



**НАЦИОНАЛЕН ИНСТИТУТ ПО ГЕОФИЗИКА,
ГЕОДЕЗИЯ И ГЕОГРАФИЯ
БАН**

ПРИЛАГАНЕ НА МАГНИТНИ МЕТОДИ ЗА ОЦЕНКА НА СТЕПЕНТА НА ЗАМЪРСЯВАНЕ НА ГРАДСКА СРЕДА

АВТОРЕФЕРАТ

на

ДИСЕРТАЦИЯ

**за придобиване на образователна и научна степен
“доктор” по специалност 4.4. “Науки за Земята” (“Земен
магнетизъм и гравиметрия”)**

на

Петър Йорданов Петров

**Научен консултант:
доц. д-р Даниела Йорданова**

София, 2015г.

Дисертационната работа съдържа 193 страници, включва 105 фигури, 20 таблици, 1 карта и 1 Приложение. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съвпадат с тези в дисертацията. Библиографията обхваща 141 заглавия.

Изследванията, представени в дисертационния труд са проведени основно в Палеомагнитната лаборатория към секция “Земен магнетизъм” от Департамент “Геофизика”, както и в някои чуждестранни лаборатории.

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от разширен семинар на Департамент “Геофизика” към НИГГГ – БАН, проведен на 28.05.2015г.

Благодарности

Бих желал да изкажа искрена и дълбока благодарност на моя научен консултант, доц. д-р Даниела Йорданова, която ме привлече към научните разработки и постижения в своята професионална област още по време на първите ни срещи като студент по Приложна геофизика в МГУ „Св. И. Рилски“. Доц. Йорданова сподели с желание и готовност големия си научноизследователски опит и авторитет, поради това за мен бе изключителен шанс да бъда неин докторант, което, освен че е висока школа, е и голяма отговорност.

С уважение поднасям своята благодарност и признателност на проф. д-р Диана Йорданова, която през всичките години на разработване на дисертационния труд ми гласува доверие и не пожали своите сили и време, за да ми окаже съдействие от научно и практическо естество.

Изказвам изключителна благодарност на Росица Михайлова, както и на всички колеги от Лабораторията по Палео- и археомагнетизъм за помоща в провеждането на множеството експерименти и измервания.

Резюме

Опазването на околната среда е една от основните предпоставки за подобряване на здравето на населението, осигуряването на устойчив растеж и конкурентоспособност. Особено актуален е проблемът за състоянието на градската среда, където освен естествените източници на прах от голямо значение са многобройните източници на антропогенно замърсяване – транспорт, индустриални дейности, производство на електроенергия, отоплителни инсталации и други емисии от човешката дейност. Получаването на детайлна картина на нивото на замърсяване в различни части на градската среда и ефекта от локалните замърсявания не може да се осъществи посредством класическите мониторингови станции за състоянието на атмосферния въздух поради необходимостта от значителни финансови и трудови ресурси. Поради това, въвеждането на косвени методи, чрез които може да се получи икономически ефективна, бърза и детайлна информация за горещите точки в градската среда, да се провежда систематичен мониторинг на измененията и сезонността в степента на замърсяване, е от важно значение. Един такъв метод за оценка на замърсяването на околната среда е т.нар. магнитометричен метод. Той се прилага широко през последните 10-15г. за картиране и мониторинг на степента на антропогенно замърсяване на почви, седименти и градска прах.

Основната цел на настоящата работа е установяването на степента на замърсяване на градската среда в различни градове в България чрез използването на магнитометричния метод и връзката между магнетизма на градската прах и основните източници на антропогенно замърсяване.

За постигане на поставената цел са решени следните **задачи**:

1) Изследвани са детайлно магнитните свойства на вътрешна и външна отложена градска прах за проби от шест града в България (София, Бургас, Русе, Плевен, Пловдив и Стара Загора), събирани ежесечно в периода май 2009 – ноември 2010г. За вътрешни помещения са избрани училища или други обществени сгради с цел да се изключи максимално наличието на вътрешни източници на замърсяване. Анализирани са получените времеви вариации в различни магнитни параметри и е направена съпоставка с данните за съдържанието на ФПЧ10 в атмосферния въздух за изследваните локалитети.

2) Изследвани са съдържанията на набор от тежки метали и съдържанието на полиароматни въглеводороди за избрана извадка от вътрешните и външните прахове. Проведен е факторен и корелационен анализ за определяне на съществуващите взаимовръзки между магнитните и геохимични параметри на изследваните колекции.

3) Изследвана е взаимовръзката между магнитните параметри на градската прах и някои здравни индикатори;

4) Изследвани са детайлно магнитните свойства на улична прах за проби от шест града в България (София, Бургас, Русе, Плевен, Пловдив и Стара Загора), събирани ежесечно в периода май 2009 – ноември 2010г. в близост до локалитетите за отбор на вътрешни и външни прахове.

5) Изследвани са съдържанията на набор от тежки метали за избрана извадка от колекциите улична прах и е анализирана взаимовръзката между получените магнитни и геохимични данни чрез факторен и корелационен анализ.

6) Проведено е детайлно магнитометрично картиране на основните транспортни артерии в гр. София и гр. Кърджали за определяне на най-замърсените райони в рамките на градовете;

7) Събрани и анализирани с магнитни методи са допълнителни проби от улична прах от други градове в България (Видин, Силистра, Ямбол, Хасково). Изследвана е взаимовръзката между магнитната възприемчивост на уличната прах и интензивността на автомобилния трафик в съответните населени места чрез съпоставка с демографски данни от НСИ;

8) Проведени са аеробиологични изследвания за определяне на присъствието на полиени във външни и вътрешни прахове;

9) Направени са изследвания със сканиращ електронен микроскоп (SEM) на единични антропогенни и литогенни частици от вътрешна, външна и улична прах, както и на поленови зърна.

Основните резултати могат да се систематизират в следните заключения:

1) Изследванията на **уличната** прах от шестте града на мониторинг, включващи магнитни и химически анализи, позволи провеждането на факторен анализ и идентифицирането на основните източници на градско замърсяване. Основният фактор, обясняващ 31% от дисперсията (total variance) в изследваните данни са емисиите от не-горивни източници в транспорта, свързани с отделяне на големи количества олово. Вторият по важност фактор, отговорен за 25% от дисперсията, се обяснява с индустриални източници (ТЕЦ, металургия) (с изключение на гр. Бургас, където доминира литогенната компонента) и метални добавки в горивата. Третият фактор (даващ 15% обяснение на дисперсията) отразява емисиите от горивни процеси в ТЕЦ или емисии от нефтопреработвателни предприятия; а четвъртият фактор се свързва с влиянието на размера на феромагнитните частици в общия магнитен сигнал. Резултатите показват, че магнитните свойства на уличната прах детайлно отразяват антропогенното замърсяване от транспорта.

2) Прилагането на детайлно магнитометрично картиране на степента на замърсяване на градовете София и Кърджали дава прецизна картина на най-замърсените райони в двата града. В София това са най-натоварените транспортни артерии и главните кръстовища. В Кърджали основен източник на замърсяване на градската среда е индустрията, поради което най-висока степен на замърсяване е установена в южните части на града, близо до ОЦК, докато северните райони показват ниска степен на замърсяване.

3) За улична прах, събрана от 11 различни града в България (София, Кърджали, Хасково, Русе, Силистра, Видин, Ямбол, Бургас, Плевен, Пловдив, Стара Загора) е установено, че средната (или медианна) стойност на магнитната възприемчивост нараства с увеличаване броя на областното градско население. Това показва, че основният източник на магнитния сигнал и на замърсяването на градската среда е автомобилния трафик. Данните за градовете Бургас и Кърджали, където основните източници на магнитни частици не са свързани с транспорта, не следват установената тенденция.

4) Получени са времевите редове на измененията в мас-специфичната магнитна

възприемчивост и скоростта на седиментация за вътрешните и външните прахове от 12 локалитета в шестте града на мониторинг. Установено е, че липсва корелация между вариациите на магнитната възприемчивост и количеството ФПЧ10 (по данни от мониторинговите станции на РЗИ). Изчислени са средногодишните стойности на количеството отложена прах за отделните локалитети, вземайки пред вид месечните скорости на отлагане. Получените стойности са в интервала 6 – 15 g/m²/yr. Най-голямо средногодишно количество отложена прах е характерно за Стара Загора и Плевен - 71 g/m²/yr. Сравнението на резултатите показва, че външната прах винаги има максимални стойности на магнитната възприемчивост с изключение на данните за гр. Бургас. Това означава, че фината магнитна фракция, съпътстваща антропогенните замърсители, се отлага по-високо от нивото на земната повърхност (пътните артерии), но не може да проникне ефективно във вътрешните помещения.

5) Проведените детайлни магнито-диагностични изследвания показват, че основният магнитен минерал в градската отложена прах е от магнетитов тип. Магнитните характеристики, получени чрез хистерезисни измервания са в подкрепа на хипотезата, че в отложената градска прах преобладават магнетитовите частици с размери около 1-3µm, което съответства на псевдоеднодоменно състояние. Допълнителните анализи чрез дифузно отразена светлина (DLS) установяват присъствието и на частици с наноразмери (20-30nm), които вероятно са с антропогенен произход.

6) Изследвано е съдържанието на полиароматни въглеводороди (РАН) във външни прахови проби, събрани през летните месеци на 2009г. (юни – август). Установено е, че пълното количество РАН нараства при увеличаване на коерцитивността на магнитната фракция на праховите проби. Това предполага, че РАН вероятно присъстват като повърхностно абсорбирани върху частиците на железните окиси или като съпътстваща фракция на фините магнитни частици.

7) За пръв път е установено, че големината на отношението на мас-специфичната магнитна възприемчивост на външната прах към магнитната възприемчивост на дребната механична фракция на уличната прах се увеличава с увеличаване на смъртността в резултат на болести на дихателната система. Този резултат е предпоставка за разработването на ефективен магнитометричен подход за оценка на здравния риск в различни градски ареали.

8) Най-голямо увеличение на броя на поленовите зърна през пролетно-летните месеци е установено в праховете от Бургас, Стара Загора и Русе, а най-малко – в Пловдив.

9) Електронно-микроскопските изследвания на единични частици от различни видове прах показват наличието на многобройни антропогенни частици със сферична или неправилна форма, в които има значително съдържание на желязо и на редица тежки метали, като хром, олово, цинк и др., а поленовите частици се характеризират с наличието на полепнали по повърхността им метални частици. Литогенните частици се характеризират с елементарен състав, типичен за скалите от земната повърхност - Mg, Al, Si, Ti, Fe.

СТРУКТУРА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Дисертацията е структурирана в шест глави, приноси и списък с цитираната литература. Уводната част и първите 3 глави представят целите, задачите, проблемите в изследването на замърсяването на градската среда и източниците на това замърсяване, основните понятия от магнетизма, съвременното състояние на магнитометричните изследвания за оценка на антропогенното замърсяване. В Глави 4, 5 и 6 са изложени експерименталните данни и е направена дискусия върху получените резултати.

Във Въведението се разглежда актуалността на изследванията. Дефинирана е основната цел и поставените задачи за постигането ѝ.

Един от основните проб леми в опазването на околната среда е състоянието на градската среда, където освен естествените източници на прах от голямо значение са многобройните източници на антропогенно замърсяване – транспорт, индустриални дейности, производство на електроенергия, отоплителни инсталации и други емисии от човешката дейност. Действащите ограничен брой мониторингови станции за състоянието на атмосферния въздух не могат да дадат детайлна картина на нивото на замърсяване в различни части на градската среда и ефекта от локалните замърсявания. Поради това въвеждането на косвени методи, чрез които може да се получи евтина, бърза и детайлна информация за горещите точки и да се провежда систематичен мониторинг на измененията и сезонността в степента на замърсяване, е от важно значение. Такъв метод за оценка на замърсяването на околната среда е т.нар. магнитометричен метод. Той се прилага широко през последните 10-15г. за картиране и мониторинг на степента на антропогенно замърсяване на почви, седименти и градска прах. Методът се базира на факта, че повечето индустриални производства, транспорта и ТЕЦ-ове изхвърлят в атмосферата заедно с тежките елементи и значително количество силно магнитна фракция (Gomes et al., 1999; McLennan et al., 2000; Abdul-Razzaq and Gautam, 2001; Kukier et al., 2003; Donaldson et al., 2005). В резултат се увеличава магнитната възприемчивост на замърсените обекти. По този начин чрез бързите и евтини магнитни измервания (полеви и лабораторни) на големи площи и гъста мрежа от измервателни пунктове могат точно да се идентифицират местата с най-силно замърсяване, което да се използва като начална информация и планиране на локалитети за подбор на проби за класически геохимични анализи.

Основната цел на настоящата работа е установяването на степента на замърсяване на градската среда в различни градове в България чрез използването на магнитометричния метод и връзката между магнетизма на градската прах и основните източници на антропогенно замърсяване..

За постигането на основната цел са дефинирани следните специфични **задачи**:

- 1) мониторинг на магнитния сигнал от улична, външна и вътрешна отложена градска прах за изследване на влиянието на основните източници върху магнитния сигнал и градското замърсяване;
- 2) установяване на носителите на магнитния сигнал в различните видове прах, техния вид, размери и свойства;
- 3) изследване на връзката между магнитните характеристики и съдържанието на тежки метали и полиароматни въглеводороди в градската прах;
- 4) изследване на взаимовръзката между магнитния сигнал на различните видове градска прах и здравните индикатори
- 5) прилагане на магнитометричния метод за картиране на степента на замърсяване на основните транспортни артерии в гр. София и гр. Кърджали и установяване на основните източници на вредните емисии.

- 6) създаване на база данни за магнитните характеристики на улична прах от градове в България и установяване на общи тенденции и зависимости.
- 7) Използване на физически методи (SEM, спектроскопия) и аеробиологични изследвания за характеризирание на морфологията, размера и вида на антропогенните частици и полени в градската прах.

В Глава 1 „Източници на антропогенно замърсяване в градска среда” се разглеждат основните източници на антропогенно замърсяване в градската среда. Най-важните са транспортът (главно автомобилния) и емисиите от изгаряне на горива в стационарни източници (частни отоплителни инсталации, търговски и индустриални отоплителни инсталации, електроцентрали работещи с твърдо гориво и др.). Разгледани са основните физични характеристики на фините прахови частици (ФПЧ). По-подробно е обърнато внимание на размера на праховите частици, представен чрез т.нар. аеродинамичен диаметър. Използването на аеродинамичния диаметър е обусловено от няколко причини: 1) този параметър фактически определя транспорта и отлагането на частиците; 2) определя отлагането на частици в дихателната система на човека; 3) има връзка с източника и химичния състав на частиците. ФПЧ имат различен произход, химичен състав и размери. Твърдите частици в атмосферата съставляват важна част от замърсителите на атмосферния въздух заедно с тези в газообразно състояние и парите. В зависимост от размера на частиците, те могат да остават продължително време във въздуха или да седиментират върху различни повърхности (т.нар. отложена прах).

Във втората част на главата подробно са описани източниците на прахови частици от транспорта и техните характеристики:

- емисии от горивните инсталации в автомобилите (включително горивата и смазочните масла);

- емисии от абразивните процеси (не-горивни процеси) (износване на гумите, износване на спирачната система, изхабяване на катализатора и др.)

- преотлагане на тротоарна прах в резултат на турбуленцията, предизвикана от движението на превозните средства (вторично замърсяване).

- вторични аерозоли, формирани в резултат на кондензиране на твърди частици при химически реакции във въздуха

В третата част са описани основните индустриални източници на ФПЧ, като основните замърсители могат да се групират в следните категории: а) производство на енергия; б) производство и обработка на метали; в) добивна промишленост; г) химическа промишленост; д) отпадъци и отпадни води; е) дървопреработвателна промишленост и производство на хартия. В четвъртата част е обърнато внимание на качеството на въздуха във вътрешните помещения и възможните вътрешни източници на замърсяване с прахови частици. Такива са например: пушенето на цигари, готвене, отопление с керосинов уреди, изгаряне на дърва в камините, горене на ароматни свещи, почистване с прахосмукачки, работа на офис уреди и други (Colbeck and Nasir, 2010; Morawska and Salthammer, 2003). Част от замърсителите идват от външни източници чрез дифузия, турбулентни потоци през прозорци и врати и механически привнесени вътре от човешка дейност.

В края на главата е разгледана връзката между количеството и размерите на ФПЧ в атмосферния въздух и здравето на хората. В редица изследвания е установено, че основният дял на частиците, попаднали в дихателната система на човека имат аеродинамичен диаметър от порядъка на 2.5 μm (Brunekreef, 2000; Pope, 2000). Тези ултра фини частици са най-тясно свързани с негативните ефекти върху човешкото здраве. Дребните частици имат относително голяма повърхност, което ги прави много ефективни носители на абсорбирани неорганични и

органични съединения като йони, метали, въглеводороди. Това допълнително увеличава тяхната токсичност (Jong and Borm, 2008). От гореизложените факти става ясно, че емисиите от транспорт и останалите антропогенни замърсители в градска среда причиняват не само запрашаване на атмосферния въздух, но представляват сериозен риск за човешкото здраве (Pope et al., 1995; Wichmann and Peters, 2000).

В първата част на **Глава 2 „Магнитни свойства на веществото, магнитни минерали”** са разгледани основните процеси на намагнитване на веществото, основните групи вещества в зависимост от техните магнитни свойства – диамагнити, парамагнити и феромагнити, в зависимост от реакцията им при поставянето им под въздействие на външно магнитно поле. По-подробно е изложена същността на феромагнетизма и процесите, протичащи в различните типове феромагнити („истински” феромагнити; феримагнити, антиферомагнити и антиферомагнити с паразитен феримагнетизъм). Дефинирани са основните параметри на хистерезисните криви. По-подробно е разгледан въпроса за доменната структура на веществото и свойствата на частици с различен брой домени. Най-общо, домовете възникват поради стремежа на всяка система към състояние с минимална енергия. Поради това по-големите частици се разделят на области (домени), в които посоката на намагнитеността на отделните магнитни моменти е еднаква, а посоката на намагнитеността в отделните домени е такава, че максимално да се компенсира резултантната намагнитеност. Частици съставени от два до шест домена се наричат псевдоеднодоменни, а такива от повече от шест домена са многодоменни. При намаляване размера на частицата се достига до т.нар. праг на еднодоменност и частицата преминава в еднодоменно състояние. Суперпарамагнетизмът е форма на магнетизъм в частици с наноразмери, в които намагнитеността може произволно да променя посоката си под въздействие на термични флуктуации. В следващата част от тази глава е дефинирана т.нар. безхистерезистната остатъчна намагнитеност (ARM) и изотермичната остатъчна намагнитеност (IRM), които заедно с магнитната възприемчивост (χ) са параметри, широко използвани за определяне на концентрацията, вида и размера на феромагнитните частици. Представени са основните емпирично получени зависимости на различните магнитни характеристики от вида на железния окис и размера на зърната, които се използват много често магнито- диагностичните изследвания. В последната част на Глава 2 са систематизирани основните характеристики на най-често срещаните феромагнитни минерали – магнетит, магхемит, хематит, гьотит, титаномагнетит, пиротит – като структура, температура на Кюри/Неел; стабилност спрямо нагряване, характерни структурни превръщания и др.

В **Глава 3 „Прилагане на магнитните методи за оценка на замърсяването на околната среда- същност на метода и състояние на проблема”** е направен кратък литературен обзор на съвременното състояние на проблема и използването на магнитометричния метод за оценка на степента на замърсяване на градската среда. Редица автори (напр. Marie et al., 2010; Lu et al., 2005; Sagnotti and Winkler, 2012) установяват, че основният магнитен минерал в емисиите от дизелови и бензинови двигатели и от спирачната система, е магнетит с многодоменни размери, а съдържанието на олово, мед и желязо показва значима корелация с магнитните параметри магнитна възприемчивост, безхистерезисна намагнитеност, изотермична намагнитеност. Увеличаването на магнитния сигнал в резултат на замърсяването на околната среда от транспорта е детайлно изследвано в публикацията на Hoffmann et al. (1999), където е показано, че магнитната възприемчивост на почвата от двете страни на магистрала в Германия нараства десет

пъти в близост до пътя (достигат стойности от $200 - 300 \times 10^{-5}$ SI) в сравнение със стойностите за точките, отдалечени от пътя. Подобни резултати са получени и в редица други изследвания (Charlesworth and Lees, 2001; Moreno et al., 2003; Gautam et al., 2004; Shilton et al., 2005; Kim et al., 2007, 2009; Yang et al., 2010). Максималните стойности на магнитната възприемчивост са директно свързани с основните най-натоварени с трафик артерии и тези, които са в близост до металургични предприятия. Установено е още, че процесите на горене водят до възникване на магнитни сферули и агрегати (Muxworthy et al., 2001; Moreno et al., 2003; Shilton et al., 2005; Maher et al., 2008), докато абразивните и корозионни процеси са свързани с продукцията на магнитни агрегати с неправилна форма (Kim et al., 2007; Maher et al., 2008). Установено е наличието на корелация между магнитните свойства на праховите проби и метеорологичните данни (Muxworthy et al., 2001, 2003, Morris et al., 1995; Spassov et al., 2004), количеството тежки метали (Lu et al., 2005, Morris et al., 1995; Spassov et al., 2004; Kim et al., 2007; Robertson et al., 2003) и коефициента на замърсяване (Tomlinson Pollution Load Index - PLI) (Lu et al., 2007; Canbay et al., 2010). Всички публикувани досега резултати свързани с магнитни изследвания на улична прах свидетелстват за тясната връзка между магнитния сигнал и токсичните елементи. Тя е специфична за всяко изследвано място тъй като е свързано с конкретния източник на замърсяване и отразява локалните особености и комбинации от фактори.

Глава 4 „Изследвания на улична прах. Мониторинг на замърсяването от автомобилния трафик в избрани локалитети и картиране степента на замърсяване на някои градове в България” е най-обемната глава в дисертацията. Започва с описание на местата и методологията на пробовземането по градове, както и периода на мониторинга.



Карта 1. Местоположение на градовете, от които е изследвана улична прах

Проведени са два вида изследвания върху улична прах: а) ежемесечен мониторинг в 17 локалитета от 6 града в България (означени със син символ върху Карта 1: София, Плевен,

Русе, Бургас, Стара Загора, Пловдив); и б) еднократно опробване на улична прах от други градове (червените символи върху картата: Видин, Силистра, Ямбол, Хасково, Кърджали)

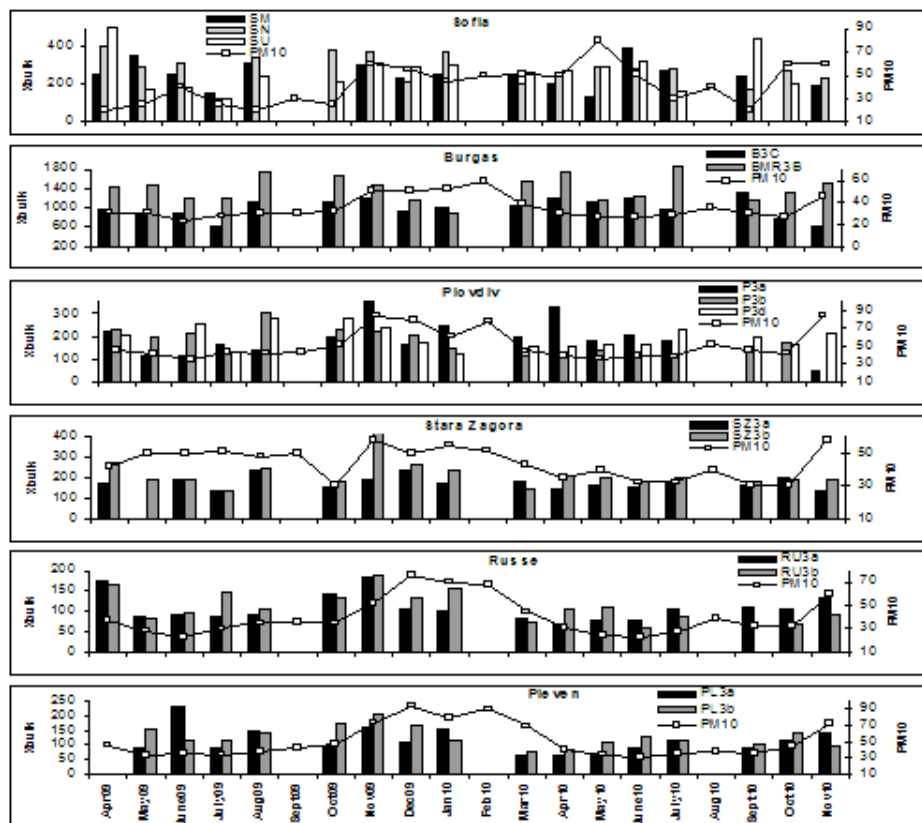
Накратко са описани същността и целите на приложените експериментални методи за изследване на магнитните свойства на уличната прах, като е отделено внимание на използваната апаратура за провеждане на магнитните изследвания. Първоначално прахта е пресята през сито 1мм. Върху така пресетия материал са проведени измервания на магнитната възприемчивост (X_{bulk}) на капа-мост KLY-2 Kappabridge (Agico, Czech Rep.). След това праховият материал е пресят през сито с размер на отвора 0.063 mm, като по този начин са получени фракции с размер $d > 0.063 \text{ mm}$ (по-нататък наречена “едра фракция” (“coarse”)) и $d < 0.063 \text{ mm}$ (по-нататък наречена “фина фракция” (“fine”)). Магнитната възприемчивост на получените две фракции (X_{fine} и X_{coarse}) също е измерена на капамост KLY-2. Върху специално подготвени кубични образци са направени лабораторни измервания на изкуствено създадени намагнитености – безхистерезисна (ARM) и изотермична (SIRM), придобита в постоянно магнитно поле 2Т. За определяне на вида на магнитните минерали е проведен термомагнитен анализ на високо-температурното поведение на магнитната възприемчивост, като са измерени кривите на нагриване от стайна температура до 700°C и изстиване, както и стъпково температурно размагнитване на ARM и проследяване на поведението на магнитната възприемчивост в процеса на това стъпково размагнитване. За избрани образци (17 броя) е направено изследване на съдържанието на тежки метали (As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) след разлагане на праховия материал в aqua regia и измерване чрез атомно-абсорбционна спектроскопия. Определени са формите на желязото (аморфно и кристалинно) за 10 броя проби. За целта е проведено извличане чрез амониев оксалат за определяне на аморфното желязо и извличане с дитионит (Cornell & Schwertmann, 2003) на кристалинните форми на желязото.

Във втората част на главата подробно са разгледани получените експериментални резултати. Те могат условно да се разделят на следните групи: 1) Изследване на месечните вариации в стойностите магнитната възприемчивост за пресетите през 1мм сито прахове, както и в месечните стойности на X_{fine} , X_{coarse} , ARM, IRM на фината и едрата механични фракции; 2) резултати и дискусия на магнитодиагностичните изследвания за определяне на вида и размера на феримагнитните частици в уличните прахове от шестте града на мониторинг; 3) резултати от химическите и немагнитни изследвания и корелацията им с получените магнитни параметри.

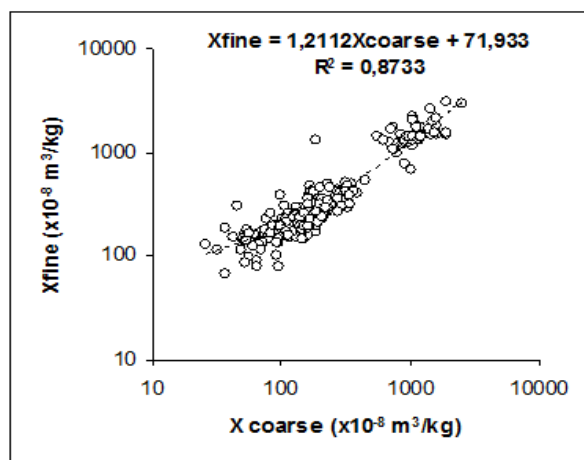
1.Мониторинг на месечните вариации в магнитните параметри на уличната прах

Магнитната възприемчивост на началния материал (преди разделянето на фина и едра фракции) показва големи вариации по време на мониторинговия период, които обаче не показват очевидна връзка с измерванията на количеството Фини Прахови Частици (ФПЧ (PM10)) в съответните мониторингови станции. Това може да се дължи на редица причини като например: 1) уличната прах съдържа голямо количество ЕДРИ частици; 2) Принос на локални източници на прахов материал. Разликата в разпределението по размери на уличната прах и на ФПЧ10 играе основна роля, тъй като е добре документиран фактът, че в резултат на абразията и ерозията от различни части на превозните средства се образуват едри по размер желязо-съдържащи частици, които имат значителен принос към количеството на уличната прах и нейните магнитни свойства (Hoffmann et al., 1999, Bucko et al., 2011). Поради тази причина, се опитахме да намалим влиянието на най-едрата фракция чрез разделянето на началния материал на едра и фина фракции. Във всички локалитети магнитната възприемчивост на

дребната фракция е по-висока от тази на едрата фракция, като не винаги големината на тази разлика е еднаква за различните месеци. Полученият резултат е логичен, имайки предвид факта, че най-силно магнитните антропогенни частици са свързани с фракцията с микрометрични размери (Jordanova et al., 2006; Hoffmann et al., 1999).

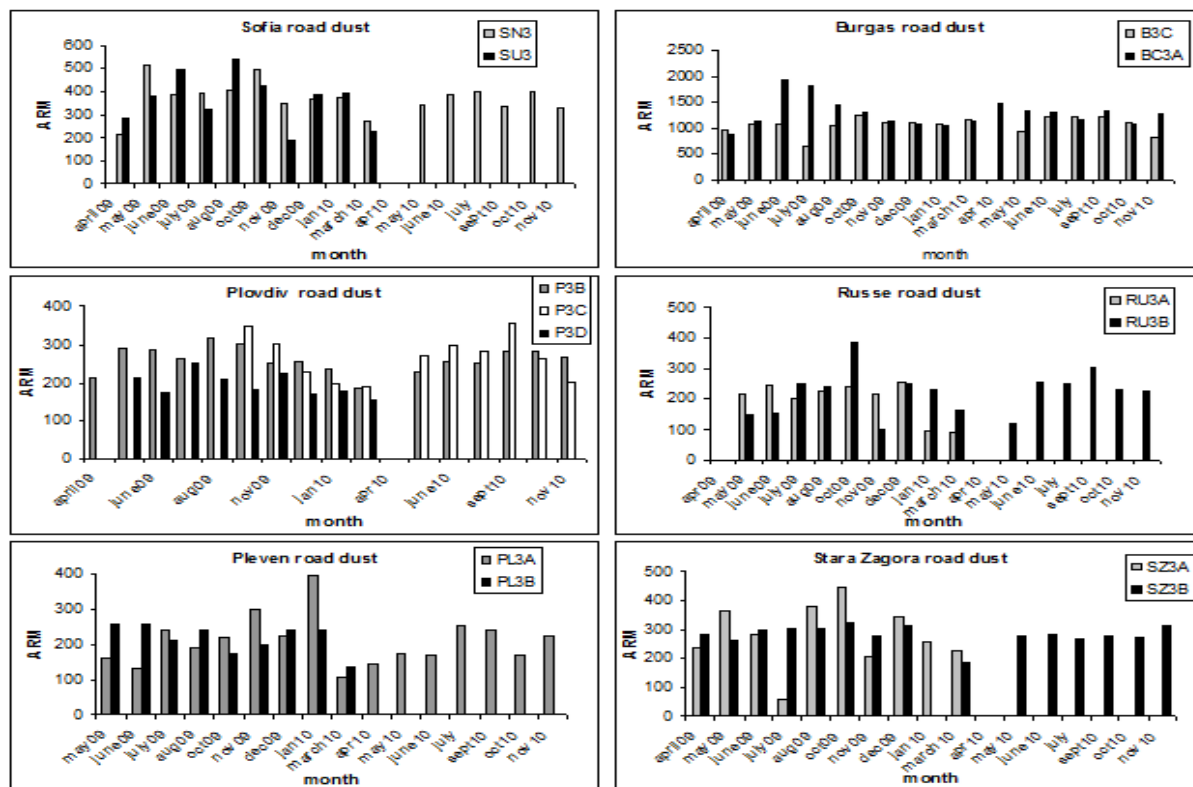


Фигура 4.1. Месечни вариации на магнитната възприемчивост X_{bulk} и на съдържанието на ФПЧ10 за локалитетите на мониторинг



Фигура 4.8. Връзка между магнитната възприемчивост на дребната и на едрата фракции от улична прах за шестте града от мониторинга.

За дребната фракция от уличната прах е изследвана безхистерезисна намагнитеност (ARM) и изотермична остатъчна намагнитеност (IRM2T), тъй като в сигнала на остатъчните намагнитености не дават принос най-фините суперпарамагнитни частици, както и парамагнитните минерали (които могат значително да оказват влияние на стойността на магнитната възприемчивост).

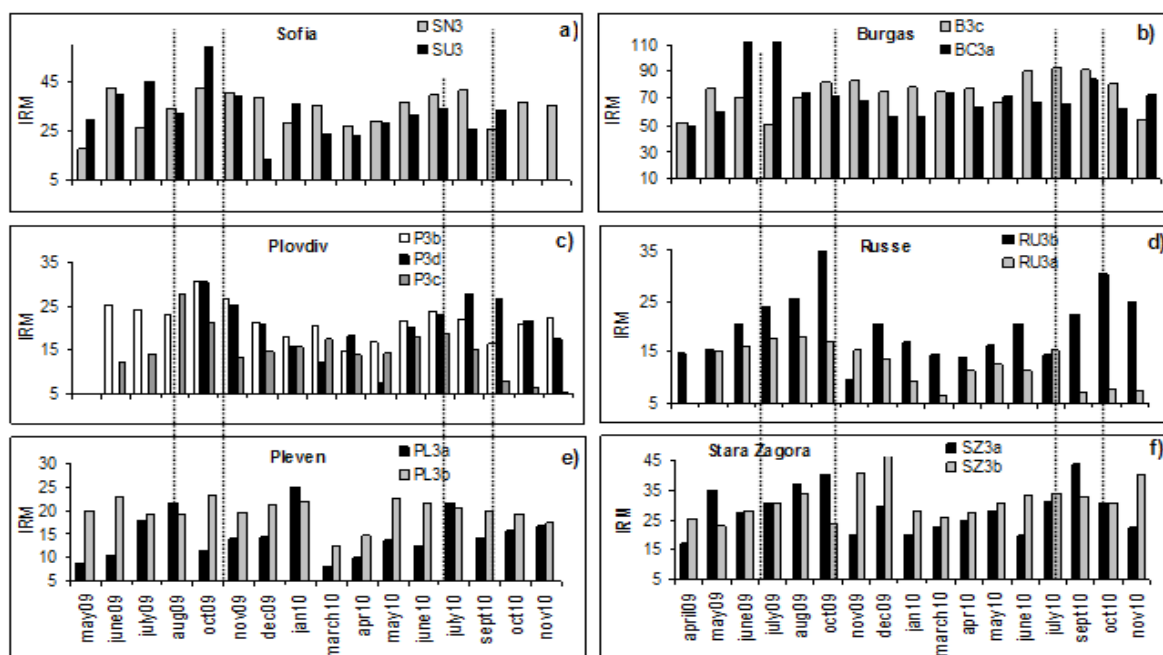


Фигура 4.9. Месечни вариации в безхистерезисната намагнитеност (ARM е показана в единици $\times 10^{-6}$ A/m) за локалитетите от шестте града на мониторинга.

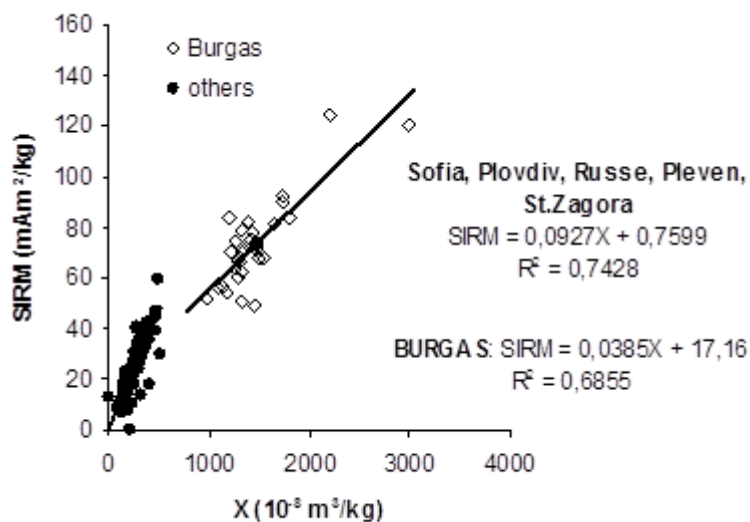
Основна закономерност, която се установява при сравнението на получените промени в ARM и в магнитната възприемчивост е тяхната ко-вариантност. Това води до извода, че в магнитната възприемчивост голям принос имат дребните частици, носещи остатъчна намагнитеност. Освен това, забелязва се известна сезонност в големините на ARM – за градовете София, Пловдив, Русе и Стара Загора (данните само за 2009г) максимални ARM се установяват през есенно-зимните месеци (септември-декември), а минимума – през летните месеци. За градовете Бургас и Плевен е трудно да се каже, че има някаква систематика във вариациите на ARM, тъй като измерените стойности за различните локалитети често показват противоположни тенденции. Тези заключения се потвърждават и от установената позитивна корелация между магнитната възприемчивост (X) и ARM.

Месечните вариации в изотермичната намагнитеност на насищане на фината фракция от уличните прахове показва по-систематични сезонни вариации от ARM. Добре изразен максимум в IRM2T за месеците юли-октомври през 2009г. и 2010г. се вижда най-добре за градовете Пловдив и Русе (Фиг. 4.11.). Доминиращата роля на концентрацията на магнитните минерали за установените магнитни свойства на уличните прахове се потвърждава от добре изразената положителна корелация между IRM2T и X, показана на Фиг. 4.12. В данните за

изследваните шест града, обаче, личи много ясно отделното групиране на данните за гр. Бургас, за които установената регресия има различни параметри в сравнение с тази, изчислена за останалите 5 града (Фиг. 4.12.).



Фигура 4.11. Месечни вариации на изотермичната намагнитеност (IRM, показана в единици mA/m) за отделните локалитети от шестте града.



Фигура 4.12. Връзка между магнитната възприемчивост и изотермичната намагнитеност за шестте града на мониторинг.

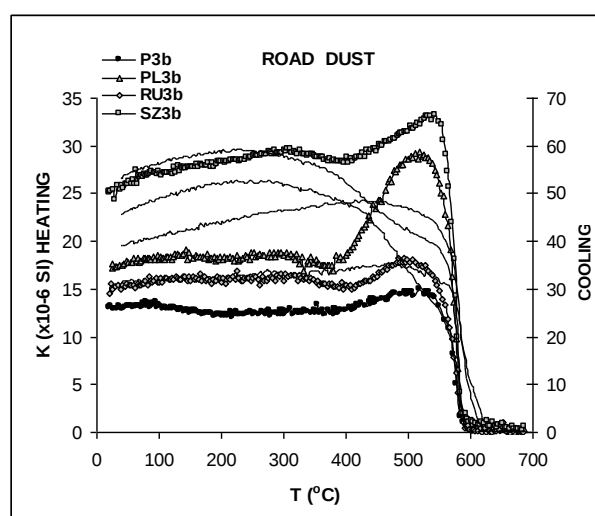
Въпреки доминиращата роля на концентрацията на силномагнитната фракция върху големината на SIRM, доказана е и зависимост от размерите на частиците (Maher, 1988; Dunlop

and Ozdemir, 1997, Liu et al., 2012). За разлика от ARM, SIRM зависи от големината на зърната в областта на многодоменните размери, като максимални стойности са наблюдавани за частици с диаметър $\sim 20\text{-}100\mu\text{m}$ (Maher, 1988; Maher, 2011). Вземайки предвид тази зависимост, може да се предположи, че уличните прахови проби от Бургас съдържат много по-високо количество MD частици в сравнение с тези от останалите градове. Подобно предположение се подкрепя от факта, че предишни изследвания на почви от района на Бургас (Jordanova and Jordanova, 2007) доказват съдържанието на голямо количество едри силномагнитни частици с литогенен произход.

Съдържанието на финни суперпарамагнитни частици е изследвано чрез измерването на честотно-зависима магнитна възприемчивост и параметъра „ процент честотно-зависима магнитна възприемчивост” ($X_{fd}\%$). Преобладаваща част от уличните прахове показват $X_{fd}\%$ в интервала (1-4 %), което съгласно установените зависимости (Dearing et al., 1996) съответства на ниско относително съдържание на суперпарамагнитни частици на железни окиси.

2. Идентифициране на вида и размера на магнитните частици в тротоарната прах

Резултатите от термомагнитните изследвания показват, че основния магнитен минерал в уличната прах за всички градове е магнетит (Фиг. 4.13). За пробите от Бургас се диагностицира и титаномagnetит, който е характерен за почвената покривка за района.



Фигура 4.13. Примери за термомагнитен анализ за тротоарни прахове от Пловдив (P3b), Плевен (PL3b), Русе (RU3b) и Ст. Загора (SZ3b). Кривите на нагряване са означени с различни символи за отделните образци съгласно легендата, а кривите на охлаждане са показани с тънка непрекъсната линия

За идентифициране на стабилните магнитни минерали, които носят остатъчна намагнитеност и за избягване влиянието на термичните трансформации в глинестите минерали, парамагнитните минерали и суперпарамагнитните частици при термомагнитния анализ, е проведено стъпково температурно размагнитване на безхистерезисна намагнитеност (ARM) за избрани проби от всички градове, включени в изследването. Избрани са по два образца от всяка точка – един от месец Юли 2009г, и втори – от м. Януари 2010г. Определени са разблокиращите температури (O'Reilly, 1986) на дребнозърнестата фракция, която е по-представителна за регистрираните вариации на ФПЧ10, измервани в мониторинговите станции. Получените резултати показват, че във всички прахове присъства магхемит, който в интервала 200-220°C се трансформира в хематит. Това се идентифицира върху кривата на размагнитване чрез добре изразена инфлексна точка. Кривите на размагнитване за летните и зимните месеци за повечето градове

не се различават, изключение прави материалът от гр. Плевен. За праховете от Бургас и Стара Загора се регистрира и разблокираща температура около 600°C, говореща за присъствие на окислен магнетит. Вземайки пред вид факта, че за всички прахове, с изключение на Плевен, ARM за зимния месец е по-голяма от ARM за летния месец и същевременно $T_{ub}=(200-220)^{\circ}\text{C}$ е по-ясно изразена за зимния месец, е направено заключението, че в праховете от зимните месеци е повишена концентрацията на едри магхемитови частици, вероятно продукт от отоплителните инсталации.

Съдържанието на фини суперпарамагнитни частици е изследвано чрез измерване на честотно-зависимата магнитна възприемчивост и параметъра $X_{fd}\%$. Получените резултати показват, че $X_{fd}\%$ варира в интервала 0-4%, като за около 2/3 от образците $X_{fd}\%$ е в интервала 2-10%. Подобни стойности за параметъра $X_{fd}\%$ са получени и от други изследвания на улична прах (Xie et al., 2001; Goddu et al., 2004; Bucko et al., 2010; Bucko et al., 2011).

Нашите данни за магнитните параметри, показващи зависимост от размера на частиците (ARM, SIRM, $X_{fd}\%$) потвърждават досегашните експериментални резултати за наличие на смес от основно многодоменни частици, но и определена фракция суперпарамагнитни и стабилни (еднодоменни) частици в магнитната фракция на уличната прах.

3. Съдържание на тежки елементи в уличата прах и корелация с магнитните параметри

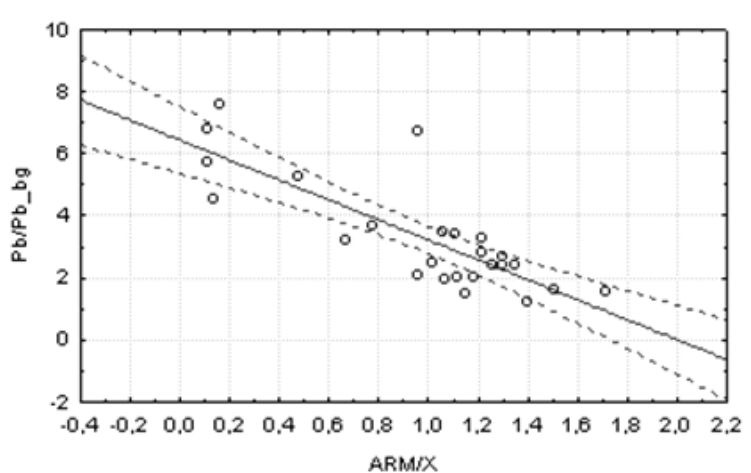
Върху избрана колекция от образци от всички градове и съответно прах от летни и зимни месеци, бяха направени химически анализи за съдържанието на набор от тежки метали (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe), както и на съдържанието на As. Данните за измерените концентрации за всички образци са систематизирани в Таблица. За “фонови” стойности за съдържанието на всеки от изследваните елементи сме приели установените средни стойности за земната кора (McLennon, 2001). Получените данни за съдържанието на химичните елементи са нормирани към тези „фонови” концентрации, и са разгледани и обвързани с магнитните данни. Изчислен е и т.нар. индекс на замърсяване на Томлинсон (Tomlinson pollution load index (PLI) (Angulo, 1996), съгласно формулата:

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n}, \text{ където } CF_{metal} = \frac{C_{metal}}{C_{background}}.$$

Преди статистическата обработка наборът данни е стандартизиран. Проведен е корелационен анализ с помощта на софтуер STATISTICA 8. Анализът е направен начално за целия набор от данни, но бе установено, че данните от локалитетите от Бургас внасят голямо отклонение в получените резултати, тъй като те се отделят в самостоятелна група както по магнитните си характеристики, така и по съдържанието на тежки метали. Поради това се получиха нереалистични корелационни зависимости. Ето защо, с цел избягване на това отклонение, данните от Бургас бяха изключени от анализираните данни. Получената корелационна матрица е показана в Таблица 4.3., като маркираните корелационните коефициенти са значими при $p < 0.05$. Може да се забележи, че най-добра корелация между магнитните параметри и тежките метали е получена за отношението ARM/X и Pb/Pb₀ (Табл. 4.3.). Корелационната графика е показана на Фиг.4.22. Негативната корелация между двата параметъра е добре дефинирана с тесен канал на 95% ниво на вероятност (95% confidence level) (прекъснатите линии на Фиг.4.22.).

	X	ARM	SIRM2T	ARM/X	SIRM/X	Cr/Cro	Cu/Cuo	Mn/Mno	Fe/Feo	Ni/Nio	Cd/Cdo	Pb/Pbo	Zn/Zno	As/Aso	PLI
X		0.556 p=.003	0.536 p=.005					0.700 p=.000	0.614 p=.001				0.450 p=.021		0.564 p=.003
ARM	0.556 p=.003		0.644 p=.000	0.637 p=.000			0.470 p=.016				-0.731 p=.000	-0.718 p=.000			
SIRM2T	0.536 p=.005	0.644 p=.000			0.673 p=.000		0.397 p=.045				-0.426 p=.030				
ARM/X		0.637 p=.000				-0.389 p=.050					-0.595 p=.001	-0.837 p=.000	-0.575 p=.002		-0.673 p=.000
SIRM/X			0.673 p=.000												
Cr/Cro				-0.389 p=.050			0.412 p=.037				0.407 p=.039	0.417 p=.034			
Cu/Cuo		0.470 p=.016	0.397 p=.045			0.412 p=.037								-0.499 p=.009	
Mn/Mno	0.700 p=.000								0.774 p=.000						0.547 p=.004
Fe/Feo	0.614 p=.001							0.774 p=.000							0.691 p=.000
Ni/Nio														0.505 p=.009	0.530 p=.005
Cd/Cdo		-0.731 p=.000	-0.426 p=.030	-0.595 p=.001		0.407 p=.039						0.804 p=.000			
Pb/Pbo		-0.718 p=.000		-0.837 p=.000		0.417 p=.034					0.804 p=.000		0.524 p=.006		0.589 p=.002
Zn/Zno				-0.575 p=.002								0.524 p=.006			0.727 p=.000
As/Aso							-0.499 p=.009			0.505 p=.009					0.508 p=.008
PLI	0.564 p=.003			-0.673 p=.000				0.547 p=.004	0.691 p=.000	0.530 p=.005		0.589 p=.002	0.727 p=.000	0.508 p=.008	

Таблица 4.3. Корелационна матрица за набора от магнитни данни (X, ARM/X, SIRM/X) и нормираните към фоновата стойност съдържания на тежки метали и арсен, и индекса PLI.



Фигура 4.22. Корелация между магнитния параметър ARM/X и нормираното съдържание на олово Pb/Pb_{bg}.

За по-нататъшно характеризиране и класифициране на изследваните образци, както и анализ на най-вероятните източници на замърсяване и техния принос в общото съдържание на тежки метали и магнитния сигнал, бе проведен Факторен Анализ (Factor Analysis), отново чрез софтуерния пакет STATISTICA8. По принцип, целта на факторния анализ е да се идентифицират основните фактори, влияещи върху дисперсията в съдържанието на химическите елементи и на магнитните параметри. Проведеният факторен анализ показва

наличието на четири фактора със собствена стойност по-голяма от 1, които обуславят 81% от вариациите в набора от данни (Таблица 4.4.).

Factor	Eigenvalue	% Total variance	Cumulative %	Factor loadings >0.7 (Varimax normalized)
1	4.636	30.91	30.91	Cd: 0.854 Pb: 0.96 ARM: -0.804 ARM/X: -0.864
2	3.844	25.63	56.54	Mn: 0.841 Fe: 0.851 PLI: 0.767 X: 0.895
3	2.211	14.74	71.28	As: -0.823
4	1.558	10.39	81.67	SIRM: -0.862 SIRM/X: -0.881

Таблица 4.4. Основни фактори, определени чрез Факторен Анализ с изчислените собствени стойности и процента обяснена вариация в данните за всяка компонента.

Както се вижда от Табл. 4.4., най-голям принос (~31% от общата вариация) към Фактор 1 дават Pb, Cd, ARM и ARM/χ; във Фактор 2, обясняващ 25% от общата вариация най-голям принос имат χ, Fe, Mn и PLI; във Фактор 3 най-голям принос има As. Фактор 4 обяснява едва около 10% от общата вариация, като най-значим принос имат SIRM and SIRM/χ. Съгласно Thorpe and Harrison (2008), емисиите от спирачната система на автомобилите се характеризират със значително съдържание на Fe, Cu, Ba и Pb. Забраната за използване на оловен бензин е в сила в България от 1999г., поради което може да се предположи, че установеното завишено съдържание Pb се дължи именно на не-горивни източници (спирачна ситема, автомобилни гуми). Съществува силна зависимост от размерите на отношението ARM/χ, което показва изявен максимум за стабилни еднодоменни частици (Maher, 1988). Получената отрицателна корелация между ARM/χ и Pb (Фиг. 4.22) означава, че съдържанието на олово е повишено в по-едри частици, носещи ARM. От друга страна, добре известен е фактът, че оловните частици отделени от горивни процеси в транспорта, имат много фини (нано-метрови) размери. Ето защо може да се предположи, че получената зависимост за изследваните улични прахове доказват не-горивни източници на олово.

Вторият фактор, обясняващ вариациите в изследвания набор от данни, се характеризира с тясна връзка между χ, Fe, Mn и PLI (Табл. 4.4). От една страна, комплексът от изборените параметри може да се свърже с литогенна компонента, но също така и с принос от индустриални източници (металургична индустрия или ТЕЦове използващи въглища) или емисии от изгарянето на различни добавки към горивата в автомобилните двигатели. С цел намаляване на тази нееднозначност е изчислено отношението Fe/Mn. Съгласно McLennan (2001), отношението Fe/Mn за земната кора е 50.5. За образците от улична прах от изследваните градове Fe/Mn=49.8±7 за гр. Бургас, и Fe/Mn=33.3±4.7 за всички останали градове. На базата на това сравнение, може да се направи извода, че само за Бургас вторият фактор се обяснява с литогенния принос в уличната прах. За останалите градове този фактор се обяснява най-вероятно с антропогенен принос от индустриални и/или транспортни източници. Източник на фини Mn-частици са емисиите от добавки към горивата (като methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl) (Ardeleanu et al., 1999; Cohena et al., 2005). Други

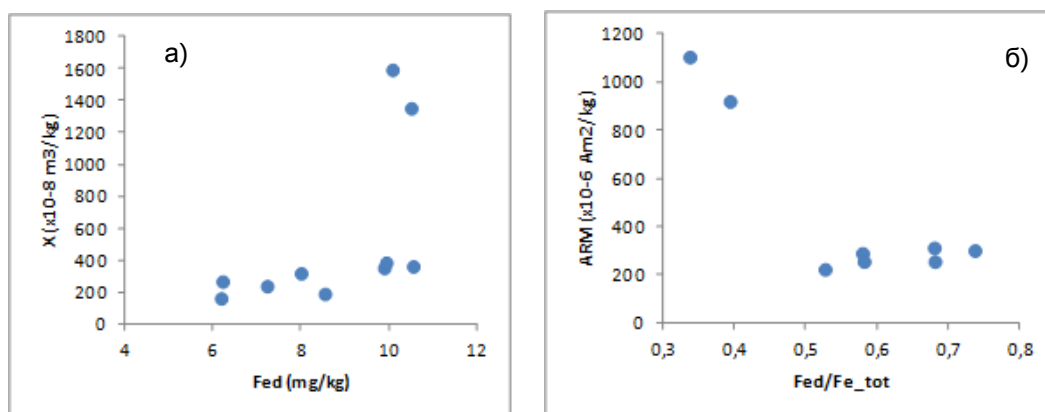
метал-съдържащи добавки към горивата съдържат желязо (ferrocene, ferox, ferrous picrate, iron pentacarbonyl), което също може да дава принос в значимото обогатяване на уличната прах с Fe ((Nash et al., 2013). Индустиалното замърсяване с желязо и манган е свързано също така с минодобивната и металообработващата промишленост (Machemer, 2004; Tsai et al., 2007).

Третият фактор, в който най-голям принос дава арсенът (As) може да се свърже с емисиите от горивни процеси в ТЕЦ или нефтепреработвателни предприятия (Querol et al., 2007).

Четвъртият фактор, в който най-значим принос дават SIRM и SIRM/ χ не може да се свърже с определен източник, а по-скоро отразява влиянието на размера на феромагнитните частици и относителният дял на едрите зърна на феромагнитните минерали към пълния магнитен сигнал.

4. Определяне на количеството желязо, включено в кристалинни минерални форми

За определяне на количеството желязо, включено в кристалинни форми (т.е. окиси на желязото), бе проведена екстракция по дитионит-цитратния метод (Dithionite-citrate method; US Dept. Agriculture, 1972; Sheldrick and McKeague, 1975). Този вид екстракция извлича желязото, включено в кристалинните минерални съединения (магнетит, хематит, пиротит, и др.) - Fed. Най-широко използвано за различни оценки е отношението Fed/ Fe_{tot} , което показва съдържанието на кристалинни форми на желязото спрямо общото количество желязо. В нашите изследвания то варира между 0.34 – 0.77, което означава, че между 34 и 77% от общото количество желязо е включено в кристалинни окиси на желязото, които обуславят магнитните свойства на праховете. Прави впечатление факта, че за локалитетите от Бургас отношението Fed/ Fe_{tot} има минимални стойности спрямо всички данни, което предполага, че значително количество от общото съдържание на желязо, е включено в силикатни съединения (глинести минерали). Получените данни от химическата екстракции са съпоставени с магнитните параметри за изследваните прахове. На Фигура 4.23а е показано съотношението между Fed и χ . Данните следват линеен тренд, с изключение на тези от Бургас, което потвърждава, че в магнитната възприемчивост голям принос дават кристалинните форми на желязото.



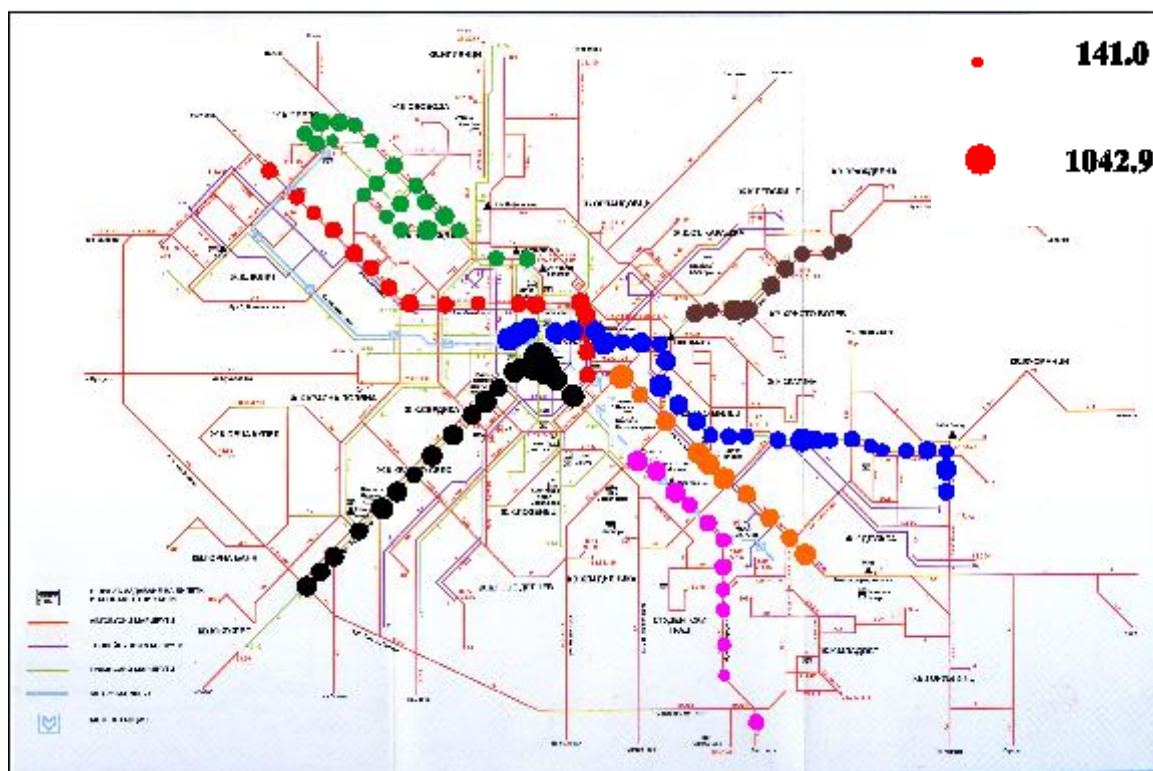
Фигура 4.23. а) Връзка между магнитната възприемчивост χ и количеството дитионитно извличено желязо (Fed); б) връзка между отношението Fed/ Fe_{tot} и безхистерезисната намагнитеност (ARM) за изследваните проби.

Фактът, че добра линейна зависимост е получена между безхистерезисната намагнитеност и

отношението Fed/Fe_{tot} доказва, че фините частици, носещи ARM са кристалинни окиси на желязото (Фиг. 4.23б). Както и за връзката между Fed и X , данните за Бургас отново не попадат в основната тенденция. Получените данни от дитионитната екстракция ни дават основание да предположим, че обратната корелация, наблюдавана между съдържанието на олово и отношението ARM/X (Фиг. 4.22) се дължи на абсорбиране на оловните аерозоли, продукт от транспортните емисии, върху по-едрият магнитни частици (които показват по-ниско отношение ARM/X и съответно, не се разлагат с дитионитната реакция).

5. Магнитно картиране на степента на антропогенно замърсяване по основните транспортни артерии в гр. София

Целта на проведеното изследване е да се установи относителната степен на замърсяване на различните по трафик и натоварване пътни артерии в гр. София, както и ролята на различните видове градски транспорт за качеството на въздуха и съдържанието на прах. Картата на разпределението на мас-специфичната магнитна възприемчивост, отразяваща концентрацията на силно магнитна фракция в уличния прах, предполага наличието на най-значимо замърсяване в централната градска част, района около х-л Плиска на бул. Цариградско шосе и по-големите кръстовища. Привързаността на максимумите на магнитната възприемчивост към точките с интензивен трафик показва, че основната част от магнитната фракция в изследваните прахови проби произхожда от отпадните продукти от градския транспорт.



Фигура 4.26. Карта на магнитната възприемчивост на дребната фракция ($<0.63\text{mm}$) на тротоарните проби от гр. София. Магнитната възприемчивост е в единици ($\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$).

Картите на площното изменение на изотермичната и безхистерезисната намагнитености

(фигурите не са показани тук), които имат сходни картини с тази на магнитната възприемчивост са доказателство, че магнитните минерали, определящи големината на К са носители и на сигнала в остатъчните намагнитености. Това показва, че имаме феромагнитни частици с ефективен магнитен размер, който позволява придобиването на остатъчни намагнитености със значителен интензитет. Наличието на максимални стойности на намагнитеностите на големите кръстовища – Орлов мост, Сточна Гара, Львов мост, пл. Славейков вероятно се дължи на увеличеното количество емисии от автомобилния транспорт (т.е. повишено съдържание и на магнитна фракция) при работа на двигателите по време на изчакване на светофарите и задръстванията. Климатичните фактори също способстват за задръжането на вредните емисии в приземния слой поради формирането на градски парников ефект в условията на затворената Софийска котловина (Andreev et al, 2004).

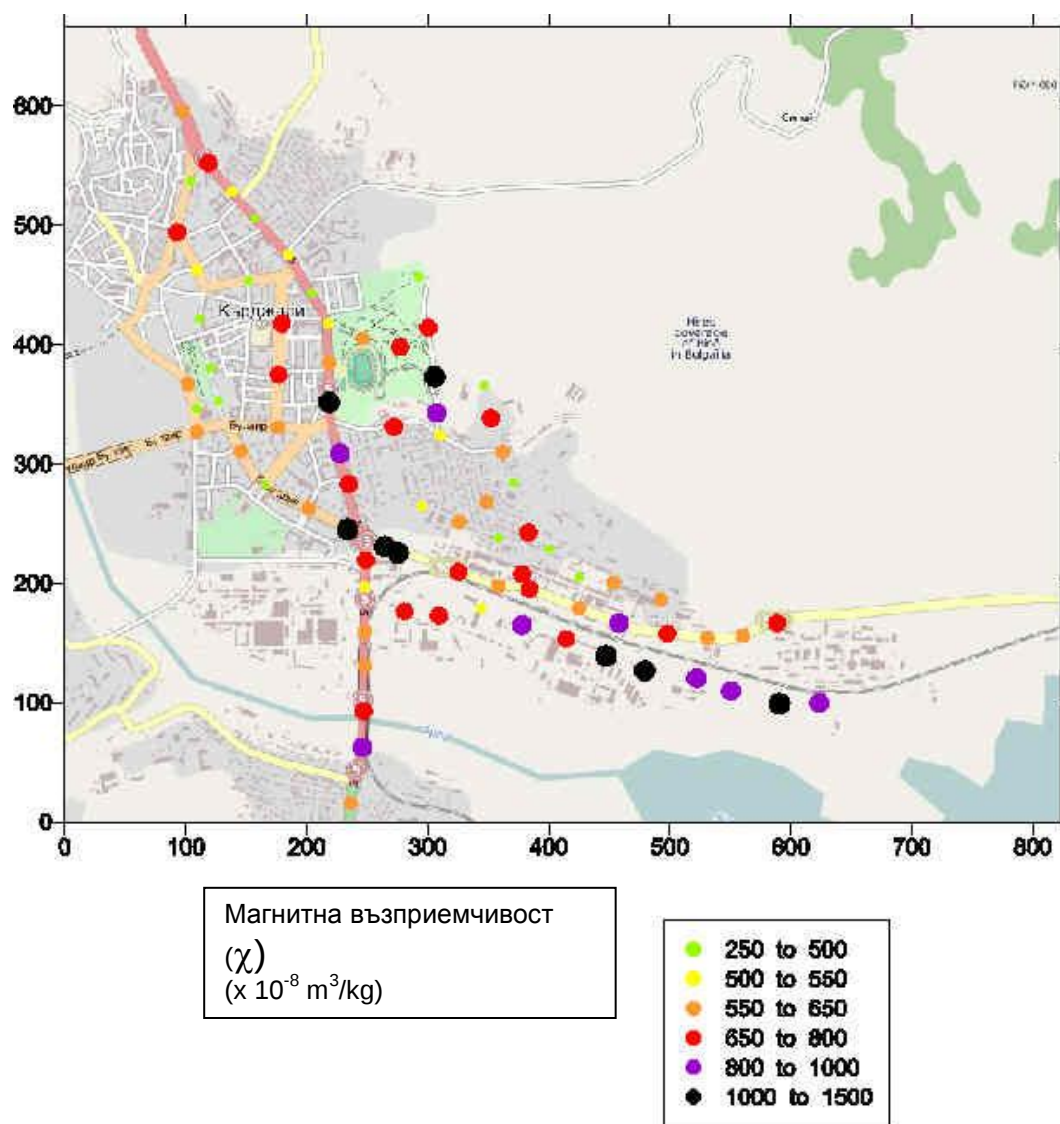
6. Магнитно картиране на степента на антропогенно замърсяване в гр. Кърджали чрез изследване на улична прах.

Град Кърджали е една от основните „горещи точки” в България по отношение на замърсяването на околната среда с опасни антропогенни продукти и вредата върху човешкото здраве. И за уличната прах от Кърджали магнитната възприемчивост на дребната фракция е систематично по-висока от магнитната възприемчивост на едрата фракция. Това отново доказва концентрирането на силно магнитните антропогенни железни окиси в по-дребната механична фракция от уличната прах.

За съставяне на карта на магнитната възприемчивост са използвани данните за магнитните свойства на дребната ($d < 0.63 \text{ mm}$) фракция. Големината на магнитната възприемчивост варира в широки граници – от $254 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ до $1014 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$. На Фигура 4.29. е показана картата на магнитната възприемчивост на дребната фракция от тротоарната прах от гр. Кърджали. От Фиг. 4.29. се вижда, че максималните измерени стойности за магнитната възприемчивост са съсредоточени в южния край на града, както и на големите кръстовища (напр. пресечката на бул. България и бул. Беломорски). Високи са получени и за локалитетите в западния край на централната градска част. Северните части на града като цяло показват ниски, отново с изключение на големите натоварени кръстовища (Фиг. 4.29.). Максималните стойности на магнитната възприемчивост отразяват замърсяването на градската среда главно от индустриалните отпадъци от ОЦК. Натоварените транспортни артерии и кръстовища са други „горещи точки”, където транспортния трафик оказва най-силно влияние за замърсяването на околната среда. Друга особеност са измерените високи χ в парковите пространства около стадиона. Тъй като в този район не може да се очаква принос от интензивен трафик, една възможна причина е пренос на замърсители от по-далечно разстояние. Може да се предположи, че хвостохранилищата на ОЦК, намиращи се юго-източно от града се явяват също източник на замърсяване на околната среда при наличие на специфични метеорологични условия.

7. Сравнение на магнитните характеристики на уличната прах от различни градове в България.

В тази част са разгледани магнитните характеристики на всички изследвани улични прахове от означените на Карта 1 градове в България.

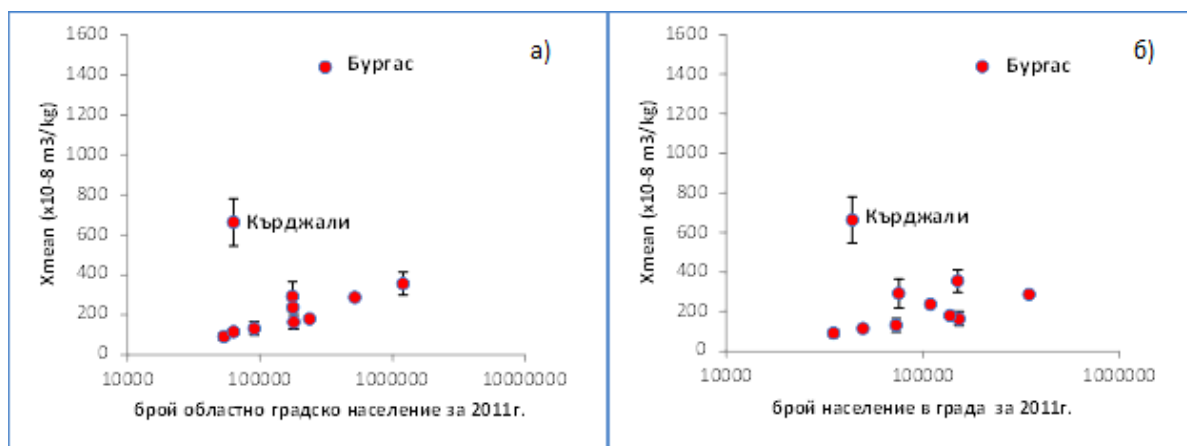


Фигура 4.29. Карта на магнитната възприемчивост на дребната механична фракция от уличната прах от гр. Кърджали.

За образците от улична прах от всички градове са измерени следните характеристики: магнитна възприемчивост (χ), безхистерезисна намагнитеност (ARM), остатъчна намагнитеност на насищане в поле 2 Тесла (SIRM) и са изчислени отношенията ARM/χ и $SIRM/\chi$. Магнитната възприемчивост и остатъчните намагнитености са параметри, които силно зависят от концентрацията на желязните окиси (Thompson and Oldfield, 1986; Dearing, 1999 и др.). За изследваните улични прахове от различните градове се наблюдава линейна връзка между тези параметри. Данните за всички градове следват една и съща тенденция, което показва, че основният магнитен минерал е от магнетитов тип, а силно варира концентрацията му. Следователно еднаквият източник на замърсяване и еднаквите характеристики на емитираните антропогенни продукти позволяват да се сравнява директно магнитната възприемчивост на уличната прах като отражение на степента на замърсяване между различните градове. За данните за всеки град е проведен дескриптивен анализ с помощта на софтуерния пакет STATISTICA 8. Получените резултати са систематизирани в Таблицы. Резултатите показват, че най-голяма е концентрацията на силномагнитните минерали в

уличната прах от гр. Бургас и гр. Кърджали, следвана от София и Хасково. Максимални стойности също са измерени за Пловдив, Ст. Загора и Плевен. Вземайки предвид установената зависимост от размера на частиците на ARM/ χ и SIRM/ χ , е направен извода, че данните за двете магнитни отношения за уличните прахове показват: 1) най-голямо количество фини еднородни частици има в праховете от Русе, Силистра и Кърджали; 2) най-голямо количество многодоменни частици има в праховете от София, Русе и Видин.

Емисиите от транспорта са основната компонента в уличната прах от градовете. Тогава количеството на тези емисии пряко ще зависи от броя на преминаващите транспортни средства в даден град. От друга страна, в статистическия справочник не са налични данни за броя на регистрираните МПС по градове. Поради това, за да оценим ефективността на магнитометричния метод за картиране на антропогенното замърсяване от транспорта, допуснахме, че броят на МПС в даден град е пропорционален на броя на населението в областта с център конкретния град. Друга възможност бе съпоставката с броя на населението само в рамките на отделния град.



Фигура 4.33. Зависимост на средната стойност на магнитната възприемчивост на тротоарната прах за различните градове в България от: а) броя областно градско население и б) броят на населението за съответния град. Статистически данни – източник: Национален Статистически Институт (www.nsi.ng).

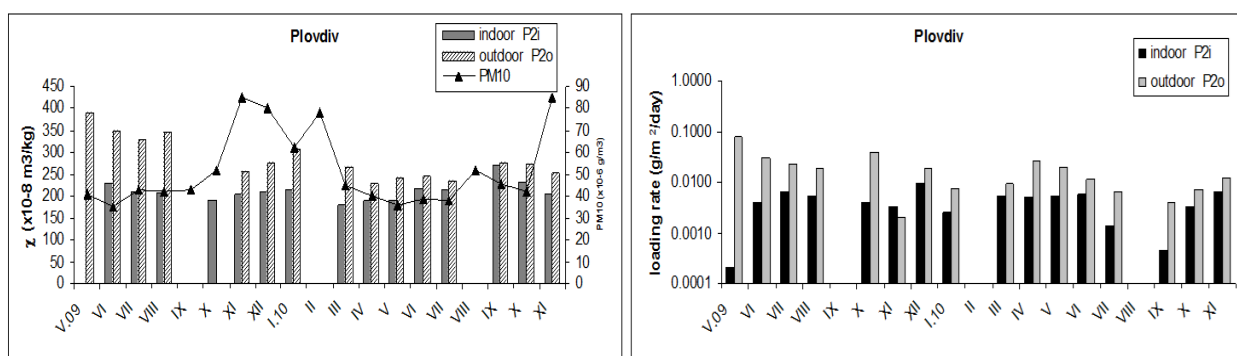
На Фиг. 4.33 са показани получените зависимости. Както се вижда, по-добра е връзката на X_{mean} с броя на областното население. Това се обяснява добре от факта, че в емисиите от транспортния трафик в областните (или по-големите) градове дават принос и МПС-та, използвани от населението на всички села и/или градове в тази област. Получената линейна връзка показва, че магнитните частици в уличната прах се емитират основно от МПС. Данните за Кърджали и Бургас явно не се подчиняват на тази зависимост (Фиг. 4.33). Както бе показано, основният фактор на антропогенно замърсяване в гр. Кърджали е индустрията, чиито емисии съдържат голямо количество железни окиси и поради това магнитната възприемчивост на уличната прах не отразява замърсяването от автомобилния трафик. В случая на гр. Бургас, основен и доминиращ принос в магнитните свойства на както на праховете, така и на почвите, дават силномагнитните литогенни частици от вулканските скали. Поради този факт данните за Бургас също не попадат върху установената линейна зависимост за останалите градове.

В Глава 5 „Оценка на замърсяването на градската среда чрез магнитни изследвания на отложена външна и вътрешна прах“ са представени резултатите от изследването на

свойствата на външна отложена прах и вътрешна прах от шестте града на мониторинг. Подробно са описани съображенията, взети под внимание при избор на местата за пробовземане. За всеки град са определени най-малко две двойки вътрешна-външна прах от два локалитета – в градския център с максимален трафик, и в чист жилищен квартал. Преди започването на реалния мониторинг, за всяко избрано място площта за прахосъбиране е детайлно почистена и са измерени размерите на площадката и височината ѝ спрямо земната повърхност. Крайната база данни, която е анализирана се състои от 12 двойки вътрешна-външна прах и допълнително 5 само външни точки. С цел проследяване на времевите промени в магнитните характеристики на праховия материал, пробовземане е извършено ежесмесечно за периода – април 2009г. – ноември 2010г. с изключение на два месеца поради организационни проблеми или лоши климатични условия (февруари 2010г.). В резултат са събрани общо **683** проби.

1.Мониторинг на магнитната възприемчивост за периода Май 2009- Декември 2010 година

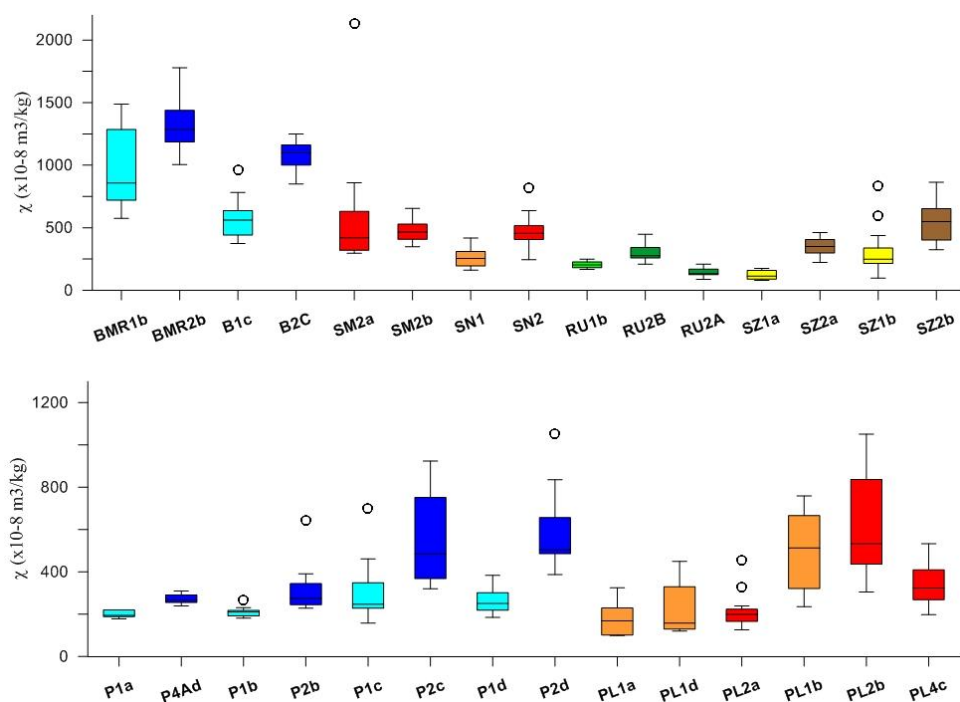
Установени са вариациите на месечните стойности на магнитната възприемчивост (X) и скоростта на отлагане на прах за двойките вътрешно-външно място; данните за ФПЧ10 са взети от бюлетините на съответната Районна Здравна Инспекция за града.



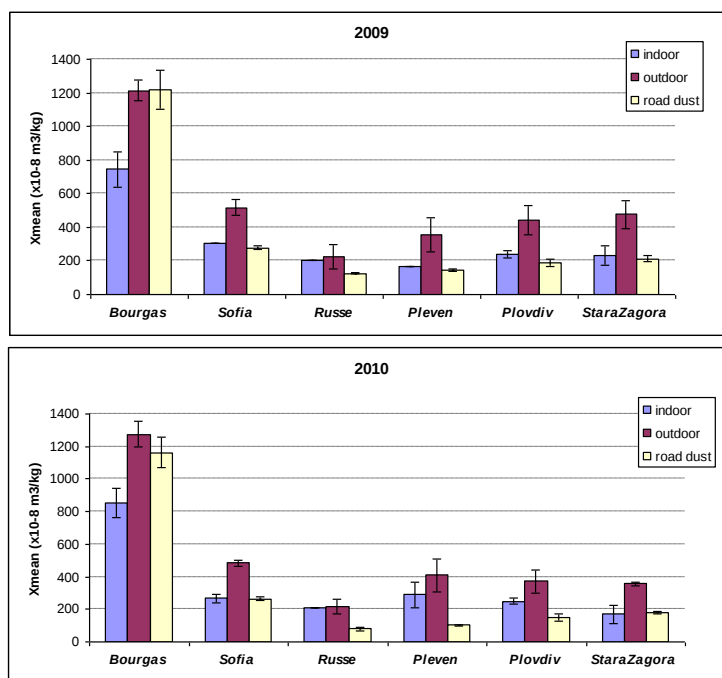
Фигура 5.2.Пример за стойностите на мас-специфичната магнитна възприемчивост (лявата колона) и скоростта на прахоотлагане (дясната колона) за периода май 2009г. – ноември 2010г. за вътрешна и външна прах

Установени са систематически по-високи стойности за външната прах в сравнение с X на вътрешната, което означава, че основният източник на вътрешна прах е проникването на прахови частици във вътрешните помещения от външната среда. Липсата на корелация между вариациите на магнитната възприемчивост и количеството ФПЧ10 показва, че основният принос в магнитната фракция на уличната прах е от транспорта, за който няма строго изразена сезонност в пиковите. Липса на сезонни изменения в едрата фракция на ФПЧ10 са установени и в изследването на Liu and Harrison (2011) за прах от Великобритания, което авторите също обясняват с преобладаването на замърсяването от транспорта. Времевите редове за скоростта на отлагане на прахта (графиките в дясната колона на Фиг. 5.2.) показват систематично по-високи скорости на отлагане на външна прах в сравнение с отлагането на вътрешната, което е в подкрепа на твърдението, че вътрешните източници на прах могат да се пренебрегнат в по-голяма част от случаите. Наблюдаваните скорости на отлагане на прахта са в типичните обхвати, характерни за отложената градска прах (Maertens et al., 2004). Изчислени са средногодишните стойности на количеството отложена прах за отделните локалитети, вземайки пред вид месечните скорости на отлагане. Получените стойности са в интервала 6 – 15 g/m²/ут. Най-голямо средногодишно количество отложена прах е характерно за Стара Загора

и Плевен - 71 g/m²/уг (локалитет PL2b).



Фиг. 5.8. Медианни стойности на мас-специфичната магнитна възприемчивост по локалитети. Със символа "o" са означени т.нар. "outliers", които не са включени при изчисление на средната стойност. Означени са максималната, минималната стойности, както и нулевия и четвъртия квантил. Вътрешните места са означени с по-светла тоналност на съответния цвят в сравнение с външните места.



Фиг. 5.9. Средни стойности по градове за магнитната възприемчивост на вътрешната, външната и тротоарната прах. Показано е и стандартното отклонение на средната стойност

На Фиг. 5.8. е показана обобщена информация за средните стойности на магнитната възприемчивост по градове и оценка на вариациите на K в рамките на всеки от градовете.

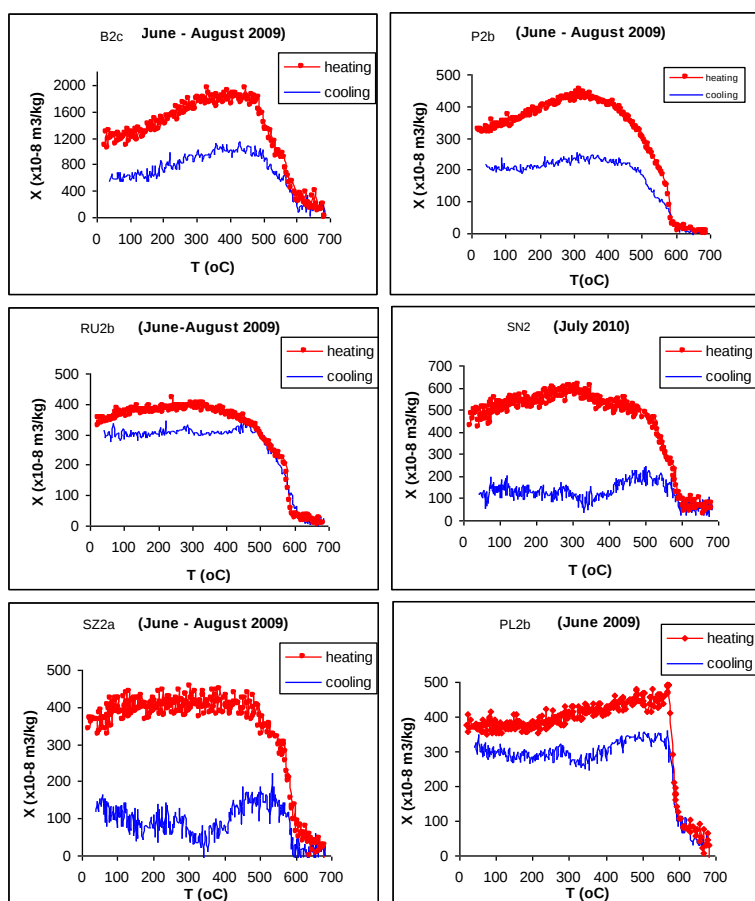
Разглеждайки вариациите в абсолютните стойности на магнитната възприемчивост за различните градове се вижда, че максимални стойности има за отложената прах от гр. Бургас и външната прах от Плевен и Пловдив. Тук се наблюдава и най-голяма разлика в измерените стойности на магнитната възприемчивост във времето (за периода май 2009г. – ноември 2010г.) (Фиг. 5.8.). Разликата между средните стойности на K за външна и вътрешна прах е най-голяма за двойките места от градовете Бургас и Плевен, за които имаме и максимално разхвърляне на времевите стойности на K .

От така получените средни стойности на магнитната възприемчивост за всеки локалитет са изчислени средните за съответния град стойности за вътрешната, външната прах и тротоарната прах. Резултатите са показани на Фиг. 5.9. Сравнението на резултатите за трите вида прах показва, че външната прах винаги има максимални стойности с изключение на данните за гр. Бургас. Това показва, че фината магнитна фракция, съпътстваща антропогенните замърсители, се отлага по-високо от нивото на земната повърхност (пътните артерии), но не може да проникне ефективно във вътрешните помещения. Получените почти еднакви стойности на K за уличната и външната прах за Бургас вероятно се дължи на преобладаващия принос на магнитни частици от литогенни източници, които са едрозърнести.

2. Минералогия и размери на зърната на магнитната фракция в градската прах

Идентификацията на магнитните минерали, носители на магнитния сигнал на изследваните прахови проби е от основно значение за постигането на достоверна интерпретация на данните и извличане на информация за замърсяването на градската среда. За целта са проведени набор от магнитни изследвания, основният от които е терромагнитния анализ на магнитната възприемчивост. Примери от проведените анализи са показани на Фиг. 5.10. Основният ход на кривите е сходен за всички изследвани образци, което предполага присъствието на едни и същи магнитни минерали в праховите проби от различните градове. Най-значителното намаление на сигнала се наблюдава при температури от 580°C, което говори за присъствието на феримагнитния минерал магнетит (Fe_3O_4) (Dunlop and Ozdemir, 1997). Магнетитът е докладван и като основен феримагнитен минерал в редица други изследвания на прах от филтри (Muxworthy et al., 2002, 2003; Sagnotti et al. 2006; Xia et al. 2008; Elzinga et al., 2011). Прахта от Плевен има и втора фаза с T_c от 700°C, която е индикация за присъствието и на хематит. Пробите от Бургас се характеризират с присъствието на две точки на Кюри – около 480°C и 600°C. Точката на Кюри от 480°C показва присъствието на титаномангнетити, които са характерен минерал за почвите от района на Бургас (Jordanova and Jordanova, 2010). Кривите на охлаждане винаги са разположени по-ниско от кривите на нагряване. Това вероятно се дължи на процеси на високотемпературно окисление на магнетита по време на лабораторното греене.

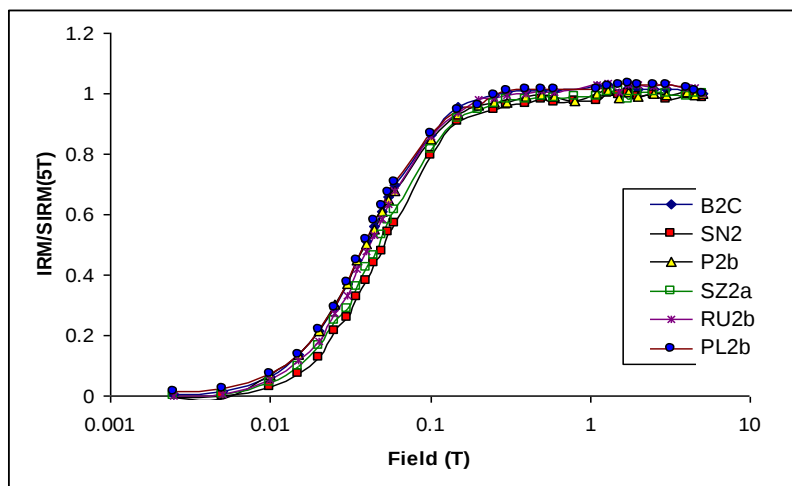
Проведени са и серии от стъпково температурно размагнитване на лабораторно създадени изотермична (IRM) и безхистерезисна (ARM) намагнитености с цел да се идентифицират разблокиращите температури на намагнитеностите, които зависят само от началната магнитна минералогия и не се влияят от настъпващите химически (минералогични) промени по време на лабораторните грееения.



Фиг. 5.10. Термомагнитен анализ на магнитната възприемчивост. Кривата на нагряване е дадена в червен цвят, кривата на охлаждане – в син.

За всички изследвани проби меката компонента доминира магнитния сигнал. Кривите на температурно размагнитване на магнитно меката и магнитно твърдата компоненти показват наличието на магнетит и на хематит ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$). В някои от случаите се установява и присъствие на желязния хидроокис гьотит (αFeOOH), който вероятно е продукт на процеси на изветряне. Не се наблюдава систематика в големините на двете компоненти на изотермичната намагнитеност във времето, което показва, че магнитната фракция в градската прах не се влияе съществено от климатичните фактори. Температурното размагнитване на ARM показва, че основният магнитен минерал, носещ тази остатъчна намагнитеност, е магнетит. Праховите проби от Бургас показват наличието и на втора фаза, която се проявява максимално при температури от 450 – 500°C и може да се свърже с присъствието на титаномagnetит. Последният е типичен за литогенната фракция за района на Бургас (Jordanova & Jordanova, 2010).

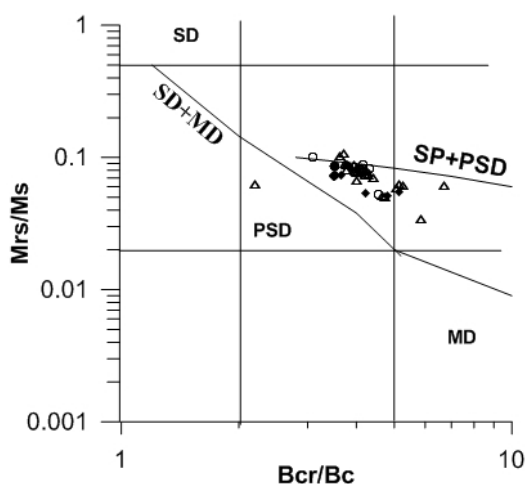
За диагностициране на магнитната минералогия според коерцитивността на магнитните минерали е проведено и стъпково намагнитване с постоянно магнитно поле до 5 Тесла (Фиг. 5. 18). Всички проби показват сходно поведение, достигайки състояние на насищане в полета 0.2 – 0.3Т. Прилагането на по-високи постоянни полета не води до значимо увеличаване на остатъчната намагнитеност. Следователно, висококоерцитивен хематит, който се установява върху кривите на размагнитване на твърдата компонента на IRM не дава съществен принос в пълната намагнитеност на изследваните прахови проби.



Фиг. 5.18. Криви на стъпково придобиване на изотермична намагнитеност в поле от 0.05 до 5 Тесла.

Доминиращата роля на магнетита в определяне на магнитния сигнал на изследваната вътрешна и външна прах позволява чрез анализ на хистерезисните параметри да се получи достоверна информация за ефективния магнитен размер на частиците (Dunlop, 1986). Всички образци показват сходна форма на хистерезисните криви, като те се затварят при достигане на насищащи полета от около 300 mT. Следователно, основните носители на магнитния сигнал са т.нар. магнитно меки фероминерали, сред които най-широко разпространение има магнетита. Това заключение е в съответствие с резултатите от термомагнитния анализ. Изчислените отношения M_{rs}/M_s и B_{cr}/B_c варират в интервалите (0.055 – 0.1) и (3.08 – 5.14) съответно. Стойностите на коерцитивната сила (B_c) и коерцитивността на остатъчната намагнитеност (B_{cr}) също са в доста тесен интервал: (5.4 – 10.6 mT и 27.7 – 38.6 mT).

Полученото разпределение на точките в диаграмата на Day по-скоро се доближават до модела за смес на суперпарамагнитни и псевдоеднодоменни частици на Dunlop (2002). Този модел се базира на смес от 10-25% ферофлуид с размери на частиците 9.3 nm и 90-75% (1-3) μm хидротермален магнетит. Следователно, можем да предположим наличието на около 10% магнитна фракция със суперпарамагнитни размери, каквито са голяма част от емисиите от горивните системи в автомобилите. Експерименталните точки, отклоняващи се от модела за смес от суперпарамагнитни и псевдоеднодоменни частици, са тези от Бургас, в които доминира литогенната фракция.



Фиг. 5.21. Диаграма на Day (Day et al., 1977).

Резултатите от проведените магнитни изследвания са в пълно съответствие с данните от директното определяне размера на частиците в субмикронния интервал до 5µm чрез DLS (Dynamic Light Scattering) анализ. В Таблица 5.2. са представени идентифицираните пикове в разпределението на размерите на зърната за 12 броя прахови проби, представляващи смесен материал от летните месеци (юни, юли и август) на 2009г. Както се вижда, основният принос е на частици с размери 1.2 – 1.8µm, като в някои проби се установяват и суб-микронни фракции

sample	Sub-micron peak size (µm)	<5microns peak size (µm)
B2C	0.36	1.68
B1C		1.46
SN2		1.43
SN1	0.20	1.29
PL2b		1.43
PL1b	0.35	2.35
RU2b		1.27
RU2a		2.34
P2b	0.41	
P1b		1.97
SZ2a		1.60
SZ1a		1.83

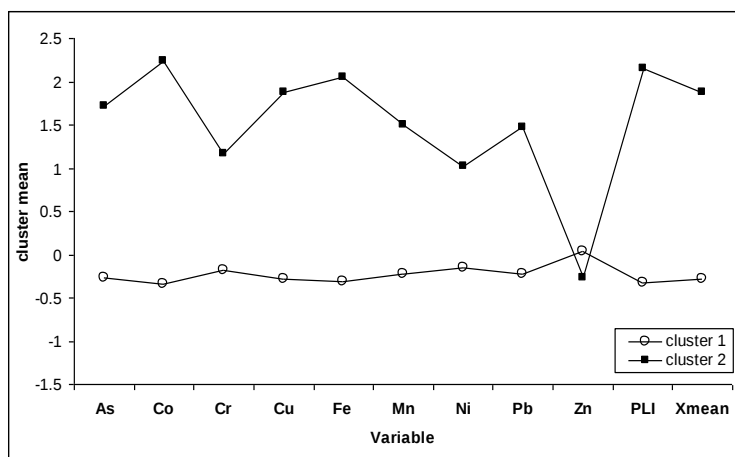
Таблица 5.2. Средни размери на фините частици, получени чрез динамично разсейване на светлина (DLS)

3. Съдържание на тежки метали и РАН в праховите проби и връзка с магнитните свойства

Изследвано е съдържанието на тежки метали (As, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) за 15 броя проби, представляващи смес от прахта, събрана през три последователни летни месеца (юни-август 2009г). Съдържанието на тежки метали е изследвано в праховите проби от летни месеци (юни – юли – август 2009г) с цел да се избегне приносът от замърсители, свързани с производството на топлоенергия и отоплителните инсталации през зимните месеци. Подбрани са също и 8 проби за които е изследвано съдържанието на полиароматни въглеводороди (РАН), като подборът на съединенията е съгласно списъка за 16те най-токсични субстанции (ЕРА).

Резултатите от анализа за тежки метали са представени таблично в дисертацията. Максимални концентрации за всички елементи са получени за външната прах от Бургас. Особено високи са съдържанията на As, Cu и Pb. Изчислен е т.нар. индекс на замърсяването (Tomlinson Pollution Load Index PLI, Angulo (1996)). За фонова е избрана праховата проба от Русе (R2a), която показва минимални съдържания на тежки метали. В изчислението не е включено желязото за да се избегне наличието на зависимост между магнитните параметри и *PLI* индекса при по-нататъшни сравнения на магнитните данни с немагнитните. Проведен е статистически анализ на данните за съдържанието на тежки метали и големината на магнитната възприемчивост, като е използвана програмата STATISTICA 8. Чрез клъстерен анализ е установено наличието на два клъстера – единият, включващ двете проби от Бургас, и вторият – всички останали проби. Средните стойности за различните променливи в двата

кълъстера са представени на Фиг. 5.24. Както се вижда, те се различават съществено, поради което за по-нататъшните анализи на връзката между концентрациите на тежки метали и магнитната възприемчивост са разгледани двата кълъстера поотделно.



Фиг. 5.24. Средни стойности на променливите за двата кълъстера.

Използван е факторен анализ за разграничаване на източниците на отделните тежки метали и К. Резултатите са обобщени в Таблица 5.4. Четирите фактора обясняват 85% от вариациите в кълъстера 2 (всички прахови проби без тези от Бургас). Фактор 1 се обуславя от променливите: Fe, Mn и χ , като чрез него се обясняват 41.85% от вариациите в кълъстера. Фактор 2 се определя от приноса на Pb, As и PLI индекса, като той обяснява 20.68% от вариациите. Към Фактор 3 принадлежат Co и Cr, като чрез него се обясняват 13.34% от вариациите в кълъстера, а към фактор 4 – Ni и Cu.

Factor	eigenvalue	% of the total variance	Cumulative %	Factor loadings (Varimax normalized)
1	4.603	41.85	41.85	Fe – 0.881 Mn – 0.772 χ - 0.864
2	2.274	20.68	62.53	As – 0.646 Pb – 0.955 PLI – 0.802
3	1.467	13.34	75.87	Co – 0.836 Cr – 0.876
4	1.043	9.48	85.35	Ni – 0.929 Cu – 0.675

Таблица 5.4. Факторите с тегла по-големи от 1, приносът на всеки фактор към дисперсията (в %), кумулативния процент и теглата на основните променливи, даващи принос в съответния фактор.

В Таблица 5.5. са дадени коефициентите на корелация между променливите за кълъстер 2, като с червено са обозначени значимите корелации при $p > 0.05$. Наличието на повишени съдържания на тежки метали в градската прах е широко известен факт, който се свързва с емисиите от различни антропогенни източници като транспорт, производство на енергия,

индустриални производства и др. (Menichini, 1992; Azimi et al., 2005). В изследваните прахови проби се наблюдават повишени съдържания на As, Pb, Zn и Cu за всички образци в сравнение с типичните концентрации, установени в незамърсени почви и основните типове скали от земната кора (Alloway, 1995). Съгласно резултатите от клъстерния анализ, праховите проби от Бургас се отделят от останалите. Една възможна причина за това е засиленото влияние на литогенната компонента в градската прах. Съгласно предишни магнитни изследвания на почвите от района на Бургас (Jordanova and Jordanova, 2010), съдържанията на тежки метали в почвите са значително по-ниски от тези, установени в праховите проби. Следователно, повишените съдържания на As, Pb, Zn и Cu в праховете от Бургас не могат да се обяснят с привнасянето на тези тежки елементи от прахта в резултат на ерозия от почвите в района. Друго възможно обяснение е наличието на далечен пренос на замърсители от Турция, което е установено в изследването на Coscun et al. (2009). Влиянието на местната индустрия и по-специално предприятието за обработка на медни руди в района може също да се разглежда като вероятен източник на замърсяването на атмосферния въздух в Бургас.

Variable	N=13 (Casewise deletion of missing data)										
	As	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	PLI	Xmean
As	1.00	0.01	0.06	0.53	0.31	0.29	0.46	0.70	0.01	0.66	0.57
Co	0.01	1.00	0.60	0.43	0.45	0.58	0.03	0.09	0.11	0.37	0.51
Cr	0.06	0.60	1.00	0.18	-0.05	0.23	0.03	0.13	-0.00	0.33	-0.01
Cu	0.53	0.43	0.18	1.00	0.55	0.65	0.59	0.29	-0.02	0.49	0.59
Fe	0.31	0.45	-0.05	0.55	1.00	0.71	0.20	-0.03	-0.09	0.20	0.71
Mn	0.29	0.58	0.23	0.65	0.71	1.00	0.29	-0.14	-0.30	0.17	0.59
Ni	0.46	0.03	0.03	0.59	0.20	0.29	1.00	0.27	0.30	0.58	0.20
Pb	0.70	0.09	0.13	0.29	-0.03	-0.14	0.27	1.00	0.41	0.77	0.52
Zn	0.01	0.11	-0.00	-0.02	-0.09	-0.30	0.30	0.41	1.00	0.66	0.03
PLI	0.66	0.37	0.33	0.49	0.20	0.17	0.58	0.77	0.66	1.00	0.50
Xmean	0.57	0.51	-0.01	0.59	0.71	0.59	0.20	0.52	0.03	0.50	1.00

Таблица 5.5. Коефициенти на корелация между променливите за клъстер 2 (без праховите проби от Бургас).

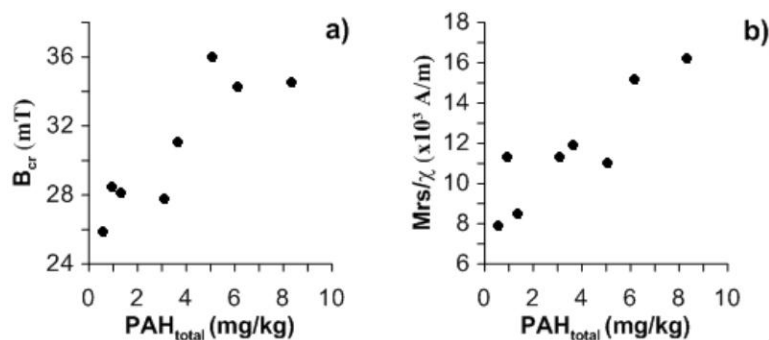
Съгласно резултатите от факторния анализ, най-висок принос към фактор 1 имат съдържанията на Fe, Mn и големината на χ , чиито вариации обясняват 41.85% от пълната вариация. Този фактор може да се смята, че е свързан с литогенната компонента в градската прах, тъй като отношението Fe/Mn има стойности, типични за състава на земната кора (McLennan, 2001). Вторият фактор, в който основен принос имат As и Pb може да се свърже с емисиите от транспорта (Johansson et al., 2009). Третият фактор с основен принос от Co и Cr вероятно е свързан с емисиите от индустриалните източници (Alloway, 1995). Главен принос към четвъртия фактор, който обяснява 9.5% от пълната вариация, имат Ni и Cu. Съгласно литературните данни, тези елементи са свързани главно с ерозираните частици от спирачните системи на автомобилите (Hulskotte et al., 2006; Thorpe and Harrison, 2008). Изчисленият индекс на замърсяването PLI има стойности в интервала 2-3, което показва средна степен на замърсяване (Angulo, 1996).

Мас-специфичната магнитна възприемчивост не показва значима корелация с индекса на замърсяване поради две основни причини: 1) праховите образци са от различни градове и райони на България, за които има значителни разлики в елементния състав на литогенната фракция в градската прах; 2) различните антропогенни източници на замърсяване се характеризират с различно съдържание на магнитната фракция. В резултат на комбинацията от тези два фактора, магнитната възприемчивост за колекция проби от различни региони, няма

пряка връзка със степента на замърсяване.

Полиароматните въглеводороди (РАН) възникват в резултат на непълно изгаряне (пиролиза) или високотемпературни пиролитни процеси по време на изгарянето на твърди горива, органични материали, отпадъци и др. По-голяма част от различните видове полиароматни въглеводороди са високо токсични и оказват негативно въздействие върху човешкото здраве. За изследваните 8 проби от различни градове не се установяват съдържания, по-високи от допустимите. Най-високо съдържание на РАН имат външните прахови проби от Русе (RU2b) и Стара Загора (SZ2a). Количеството на пълното съдържание на РАН в изследваните прахови проби е в интервала (0.57 – 8.3mg/g), което е сходно с публикуваните данни за Гуангзу (Китай) (0.84 - 12.3) mg/kg (Wang et al., 2011) и Кайро, Египет (0.045–2.61 mg/kg). По-ниски стойности са публикувани за Великобритания (0.002 mg/kg), Норвегия (0.0069 mg/kg), Канада (0.0011mg/kg) и Австралия (0.0033 mg/kg) (Hassanien and Abdel-Latif, 2008 и цитираните там работи).

Изследвано е взаимоотношението между различни магнитни параметри и съдържанието на РАН. Установено е наличие на линейна връзка между пълното съдържание на РАН от една страна, и коерцитивността на остатъчната намагнитеност B_{cr} , както и между отношението M_{rs}/χ и PAH_{total} (Фиг. 5.28). Параметрите B_{cr} и M_{rs}/χ не зависят от концентрацията на магнитните минерали, а от размера на частиците. Следователно по-високото съдържание на РАН е свързано с присъствието на по-дребни частици в магнитната фракция. Тази връзка може да се обясни по два начина: 1) по-високото съдържание на РАН се дължи на увеличената площ достъпна за повърхностна абсорбция на органичните съединения върху дребните феромагнитни частици или 2) процесите на изгаряне, при които възникват тези РАН, се характеризират с отделяне на по-голямо количество РАН и формирането на по-дребна магнитна фракция.



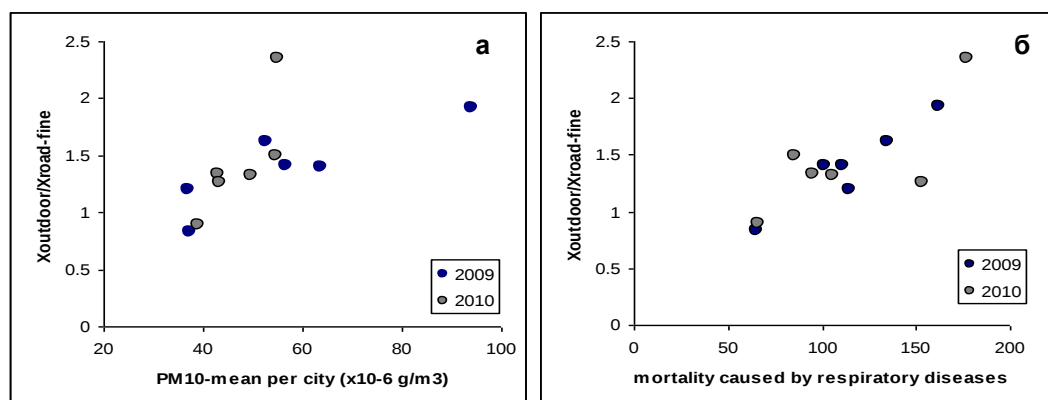
Фиг. 5.28. Зависимост между магнитните параметри B_{cr} и отношението M_{rs}/χ , и съдържанието на РАН.

От установената връзка между количеството полиароматни въглеводороди и размера на магнитните частици в градската прах (Фиг. 5.28) може да се заключи, че негативния ефект върху човешкото здраве от повишените концентрации на прах, в това число и магнитната фракция, ще се засилва и от адсорбираните на повърхността на частиците токсични вещества (РАН).

4. Връзка между магнитните свойства на градската прах, атмосферното замърсяване и здравето на населението

Магнитните свойства на градската прах – вътрешна, външна или улична – отразява количеството и размера на силномагнитните частици. От друга страна, свойствата и

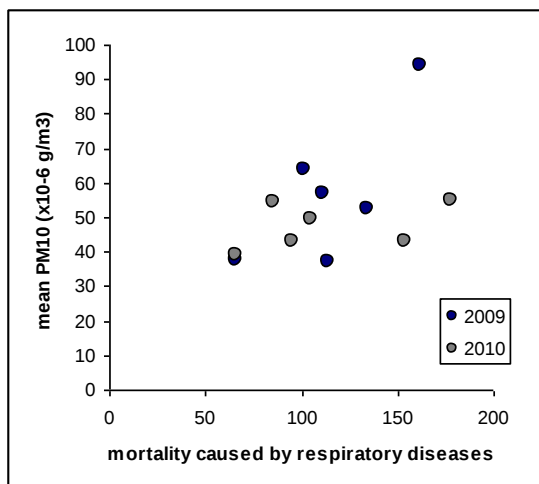
относителния дял на тази магнитна фракция е специфична за всеки отделен източник на замърсяване. Магнитният сигнал, измерен за събраните проби отразява сумарния принос на всички източници за всеки конкретен случай. Следователно, магнитната възприемчивост на прахта зависи от относителния дял на силномагнитната фракция в основните емисии на антропогенни замърсители. Делът на фините частици спрямо общото съдържание на магнитни минерали е важен параметър при изследване влиянието на замърсяването от транспорта, което генерира преобладаващо ФПЧ с размери под $2.5\mu\text{m}$ (Morawska et al., 2008). Използването на магнитната възприемчивост на прах от различни градове като директен индикатор за степента на замърсяване не е обосновано и коректно за градски условия с *многобройни* източници. Следователно, алтернатива е използването на параметър, чрез който да се отчете влиянието на размера на частиците и различното съотношение на емисиите от различни източници. За целта в настоящата работа е използвано отношението на магнитната възприемчивост на външната прах (X_{outdoor}) към магнитната възприемчивост на фракцията ($d < 63\mu\text{m}$) в уличната прах за същия локалитет ($X_{\text{road-fine}}$). Така *отношението* ($X_{\text{outdoor}}/X_{\text{road-fine}}$) отразява относителния дял на фините силномагнитни частици в приземния слой, където се осъществяват и основните човешки дейности. За всеки локалитет в шестте града е пресметнато отношението ($X_{\text{outdoor}}/X_{\text{road-fine}}$), като е изчислена средната стойност за 2009г. и 2010г. За всеки град след това е пресметната средно аритметичната стойност на отношението. Така получените данни са сравнени със средното количество ФПЧ10 за всеки град и с броя смъртни случаи в резултат на заболявания на дихателната система съгласно данните от НСИ за 2009г. и 2010г.



Фиг. 5.26. а) Зависимост между средната концентрация на ФПЧ10 за съответните градове за 2009 и 2010г. и големината на отношението ($X_{\text{outdoor}}/X_{\text{road-fine}}$); б) зависимост между смъртността в резултат на болести на дихателната система (на 10 000 население) и отношението ($X_{\text{outdoor}}/X_{\text{road-fine}}$).

От Фиг. 5.26 се вижда, че нарастването на средното количество ФПЧ10 е свързано с увеличаване на стойността на отношението ($X_{\text{outdoor}}/X_{\text{road-fine}}$) с изключение на една точка, съответстваща на гр. Плевен за 2010г. Тази връзка вероятно се дължи на факта, че значителна част от ФПЧ10 идва от емисиите от антропогенни източници с повишено съдържание на фина магнитна фракция. Нормирането на X_{outdoor} със стойността на магнитната възприемчивост на дребната фракция на уличната прах ($X_{\text{road-fine}}$) води до премахване на ефекта от приноса на магнитния сигнал от едрите частици прах от ерозионни процеси на почвите, т.е. фоновия сигнал. Подобна зависимост се наблюдава и между

смъртността в резултат на болести на дихателната система и отношението ($X_{\text{outdoor}}/X_{\text{road-fine}}$) (Фиг. 5.26б). Следователно, замърсяването на въздуха от антропогенни източници води и до нарастване на негативните ефекти върху дихателната система на човека. За да проверим доколко нарастването на абсолютното количество ФПЧ10 е свързано с нарастване на смъртността, на Фиг. 5.27 е дадена зависимостта между средногодишното количество ФПЧ10 по градове и смъртността от болести на дихателната система.



Фиг. 5.27. Зависимост между смъртността в резултат на болести на дихателната система и средната концентрация на ФПЧ10 за шестте града, включени в изследването.

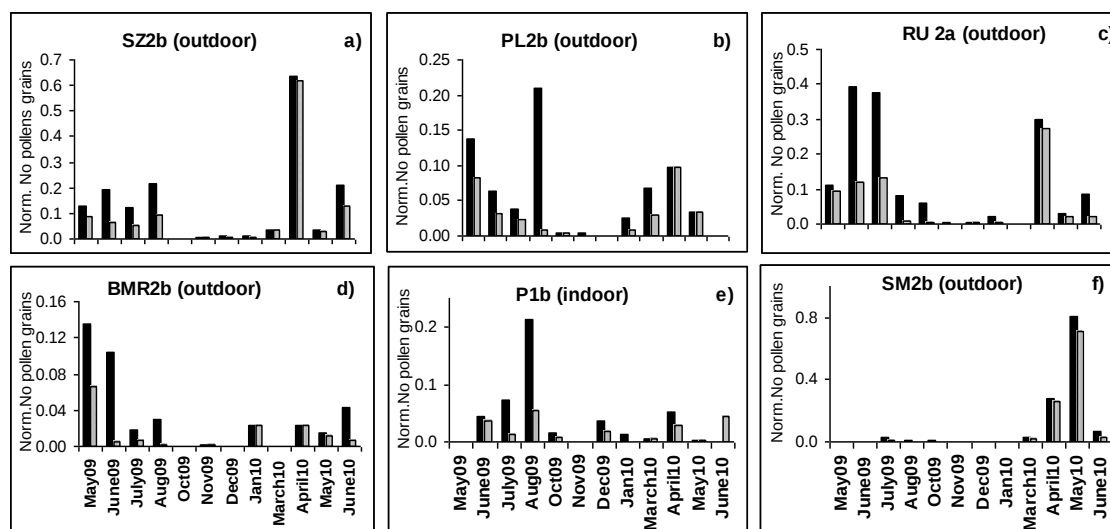
Липсата на ясно изразена корелация показва, че не само количеството, но и минералния (фазов) състав на ФПЧ10 оказва влияние върху повишената смъртност от болести на дихателната система. Тази зависимост се отразява именно върху получената линейна връзка на ($X_{\text{outdoor}}/X_{\text{road-fine}}$) и смъртността (Фиг.5.26б).

В последната Глава 6 „Аеробиологични (поленови) изследвания и Електронно микроскопски наблюдения (SEM) и анализи на градската прах“ се разглеждат методологията на изследванията и получените резултати от аеробиологичните анализи на месечните прахови проби от шест локалитета – външни и вътрешни, и от наблюденията със сканиращ електронен микроскоп. Поленовите анализи са извършени в Клиниката по алергология и клинична имунология, Медицински Университет-София. Методологията на анализите се състои в преброяване и идентифициране вида на поленовите зърна, присъстващи в праховия материал, който се разпръсква върху повърхност с площ 10cm². Използван е оптичен микроскоп. Определени са броя полени за различните тревисти и дървесни видове. Едновременно с това е определен и броя неорганични частици по размери ($d > 50\mu\text{m}$; $30 < d < 50\mu\text{m}$ и $d < 30\mu\text{m}$).

Отложената градска прах оказва сериозно влияние върху качеството на живот, като в състава ѝ се включва и фракцията от по-едри прахови частици, както и различни частици с органичен произход като полени, спори, акари, други органични материали. Полените на различни растителни видове предизвикват редица алергични реакции в голяма част от чувствителното население, което е особено добре изразено в силно индустриализираните градове. В България, както и в останалите страни с умерено континентален климат, най-честите причинители на поленова алергия са поленовите зърна от представителите на семейство Житни. На второ място са поленовите зърна на плевелните и рудерални видове и на трето, тези на дървесните и храстови видове.

Броят на поленовите зърна за всеки локалитет зависи най-вече от локалните условия на средата като: близостта на площи със значителна растителна покривка, локалните климатични

фактори, разположението на площта на опробване спрямо основната посока на вятъра и др. За да се оцени относителния дял на поленовите частици спрямо общия брой прахови частици в дадена проба, броят на поленовите зърна е разделен на общия брой неорганични частици. Така може да се оцени степента на обогатяване на прахта с поленови частици.



Фигура 6.1. Относителен дял на поленовите зърна спрямо пълния брой неорганични частици в изследваните проби от външна отложена прах от: а) Стара Загора; в) Плевен; с) Русе; д) Бургас; ф) София и вътрешна прах от Пловдив (е). Черните стълбчета показват данните за пълния брой полени, а сивите – броя полени от дървесни видове.

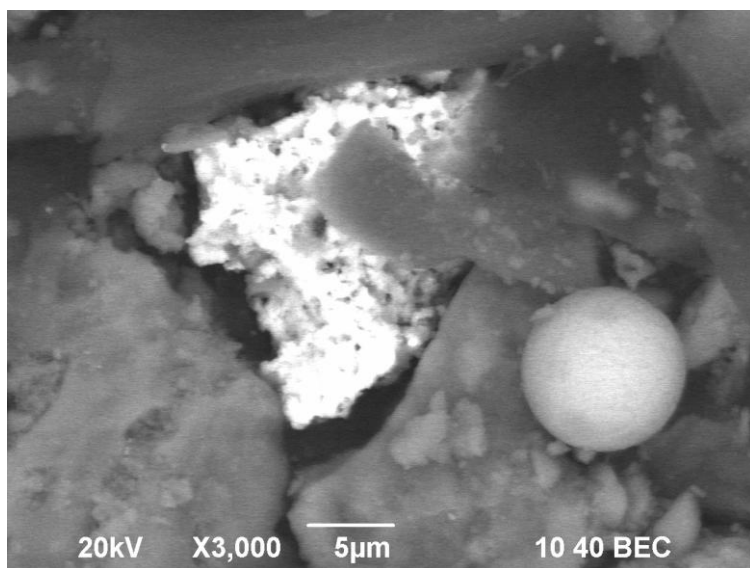
На Фиг. 6.1. са показани примери за относителното количество поленови зърна за пет външни и един вътрешен локалитет.

За визуализация на морфологията и определяне на елементния състав на праховите и поленовите частици е използван сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM-6390 и сонда за рентгенов анализ (анализите са проведени в Института по Физикохимия (БАН)).

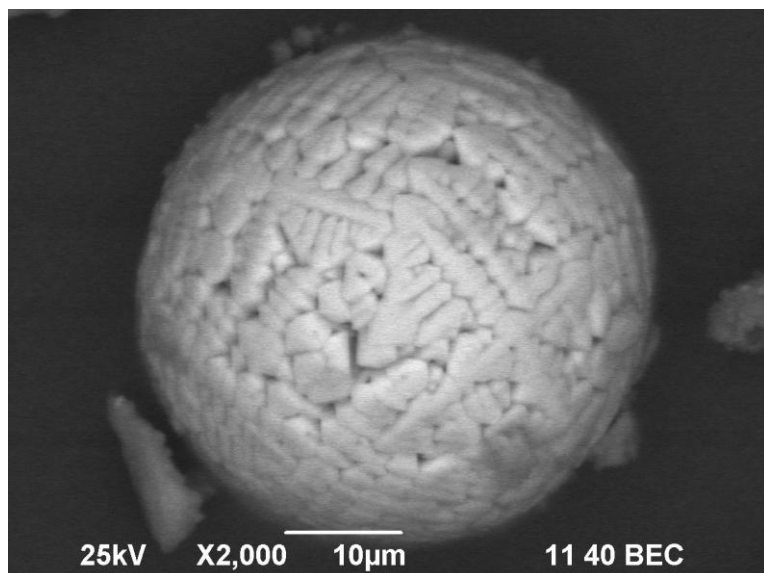
Проведените наблюдения върху прахови проби и магнитни екстракти от тях в режим на вторични електрони показват присъствието на разнообразни като състав и морфология частици с различен произход. В пробите присъстват няколко основни типа частици: а) литогенни (почвени) частици с неправилна форма и остри ръбове. Този тип частици са обикновено с големи размери (10 – 200 μm), а в химичния им състав присъстват основните скалообразуващи елементи в земната кора; б) антропогенни неорганични частици – отличават се от литогенните по характерната им сферична форма и морфология на повърхността; в) органични частици (полени, спори, акари и др.).

Показани са множество SEM изображения, илюстриращи примери на трите вида частици в изследваните външни, вътрешни и улични прахове.

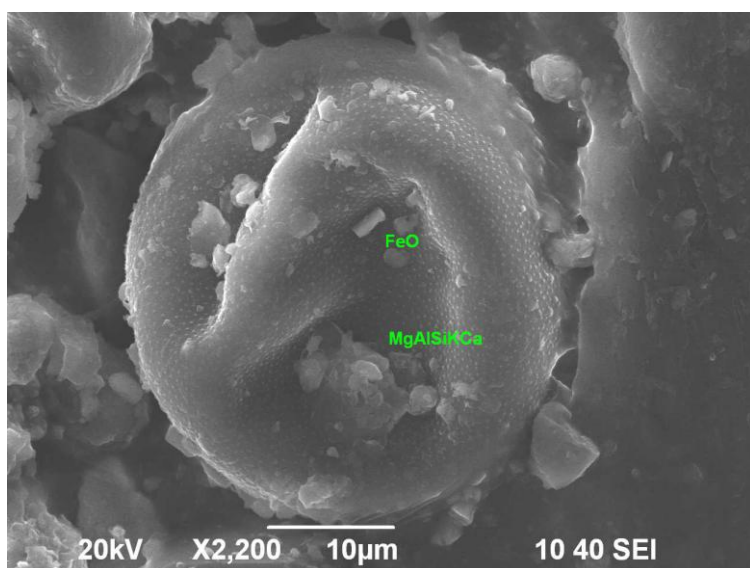
По-долу са показани някои от представените в дисертацията SEM изображения.



Фигура 6.9. София, кв. Младост, образец SM1 (вътрешна прах) – голяма неправилна частица със състав олово-цинк-барий, и сферична частица от желязо



Фигура 6.14. София, външна прах, образец SU2 - желязна сфера 3



Фигура 6.32. Бургас, кв. Сарафово, проба BC2a – поленово зърно 5

ПРИНОСИ В ДИСЕРТАЦИЯТА

1) Принос към подобряване на методологията на магнитометричните изследвания за оценка на антропогенното замърсяване е детайлното сравнение на свойствата и закономерностите в три различни вида градска прах (външна, вътрешна, улична), опробвани в едни и същи локалитети. Изследванията на външна и вътрешна прах са първи по рода си в магнитометричните изследвания в света.

2) Потвърдени са досегашните резултати за магнитната минералогия на градската прах. Детайлните магнито-диагностични и спектроскопски изследвания показват, че основният магнитен минерал в градската отложена прах е магнетит с преобладаващи размери на частиците около 1-3 μ m, което съответства на псевдоеднодоменно състояние. Установено е наличието и на малка фракция суперпарамагнитни частици.

3) Получени са нови данни за месечните изменения в мас-специфичната магнитна възприемчивост и скоростта на седиментация за вътрешни, външни и улични прахове от 12 локалитета в шестте града за период от 2 години.

4) За пръв път е установено, че смъртността в резултат на болести на дихателната система се увеличава с увеличаване на големината на отношението на мас-специфичната магнитна възприемчивост на външната прах към магнитната възприемчивост на фината механична фракция на уличната прах. Получената зависимост дава широки възможности за разработването на ефективен магнитометричен подход за оценка на здравния риск в различни градски ареали.

5) Получени са нови данни за степента на антропогенно замърсяване около основните пътни артерии на градовете София и Кърджали чрез детайлно магнитометрично картиране. В София най-замърсени са най-натоварените транспортни артерии и главни кръстовища. В Кърджали основен източник на замърсяване на градската среда е индустрията, поради което най-висока степен на замърсяване е установена в южните части на града, близо до ОЦК, докато северните райони показват ниска степен на замърсяване.

6) За пръв път в магнетизма на околната среда е доказана универсална връзка между магнитния сигнал на уличната прах и замърсяването на градската среда от транспорта. За улична прах, събрана от 11 различни града в България е установено, че средната (или медианна) стойност на магнитната възприемчивост нараства с увеличаване броя на областното градско население, което е индикатор за обема на транспортния трафик. Данните за градовете Бургас и Кърджали, където основните източници на магнитни частици са от индустриални емисии и литогенни минерали, не следват установената тенденция.

7) Получени са нови данни за връзката между съдържанието на РАН и магнитните характеристики на външна прах, отложена през летни сезони. Оригинален научен принос е установената линейна връзка между пълното количество РАН и увеличаване на съдържанието на магнитни частици с по-фини размери. Направен е изводът, че РАН вероятно присъстват като повърхностно абсорбирани върху минералните фази и в частност фината магнитната фракция, или като съпътстващ

продукт на емисиите от фини магнитни частици.

8) Съставен е детайлен каталог на морфологията и елементния състав на единични частици в градската прах. Електронно-микроскопските изследвания на частици и поленови зърна от различни видове прах показват наличието на многобройни антропогенни минерални частици със сферична или неправилна форма, в които има значително съдържание на желязо и на редица тежки метали, като хром, олово, цинк и др. Поленовите частици се характеризират с наличието на полепнали по повърхността им прахови частици.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **Petrov, P.**, Yankova, R., Jordanova, N., Jordanova, D., Tsacheva, Ts.. 2012. Magnetic particles and pollens in indoor and outdoor settled dust from several Bulgarian cities – environmental implications. 12th Intern. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012. Conf. Proceedings Vol. II, 593-600.
2. **Petrov, P.**, Jordanova, N., Jordanova, D., 2012. Magnetism of road dust from six Bulgarian cities as a tool for environmental monitoring of urban pollution. 12th Intern. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012. Conf. Proceedings Vol. II, 601-608.
3. Jordanova D., Jordanova N., Lanos Ph., **Petrov P.**, Tsacheva Ts., 2012. Magnetism of outdoor and indoor settled dust and its utilization as a tool for revealing the effect of elevated particulate air pollution on cardiovascular mortality. *Geochem. Geophys. Geosys.*, vol.. 13, Q08Z49, 27 PP., 2012, doi:10.1029/2012GC004160 (IF=3.021)
4. Jordanova, D. , Jordanova, N., **Petrov, P.**, 2014. Magnetic susceptibility of road deposited sediments at a national scale - Relation to population size and urban pollution. *Environmental Pollution* 189, 239-251. (IF=3.902)

ДОКЛАДИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **Petrov P.**, Jordanova N. and Jordanova D. Determination of mineralogy and grain size of the magnetic fraction from outdoor and indoor urban dust from several Bulgarian cities. EGU 2014-General Assembly, Vienna, Austria, 27.IV-02.V. 2014, poster
2. Jordanova, D., Jordanova N., **Petrov P.** Magnetism of urban dust as a tool for revealing the effect of atmospheric pollution on human health. BEPIS 2013 “Earth's and Planetary Interiors: Observations and Numerical Models of Paleomagnetism and Planetary Magnetism”; Beijing, China, 27-30 June 2013
3. **Petrov, P.**, Yankova, R., Jordanova, N., Jordanova, D., Tsacheva, Ts.. 2012. Magnetic particles and pollens in indoor and outdoor settled dust from several Bulgarian cities – environmental implications. 12th Intern. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012, June17-23, Albena Resort, 2012, poster.
4. **Petrov, P.**, Jordanova, N., Jordanova, D., 2012. Magnetism of road dust from six Bulgarian cities as a tool for environmental monitoring of urban pollution. 12th Intern. Multidisciplinary

Scientific GeoConference SGEM 2012 , June17-23, Albena Resort, 2012, poster.

5. Jordanova N. , Jordanova D. , **Petrov P.** , Popov T. , Yankova R. , Tsacheva Ts. , Dimov D. Characterization of indoor and outdoor dust from major cities in Bulgaria – preliminary results. IAGA 11th Scientific Assembly, August 23 – 30 2009, Sopron, Hungary.

6. **Petrov P.** , Jordanova N. , Jordanova D. , Tsacheva Ts. Magnetic susceptibility of indoor and outdoor dust samples from major cities in Bulgaria. 10th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2010, Albena, 20 – 26 June, poster.

Цитирана литература:

- Abdul Razzaq, W., and M.Gautam, 2001. Discovery of magnetite in the exhausted material from the diesel engine. *Applied Physics Letters*, 78, 2018–2019.
- Alloway B. J. (ed.), 1995. *Heavy metals in soils*. Blackie Academic & Professionals, 368 pp.
- Andreev, V., Syrakov, D., Tsekova, T., Ivantsheva, J., Videnov, P., 2004. Air quality of Sofia city – meteorological aspects. In: “Ecology of the City of Sofia”, Eds.: L. Penev, J Niemela, D. J. Kotze & N. Chipev; ИК Пенсофт.
- Angulo, E., 1996. The Tomlinson Pollution Load Index applied to heavy metal, ‘Mussel Watch’ data: a useful index to assess coastal pollution. *Sci. Total Environment* 187(1), 19–56.
- Azimi, S., V. Rocher, M. Muller, R. Moilleron, D.Thevenot, 2005. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *Sci. Total Environment*, 337, 223–239.
- Brunekreef B, and B. Forsberg, 2005. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *Eur Respir J.*, 26, 309–318.
- Bucko, M.S., Magiera, T., Pesonen, L.J., Janus, B., 2010. Magnetic, geochemical, and microstructural characteristics of road dust on roadsides with different traffic volumes – case study from Finland. *Water Air and Soil Pollution* 209, 295–306.
- Bucko M., Magiera T., Johanson B., Petrovsky E., Pesonen L., 2011. Identification of magnetic particulates in road dust accumulated on roadside show using magnetic, geochemical and micro morphological analyses. *Environmental Pollution*, 159, 1266 – 1276.
- Canbay, M., Aydin, A. 1., and Kurtulus, C., 2010. Magnetic susceptibility and heavy metal contamination in topsoils along the Izmit Gulf coastal area and IZAYTAS (Turkey). *Journal of Applied Geophysics*, 70, 46–57.
- Charlesworth, S.M., and Lees, J.A., 2001. The application of some mineral magnetic measurements and heavy metal analysis for characterising fine sediments in an urban catchment, Coventry, UK. *Journal of Applied Geophysics*, 48, 113–125.
- Colbeck I. and Nasir Z.A., 2010. Indoor Air Pollution. In: M. Lazaridis and I. Colbeck (eds.), *Human Exposure to Pollutants via Dermal Absorption and Inhalation*, *Environmental Pollution* 17, DOI 10.1007/978 90 481 8663 1_2, Springer Science+Business Media B.V.
- Cornell R. and Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. Wiley VCH, GmbH&Co, KGaA, second edition.
- Coskun M., L. Yurukova, A. Çayir, M. Coskun, G. Gecheva (2009). Cross border response of mosses to heavy metal atmospheric deposition in Southeastern Bulgaria and European Turkey. *Environ Monit Assess*, 157, 529–537.
- Dearing, J., Hay, K., Baban, S., Huddleston, A., Wellington, E., Loveland, P., 1996. Magnetic susceptibility of topsoils: a test of conflicting theories using a national database. *Geophys. J. Int.*, 127: 728 – 734.
- Dearing, J., 1999. Magnetic susceptibility. In: Walden J., Oldfield F. and Smith JP (eds). *Environmental magnetism: a practical guide. Technical Guide, No6. Quaternary Research Association*, London, 35–62.
- Donaldson, K., L. Tran, L.A. Jimenez, R. Duffin, D.E. Newby, N. Mills, W. MacNee et al. (2005).

- Combustion derived nanoparticles: A review of their toxicology following inhalation exposure. *Particle and Fibre Toxicology*, 2, art. no. 10
- Dunlop, D., 1986. Hysteresis properties of magnetite and their dependence on particle size: a test of pseudo single domain remanence models. *J. Geophys. Res.*, 91(B9), 9569–9584.
- Dunlop, D. and O.Ozdemir, 1997. *Rock Magnetism. Fundamentals and frontiers*, (D. Edwards, ed.), Cambridge Studies in Magnetism, Cambridge University Press.
- Dunlop, D. J., 2002. Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J. Geophys. Res.*, 107(B3), 2056, doi:10.1029/2001JB000486.
- Elzinga E.J., Gao Y., Fitts J.P., Tappero R., 2011. Iron speciation in urban dust. *Atmospheric Environment*, 45, 4528 – 4532.
- Gautam, P., Blaha, U., Appel, E., and Neupane, G., 2004. Environmental magnetic approach towards the quantification of pollution in Kathmandu urban area, Nepal. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29, 973–984.
- Goddu, S.R., Appel, E. 1, Jordanova, D., and Wehland, F., 2004. Magnetic properties of road dust from Visakhapatnam (India) relationship to industrial pollution and road traffic. *Physisc and Chemistry of the Earth*, 29, 985–995.
- Gomes, S., M. Francois, M. Abdelmoula, Ph. Refait, C. Pellissier, O.Evrard, 1999. Characterization of magnetite in silico aluminous fly ash by SEM, TEM, XRD, magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy. *Cem. Concr. Res.*, 29, 1705 – 1711.
- Hassanien MA, Abdel Latif NM., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road dust over Greater Cairo, Egypt. *J Hazard Mater.*, 151, 247–254.
- Hoffmann, V., Knab, M., Appel, E., 1999. Magnetic susceptibility mapping of roadside pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 66, 313–326.
- Hulskotte J.H.J., M. Schaap, A.J.H. Visschedijk, 2006. Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution. *Proc. 10th Int. Specialised Conference on Diffuse Pollution and Sustainable Basin Management*, Sep. 18–22, 2006 Istanbul, Turkey.
- Johansson, C., M. Norman, L.Burman, 2009. Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment*, 43, 4681–4688.
- Jordanova, D., Hoffmann, V. and Fehr, Th., 2004. Mineral magnetic characterization of anthropogenic magnetic phases in the Danube river sediments (Bulgarian part). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 221: 71 – 89
- Jordanova D., Jordanova N., Hoffmann V., 2006. Magnetic mineralogy and grain size dependence of hysteresis parameters of single spherules from industrial waste products. *Phys. Earth Planet. Inter.* 154, 255–265.
- Jordanova, N., Jordanova, D. , 2007. Application of magnetic methods for estimation of degree of soil pollution in the area of Varna Devnja industrial zone” VII International Scientific Conference SGEM, abstract book pp. 152–153
- Jordanova, N. and D.Jordanova, 2010. Magnetic methods for delineation of heavy metal pollution in Burgas region. *10th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2010. Conference Proceedings*, vol.1, 783 – 790.
- Kim, W., Doh, S.J., Park, Y.H., and Yun, S.T., 2007. Two year magnetic monitoring in conjunction with geochemical and electron microscopic data of roadside dust in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 41, 7627–7641.
- Kim, W., Doh, S J., and Yu, Y., 2009. Anthropogenic contribution of magnetic particulates in urban roadside dust. *Atmospheric Environment*, 43, 3137–3144.
- Kukier, U., Ch. Ishak, M. Sumner, W.Miller (2003). Composition and element solubility of magnetic and non magnetic fly ash fractions. *Environmental Pollution*, 123, 255 – 266.
- Liu, Q., Roberts, A., Larrasoña, J., Banerjee, S., Guyodo, Y., Tauxe, L. and Oldfield, F., 2012. *Environmental Magnetism: Principles and Applications. Reviews of Geophysics*, 50, RG4002 / 2012, Paper number 2012RG000393.
- Lu, S.G., Bai, S.Q., Cai, J.B., and Xu, C., 2005. Magnetic properties and heavy metal contents of automobile emission particulates. *Journal of Zhejiang University Science B*, 6, 731–735.
- Machemer S., 2004. Characterization of airborne and bulk particulate from iron and steel manufacturing facilities. *Env. Sci. Technol.* 38: 381 – 389.

- Maher, B., 1988. Magnetic properties of some synthetic sub micron magnetites. *Geophys. J.*, 94: 83 – 96.
- Maher, B.A., Moore, C., 1 Matzka, J., 2008. Spatial variation in vehicle derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmospheric Environment*, 42, 364–373.
- Maher, B.A., 2011. The magnetic properties of Quaternary aeolian dusts and sediments, and their paleoclimatic significance. *Aeolian research*, 3 (2), 87 144.
- McLennan, A.R., G.W. Bryant, B.R. Stanmore, T.F Wall, 2000. Ash formation mechanism during pf combustion in reducing conditions. *Energy and Fuels*, 14, 150 – 159.
- Marié, D.C., Chaparro, M.A.E., Gogorza, C.S.G., Navas, A., Sinito, A.M., 2010. Vehicle derived emissions and pollution on the road Autovia investigated by rock magnetic parameters: a case of study from Argentina, *Studia Geophysica et Geodaetica*, 54, 135–152.
- McIntosh, G., Gomez Paccard, M. and Osete, M. L., 2007. The magnetic properties of particles deposited on *Platanus x hispanica* leaves in Madrid, Spain, and their temporal and spatial variations. *Science of The Total Environment*, 382, 135–146.
- Menichini, E., 1992. Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability. *Science of the Total Environment*, 116 (1 2), 109 – 135.
- Morawska, L. and T. Salthammer, 2003. Fundamentals of indoor particles and settled dust. In: *Indoor environment: airborne particles and settled dust*. Eds: Morawska L and Salthammer T, Wiley – VCH Verlag GmbH&Co, KGaA, Weinheim, 3 – 46.
- Morawska L., Ristovski Z., Jayaratne E.R., Keogh D.U., Ling X., 2008. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure. A review. *Atmospheric Environment* 42, 8113–8138.
- Moreno E, Sagnotti L, Dinares Turell J, Winkler A, Cascella A., 2003. Bio monitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. *Atmos. Environ.* 37, 2967 2977.
- Morris, W.A., Versteeg, J.K., Bryant, D.W., Legzdins, A.E., McCarry, B.E., and Marvin, X.H., 1995. Preliminary comparisons between mutagenic and magnetic susceptibility of respirable airborne particle. *Atmospheric Environment*, 29, 3441–3450.
- Muxworthy, A., Matzka, J., and Petersen, N., 2001. Comparison of magnetic parameters of urban atmospheric particulate matter with pollution and meteorological data. *Atmospheric Environment*, 35, 4379–4386.
- Muxworthy, A., Schmidbauer, E., 1 and Petersen N., 2002. Magnetic properties and Mossbauer spectra of urban atmospheric particulate matter, a case study from Munich, Germany. *Geophysical Journal International*, 150, 558–570.
- Muxworthy, A.R., Matzka, J., Davila, A.F., and Peterson, N., 2003. Magnetic signature of daily sampled urban atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 37, 2967–77.
- O'Reilly, W. 1976. Magnetic minerals in the crust of the Earth. *Reports of Progress in Physics*, 39, 857 908.
- Pope, A., M. Thun, M. Namboodiri, et al., 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S.Adults. *Am J Respir Crit Care Med.*, 151, 669–674.
- Pope, C.A., 2000. What do epidemiologic findings tell us about health effects of environmental aerosols? *J. Aerosol Med.*, 13, 335 – 354.
- Robertson, D.J., Taylor, K.G., Hoon, S.R., 2003. Geochemical and mineral magnetic characterisation of urban sediment particulates, Manchester, UK. *Applied Geochemistry*, 18, 269–282.
- Sagnotti, L., Macrí, P., Egli, R., and Mondolio, M., 2006. Magnetic properties of atmospheric particulate matter from automatic air sampler stations in Latium (Italy): towards a definition of magnetic fingerprints for natural and anthropogenic PM10 sources. *Journal of Geophysical Research*, 111, B12S22
- Sagnotti L, Winkler A., 2012. On the magnetic characterization and quantification of the superparamagnetic fraction of traffic related urban airborne PM in Rome, Italy. *Atmospheric Environment* 59, 131 140.
- Sheldrick, B.H. and McKeague, J.A. 1975. A comparison of extractable Fe and Al data using methods followed in the U.S.A. and Canada. *Can. J. Soil Sci.* 55, 77 78.
- Shilton, V.F., Booth, C.A., Smith, J.P., Giess, P., Mitchell, D.J., and Williams, C.D., 2005. Magnetic

- properties of urban street dust and their relationship with organic matter content in the West Midlands, UK. *Atmospheric Environment*, 39, 3651–3659.
- Spasov, S., Egli, R., Heller, F., Nourgaliev, D.K., and Hannam J., 2004. Magnetic quantification of urban pollution sources in atmospheric particulate matter. *Geophysical Journal International*, 159, 555–64.
- Thompson, R. and F. Oldfield, 1986. *Environmental Magnetism*, Allen & Unwin, Winchester, MA., 2138.
- Thorpe A. and Harrison R.M., 2008. Sources and properties of non exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the Total Environment*, 400, 270 – 282.
- Wang W., M. Huang, Y. Kang, H. Wang, A.O.W. Leung, K. C. Cheung, M. Wong, 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 409, 4519 – 4527.
- WHO Europe, 2006. Health risks of particulate matter from long range transboundary air pollution. European Centre for Environment and Health, Bonn Office.
- Wichmann, H. E., Peters, A., 2000. Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 358, 2751–2769.
- Xia, D.S., F.H. Chen, J. Bloemendal, X.M. Liu, Y. Yu, L.P. Yang, 2008. Magnetic properties of urban dustfall in Lanzhou, China, and its environmental implications. *Atmospheric Environment*, 42, 2198–2207.
- Xie, S., Dearing, J.A., Boyle, J.F., Bloemendal, J., and Morse, A.P. 2001. Association between magnetic properties and element concentrations of Liverpool street dust and its implications. *Journal of Applied Geophysics*, 48, 83–92.
- Yang, T., Liu, Q., Li, X., Zeng, Q., and Chan, L., 2010. Anthropogenic magnetic particles and heavy metals in the road dust: Magnetic identification and its implications. *Atmospheric Environment*, 44, 1175–1185.