântu Gheorghe), 12. Brassó (Braşov), 13. Fogaras (Făgăraş), 14. Nagyszeben (Sibiu), 15. Déva (Deva), 16. Arad (Arad)

Következtetések

A toxikus elemkoncentráció adatok diszkriminancia analízise alapján megállapíthatjuk, hogy a por összetétele jellemző az adott településre. Már viszonylag kis mintaszám mellett is képet alkothatunk nagyobb földrajzi egységek környezeti állapotáról. Az elemösszetétel alapján kapott sokváltozós mintázat alkalmas a városok jellemzésére, mert térben és időben felismerhető, értelmezhető csoportokat kaptunk.

Az elemkoncentráció értékekből számított diszkriminancia értékek jól jellemzik a települések környezeti állapotát. Bár a mesterséges változók önmagukban nem használhatók a szennyezettség mér-

Műszeres analitika

Analysis with instrument

tékének megállapítására, a sokváltozós mintázat kvantitatív leírására azonban jól felhasználhatók. A városokra jellemző átlagos koncentrációk ismeretében meg lehetett határozni az egyes csoportok szennyezettségének mértékét.

A sokváltozós statisztikai módszerek közül egyedülálló lehetőség a diszkriminancia analízisnél, hogy a tanulmányban megadott diszkriminancia koeficiensek (3. táblázat) felhasználhatók az újabb vizsgálatok eredményeinek értékelésére, a környezeti állapot változásának jellemzésére.

A diszkriminancia változók és a sokváltozós elemzésbe be nem vont, ún. háttérváltozók kapcsolatának vizsgálata alapján magyarázatot kaphatunk a sokváltozós mintázat kialakulására. Jelen tanulmányban a lakosság hatását vizsgáltuk. Fontosnak tartjuk megjegyezni, hogy a bemutatott modell a későbbiekben egyéb (meteorológiai, természeti- és gazdaságföldrajzi tényezők) figyelembevételével bővíthető, segítségével a tanulmányozott városok környezeti állapotáról még részletesebb kép nyerhető.

Irodalom

- [1] European Environmental Agency, Soil pollution by heavy metals, Europe's environment, the Dobris assessment, Luxembourg: Office des Publications **1995**, p 676.
- [2] *B. Wolterbeek*: Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives, *Environ. Pol.* 120 (**2002**) 11.
- [3] *A. Çelik, A. A. Kartal, A. Akdoğan, Y. Kaska*: Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using *Robinio pseudo-acacia* L. *Environ. Internat.* 31 (**2005**) 105-112.
- [4] Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. <http://www.emep.int/>
- [5] *D. Temesi, Á. Molnár, E. Mészáros, T. Feczko; A. Gelencsér, G. Kiss, Z. Krivácsy*: Size resolved chemical mass balance of aerosol particles over rural Hungary. *Atmospheric Environment*, **2001**, 35(25), 4347-4355.
- [6] *J. E. Ferguson, N. D. Kim*: Trace elements in street and house dusts: sources and speciation *Sci. Total Environ.*, **1991**, 100, 125-150.
- [7] *E. De Miguel, J. F. Llamas, E. Chacón, T. Berg, S. Larssen, O. Røyset, M. Vadset*: Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: Unleaded petrol and urban lead *Atmos. Environ.* 31 (17), **1997**, 2733-2740.
- [8] *Salma, I.; Maenhaut, W.; Zemplén-Papp, É.; Zárai, Gy.*: Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: Physicochemical properties of inorganic species *Atmospheric Environment*. **2001**, 35, 4367-4378.
- [9] *E. B. Culbard, I. Thornton, J. Watt, M. Wheatley, S. Moorcroft, M. Thompson*: Metal contamination in british urban dusts and soils. *J. Environ. Qual.*, **1988**, 17 (2), 226-234.
- [10] *J. W. C. Wong, N. K. Mak*: Heavy metal pollution in children playgrounds in Hong Kong and its health implications, *Environ. Technol.*, **1997**, 18, 109-115.
- [11] *S. M. Naqerotte, J. P. Day*: Lead concentration and isotope ratios in street dust determined by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*, **1998**, 123, 59-62.
- [12] *C. Hamamci, B. Gumgum, O. Akba, S. Erdogan*: Lead in urban street dust in Diyarbakir, Turkey. *Fresen. Environ. Bull.*, **1997**, 6, 430-437.
- [13] *R. M. Harrison, D. P. H. Laxen, S. J. Wilson*: Chemical association of lead, cadmium, copper and zinc in street dust and roadside soil. *Environ. Sci. Technol.*, **1981**, 15, 1378-1383.
- [14] *M. G. Gibson, J. G. Farmer*: Multi-step chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Pollut. B*, **1986**, 11, 117-135.
- [15] *O. W. Lau, S. F. Luk*: Leaves of *Bauhinia blakeana* as indicators of atmospheric pollution in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 35 (**2001**) 3113-3120.
- [16] *M. Schuhmacher, M. Meneses; S. Granero, J. M. Llobet, J. L. Domingo*: Trace metals in vegetation grown near to an old municipal solid waste incinerator from Catalonia, Spain. *Fresen. Environ. Bull.* **1998**, 7(1-2), 42-50.
- [17] *L. Kunst, A. L. Samuels*: Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. *Prog. Lipid Res.* **2003**, 42(1), 51-80.
- [18] *Gulz, P.G. J.*: *Plant Physiol.* **1994**, 143, 453.
- [19] *Kovács M.; Podani J.; Tuba Z.; Turcsányi G.* *A környezet-szennyezést jelző és mérő élőlények, Mezőgazdasági Kiadó: Budapest, 1986*, 1-165.
- [20] *V. A. Jouraeva, D. L. Johnson, J. P. Hassett, D. J. Nowak*: Differences in accumulation of PAHs and metals on the leaves of *Tilia euchlora* and *Pyrus calleryana*. *Environ. Pollut.* **2002**, 120, 331-338.
- [21] *D. W. Dockery, C. A. Ill. Pope; X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, Jr. B. G. Ferris, F. E. Speizer*: An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New Engl. J. Med.* **1993**, 329(24), 1753-1759.
- [22] *J. Schwartz, D. W. Dockery, L. M. Neas*: Is daily mortality associated specifically with particles? *J. Air Waste Manage.* **1996**, 46, 927-939.
- [23] *A. Hunt; J. Jones, F. Oldfield*: Magnetic measurements and heavy metals in atmospheric particles of anthropogenic origin. *Sci. Total. Environ.* **1984**, 33, 129-139.
- [24] *P. J. Flanders*: Collection, measurement, analysis of airborne magnetic particulates from pollution in

Műszeres analitika

Analysis with instrument

- the environment. *J. Appl. Phy.*, **1994**, 75, 5931-5936.
- [25] *D. Temesi, Á. Molnár, E. Mészáros, T. Feczko*: Seasonal and diurnal variation in the size distribution of fine carbonaceous particles over rural Hungary. *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 139-146.
- [26] *D. Houthuijs, O. Breugelmans, G. Hoek, É. Vaskövi, E. Miháliková, J. S. Pastuszka, V. Jirik, S. Sachelarescu, D. Lolova, K. Meliefste, E. Uzunova, C. Marinescu, J. Volf, F. de Leeuw, H. van de Wiel, T. Fletcher, E. Lebre, B. Brunekreef*: PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in Central and Eastern Europe: results from the Cesar study. *Atmospheric Environment*, **2001**, 35 (15), 2757-2771.
- [27] *Margitai Z., Braun M.*: Falevelekre rakódott por mennyiségének meghatározása turbidimetriás módszerrel. *Anyagvizsgálók lapja*, **2005**, 4, 127-128.
- [28] *Margitai Z., Braun M., Posta J.*: Légszennyezettég jellemzése falevelekre ülepedett por szervesen komponenseinek elemzése alapján. *Anyagvizsgálók lapja*, **2005**, 2, 61-64.
- [29] *Margitai Z., Braun M.*: Nyolc európai város légszennyezettégének vizsgálata falevelekről gyűjtött por elemösszetételének diszkriminancia analízisével. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2005**, 111, 38-41.
- [30] *Horvay Gy., Ed.*: Sokváltozós adatelemzés (*Kemo-metria*), Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, **2001**, 32-68.