

Ajtai Tibor_257_24

**FÉNYELNYELŐ LÉGKÖRI AEROSZOL RÉSZECSKÉK
ABSZORPCIÓS SPEKTRUMÁNAK VIZSGÁLATA
LABORATÓRIUMI ÉS TEREPI KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT**

MTA doktori értekezés

Dr. Ajtai Tibor

/tudományos főmunkatárs/

Szegedi Tudományegyetem
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szeged

2024

Ajtai Tibor_257_24

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Irodalmi áttekintés	4
1.1. Légköri korom aeroszol	5
1.2. Ásványi por részecskék	10
1.3. Az aeroszol fényelnyelés elméleti háttere	11
2. Célkitűzés	18
3. Az alkalmazott módszertan és a mérési elrendezés	20
3.1. Aeroszol fotoakusztikus spektroszkópia	20
3.2. Több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszer (4λ -PAS)	25
4. Eredmények	30
4.1. Légköri korom aeroszol optikai abszorpciós spektrumának vizsgálata	30
4.1.1. Terepi mérési eredmények	30
4.1.2. Laboratóriumi mérési eredmények	33
4.2. Légköri korom aeroszol abszorpciós spektruma és a forrásspecifikus, fizikai-kémiai jellemzői közötti összefüggések vizsgálata	37
4.3. Korom aeroszol előállítása lézeres gerjesztéssel	44
4.4. Lézer generált korom aeroszol termo-optikai tulajdonságainak vizsgálata	52
4.5. A korom aeroszol abszorpciós válaszában alapuló forrásazonosító modell kidolgozása ..	57
4.6. Háztartási kőszén tüzelőanyagok és korom aeroszlok diszkriminatív analízise lézer-indukált plazma spektroszkópiával	62
4.7. Dízel korom aeroszol méreteloszlásának és abszorpciós spektrumának vizsgálata	70
4.8. Ásványi por aeroszol és összetevőik abszorpciós válaszában vizsgálata	81
5. Összefoglalás	93
Köszönetnyilvánítás	99
Hivatkozások	100

Ajtai Tibor_257_24

Bevezetés

A légköri aeroszol részecskék vizsgálata elsősorban az emberi egészségre gyakorolt hatásuk, az éghajlatváltozásban betöltött szerepük, és a kibocsátó forrásuk azonosítása miatt került az elmúlt évtizedekben a tudományos érdeklődés homlokterébe [1,2]. A Föld energiamérlegét a légköri aeroszol jelentős mértékben befolyásolja: egyrészt az elektromágneses sugárzás elnyelésével, illetve szórásával közvetlenül, másrészt közvetve, a felhő- és csapadékképződésben betöltött szerepén keresztül. A mai ismeretink szerint a légköri korom aeroszol sugárzási kényszere meghaladja az egyik legfontosabb üvegházú hatású gáz, a metán sugárzási kényszerét [3]. A korom aeroszol abszorpciós tulajdonságai a légköri tartózkodási ideje alatt folyamatosan változnak. Ezzel és az eltérő vizsgálati módszerekkel összefüggésben csak jelentős analitikai és metodikai hibákkal terhelt adatok állnak a rendelkezésünkre [4]. A kémiai összetételtől és a fizikai sajátosságoktól függő abszorpciós tulajdonságaik pontos és megbízható meghatározása, és a légköri folyamatok abszorpciós válasza gyakorolt hatásának mélyebb megértése elengedhetetlenül szükséges a sugárzási kényszerükhöz köthető bizonytalanságok csökkentéséhez.

A legjelentősebb abszorpcióval rendelkező légköri aeroszol részecskék a korom és az ásványi por [5]. A fosszilis tüzelőanyagok égetése során a levegőbe kerülő, jellemzően 1 μm -nél kisebb aerodinamikai átmérőjű korom és a földfelszíni kőzetek és talajösszetevők eróziója révén keletkező a légkörbe jellemzően mechanikai felporzással kerülő ásványi por szubmikronos mérettartományba eső részecskéinek átlagos légköri tartózkodási ideje 4-12 nap, ami alatt a kibocsátó forrásuktól akár több ezer km távolságra is eltávolodhatnak [6,7]. A légköri tartózkodási idejük alatt a fizikai-kémiai sajátosságaikban bekövetkező változások jelentős bizonytalanságot okoznak a mért adatok értelmezésében. A széntartalmú aeroszol részecskék kibocsátó forrásainak azonosítása jellemzően szűrőpapíron, 12 vagy 24 órás mintavételi idővel gyűjtött aeroszol minták utólagos kémiai analízisével történik. A valós idejű, egyszerű, a gyakorlatban is rutinszerűen alkalmazható forrásazonosítási eljárások kifejlesztése napjaink egyik kiemelt jelentőségű tudományos célkitűzése. Az ásványi por a légköri aeroszol teljes tömegkoncentrációjának legnagyobb frakcióját adja, így a légköri abszorpciója az alacsony fajlagos abszorpciós együtthatója ellenére is jelentős [5]. Ahhoz, hogy csökkentsük a légköri aeroszol sugárzási kényszeréhez és a légköri mérések adatainak kiértékeléséhez köthető bizonytalanságokat, valamint hogy jobban megértsük a légköri fizikai-kémiai folyamatok által indukált aeroszol öregedési folyamatokat, és azok spektrális

válaszra gyakorolt hatását, számos analitikai és mérés technikai kérdést kell megválaszolni. Ezek közül itt a dolgozatomban bemutatott kísérleti munkához köthető legrelevánsabb kérdések a következők:

1. Ismerni kell a legfontosabb, abszorpcióval rendelkező légköri aeroszol részecskék hullámhosszfüggő optikai abszorpcióját a sugárzási egyensúly szempontjából kiemelt jelentőségű ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban.
2. Fel kell ismerni, és számszerűsíteni kell a légköri korom aeroszol abszorpciós spektruma és egyéb fizikokémiai sajátosságai közötti összefüggéseket.
3. Kontrollált, laboratóriumi körülmények között kell az ásványi porok és alkotóelemeik abszorpciós spektrumát vizsgálni. Különböző kémiai összetételű és fizikai sajátosságú korom aeroszol standardokat kontrollált és reprodukálható módon kell előállítani, és az így előállított aeroszlok abszorpciós válaszát nagy pontossággal meghatározni.
4. Ismerni kell a széntartalmú aeroszol részecskék abszorpciós válaszában rejlő forrásspecifikus információkat. Spektrális válaszon alapuló valós idejű forrásazonosító modellt kell kifejleszteni.

A felsorolt területeken intenzív kutatások folytak az elmúlt két évtizedben és folynak napjainkban is. Annak ellenére, hogy a tudományos közösségben régóta konszenzus van abban, hogy a légköri aeroszol abszorpciós spektrumának kvantitatív, megbízható és pontos vizsgálatára a fotoakusztikus spektroszkópia a legalkalmasabb mérés technika, a több-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő műszerek csak az utóbbi bő egy évtizedben váltak elérhetővé. A légköri aeroszol abszorpciós spektrumának pontos és megbízható mérésére kifejlesztett több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszerekkel számos fényelnyelő légköri aeroszol típus abszorpciós spektrumát sikerült meghatározni. A több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszerekkel végzett légköri és laboratóriumi mérések eredményei újszerű lehetőségeket teremtettek a spektrális alapú, valós idejű forrásazonosító modellek kifejlesztésében, az abszorpciós válaszban rejlő forrásspecifikus információk mélyebb megértésében, és az abszorpciós válasz és a kémiai összetétel közötti összefüggések feltárásában.

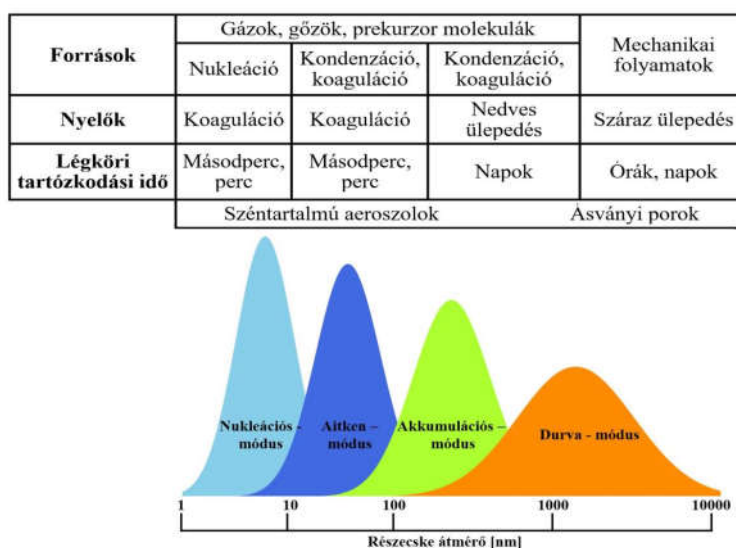
2001-ben csatlakoztam a Szegedi Tudományegyetem Fotokausztikus Kutatócsoportjához, ahol kezdetben nagy érzékenységgű spektroszkópai módszerekkel (QEPAS, ICOS), gázfázisú fotoakusztikus mérésekkel és fotoakusztikus mérőműszerek

fejlesztésével foglalkoztam. 2010-től foglalkozom intenzíven különböző aeroszolkontrollált, laboratóriumi körülmények közötti előállításával, vizsgálatával és légköri aeroszol mérésekkel. Munkatársaimmal, nemzetközi együttműködés keretein belül, elsőként fejlesztettünk ki több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszert és igazoltuk annak alkalmazhatóságát a légköri korom aeroszol hullámhosszfüggő optikai abszorpciójának meghatározására a klímareleváns ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban. Mint a Lézeres Aeroszol Kutatások (LAK) kutatócsoport alapítója és vezetője, a tématerületen, az elmúlt bő egy évtizedben végzett kutatómunkám során, munkatársaimmal létrehoztam egy saját fejlesztésű és a jelenleg elérhető legmodernebb mérőműszerekre épülő hazai és nemzetközi viszonylatban is egyedülálló, mobil mérőplatformba is integrálható műszeres infrastruktúrát és mérési kompetenciát, a légköri aeroszol komplett fizikai-kémiai sajátosságainak vizsgálatára.

Dolgozatomban a fent felsorolt témakörökben végzett kutatásaim legfontosabb, az elmúlt közel 12 évben elért eredményeit mutatom be. A dolgozat első részében egy rövid irodalmi áttekintés után ismertetem a fénynyelző légköri aeroszolk tulajdonságait, a spektrális válaszuk elméleti hátterét. A dolgozat második részében, a célok megfogalmazása után ismertetem az abszorpciós spektrum kvantitatív vizsgálatára alkalmazott saját fejlesztésű mérőműszert, és a kutatásaim során elért eredményeket.

1. Irodalmi áttekintés

A légköri aeroszol a levegőben eloszott szilárd vagy cseppfolyós halmazállapotú részecskék diszperz kolloid rendszerének összessége. Dolgozatomban a légköri aeroszol kifejezés alatt elsősorban a légkörben lebegő, szilárd halmazállapotú részecskéket értem, és vizsgálataim a troposzférikus aeroszolokra korlátozódnak, a sztratoszférikus aeroszolókat nem érintik. A légköri aeroszol karakterisztikus mérete széles, akár öt nagyságrendet is átölelő, az ~ 1 nm-től a $100\text{ }\mu\text{m}$ -ig terjedő skálán változik. Ezt a mérettartományt az irodalom négy részre osztja: a nukleációs ($d < 0,01\text{ }\mu\text{m}$), az Aitken ($0,01\text{ }\mu\text{m} < d < 0,1\text{ }\mu\text{m}$), az akkumulációs ($0,1\text{ }\mu\text{m} < d < 1\text{ }\mu\text{m}$) és a durva ($d > 1\text{ }\mu\text{m}$) módusokra [8]. A dolgozatomban középpontjában álló nukleációs, Aitken és akkumulációs módusokba tartozó, $1\text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb átmérőjű részecskék összességét együttesen finom módusnak nevezzük. Az $1\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb részecskék alkotják a durva módust. A kutatásaim középpontjában álló légköri korom aeroszol és ásványi por részecskék forrásai, nyelőik, légköri tartózkodási idejük, és karakterisztikus méretük szerinti felosztását, az 1.1. ábrán foglaltam össze.



1.1. ábra: Légköri korom aeroszolok és ásványi porok jellemző méreteloszlás módusai, forrásai, nyelői és légköri tartózkodási ideje.

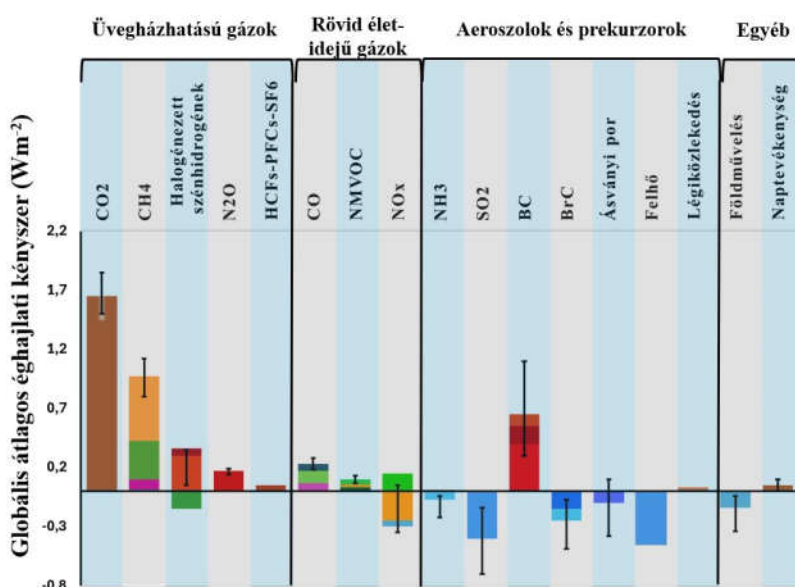
Az egyes módusokba tartozó részecskéknek változatos kémiai összetétellel és eltérő fizikai sajátosságokkal rendelkeznek, és így az éghajlati, környezeti és egészségügyi hatásaik is jelentős eltérést mutatnak. A légköri aeroszol sajátosságainak általános jellemzése túlmutat a dolgozat keretein, ezért ebben a fejezetben a kutatási munkám középpontjában álló korom aeroszol és ásványi por részecskék általános jellemzésére és a

dolgozatban bemutatott mérési eredmények értelmezési szempontjából különösen fontos fizikai mennyiségek és mérési módszerek ismertetésére szorítkozom.

1.1. Légköri korom aeroszol

A légköri korom aeroszol hosszú ideje, mint az emberi egészségre káros légköri összetevő tartozik a tudományos érdeklődés homlokterében. Számtalan tanulmány igazolta, hogy a finom módustartományba eső, döntően széntartalmú részecskék nagy fajlagos felületük révén jelentős mennyiségben képesek a toxikus valamint a karcinogén molekulák abszorpciójára és hogy kis méretük miatt könnyen a tüdő mélyebb rétegeibe juthatnak [9,10]. A légköri korom aeroszol felelős a teljes légköri részecskekoncentráció egészségkárosító hatásának döntő hányadáért [11]. A korom aeroszol az utóbbi évtizedekben azonban a sugárzási egyensúlyra gyakorolt hatása miatt is a tudományos érdeklődés középpontjába került. Az ezredforduló környékén már több tanulmány is igazolta, hogy a korom aeroszol a szén-dioxid után a második legnagyobb hatású, sugárzási egyensúlyt befolyásoló légköri összetevő [3]. A sugárzási egyensúlyt közvetett és közvetlen módon is befolyásolja. A közvetlen hatását a légkörbe érkező elektromágneses sugárzás (napfény) elnyelésén és szórásán keresztül fejt ki. A fény-részecske kölcsönhatás során fellépő szórt fényintenzitás a tér különböző irányokban eltérő, a részecske méretével összemérhető hullámhossztartományban a legnagyobb. A napsugárzás fényintenzitása a 0,1-2,5 μm -es hullámhossztartományban a legerősebb, így a finom módusba eső és hosszú légköri tartózkodási idejű korom aeroszol döntő szerepet játszik a részecskék szórási folyamataiban is. A szórt sugárzás visszaszórása az üvegházhatású gázok által elnyelhető fényenergiát csökkenti, ezáltal hűti a légkört, míg a földfelszín irányába történő szórás az elektromágneses sugárzás térbeli elrendeződését változtatja meg. A korom aeroszol a sugárzási egyensúly szempontjából kiemelt jelentőségű ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban erős abszorpciós képességgel rendelkezik. Az elnyelt elektromágneses sugárzás energiájának egy részét hővé alakítja, ezáltal fűti a légkört. A légköri aeroszokok közvetett hatásukat a felhőképződésben betöltött szerepükön keresztül fejtik ki. A felhőképződés során a feláramlott légtömeg hőmérséklete csökken és így a vízgőzre vonatkoztatott telítődés, majd túltelítődés jelensége lép fel. A cseppképződés folyamata a troposzférában heterogén kondenzációval megy végbe. A kritikus telítettség értéke függ a részecske méretétől és higroszkópikusságától. A nagyobb karakterisztikus

méretű és vízdoldhatóságú részecskéknek alacsonyabb a kritikus túltelítettsége. Amennyiben a feláramló légtömegben eloszlott aeroszolk magas darabszám-koncentrációban vannak jelen, a keletkezett felhő több, de kisebb méretű cseppből áll. Az ilyen szerkezetű felhők hatékonyabban szórják vissza a rájuk eső napsugárzást, ezáltal nagyobb mértékben hűtik a légkört, mint a nagyobb felhőcseppekből állók (ez az ún. első közvetett hatás) [12]. A kisebb méretű felhőcseppekből álló felhők élettartama nagyobb, így hosszabb ideig képesek az elektromágneses sugárzás visszaverésére (második közvetett hatás) [13]. Továbbá, a korom aeroszol a rá eső napsugárzás elnyelése révén a légköri hőmérséklet gradiens csökkentésében is fontos szerepet játszik. Az éghajlati kényszer hatásainak szemléltetését az Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2013-ben ismertetett jelentés alapján készített 1.2. ábrán keresztül mutatom be [14].



1.2. ábra: Az 1750-es évhez képest, 2011-re számított természetes és antropogén forrásból W/m^2 egységben származtatott sugárzási kényszer (IPCC honlap: www.ipcc.ch).

Az 1.2. ábráról leolvasható, hogy az emberi tevékenység következtében a légkörbe kerülő üvegházhatású gázok összességének sugárzási kényszere pozitív és alacsony bizonytalanság mellett meghatározott. A fosszilis energiahordozók égetésének melléktermékeként a légkörbe kerülő korom aeroszol pozitív, míg az égetés során keletkező szerves szén és a biomassza égetés következtében a légkörbe jutó széntartalmú aeroszolk összességében negatív sugárzási kényszerrel rendelkeznek. Ugyanakkor a különböző korom aeroszol típusok és azok közvetett és közvetlen hatása csak jelentős bizonytalansággal meghatározott (1.2. ábra). A közvetlen sugárzási kényszerhez tartozó bizonytalanságok csökkentéséhez, a különböző forrásból származó, eltérő fizikai-kémiai sajátosságokkal rendelkező széntartalmú aeroszolk abszorpciós spektrumának megbízható, közvetlen

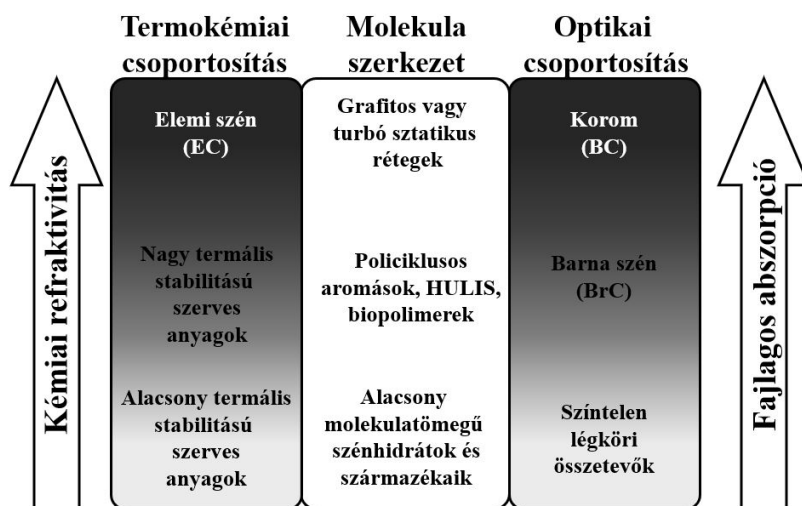
emissziós és eltérő meteorológiai körülmények között végzett légköri vizsgálata, illetve az abszorpciós spektrum és a fizikai-kémiai sajátosságok közötti összefüggések feltárása elengedhetetlenül szükséges.

Az eltérő forrásból származó széntartalmú aeroszokok az eredetük, a kibocsátó forrásuk, a nyelőfolyamatuk, a változatos, és a légköri tartózkodási idejük alatt folyamatosan változó kémiai összetételük, valamint a keveredési állapotuk alapján jellemezhetők. A fosszilis energiahordozók égetésének a melléktermékeként a légkörbe kerülő korom aeroszol grafitos vagy turbosztatikus molekulaszervezettel rendelkező, 10-50 nm átmérőjű elsődleges, gömbi részecskékből álló fraktál aggregátum. A frissen emittált korom aeroszol fraktáldimenziója ≤ 2 [15]. A légköri tartózkodási ideje alatt ún. öregedésen (angolul chemical ageing) megy keresztül, ami a fizikai-kémiai sajátosságok változása mellett rendszerint a részecskék tömörödésében, azaz a fraktál dimenzió növekedésében is megnyilvánul. Az öregedett széntartalmú aeroszol fraktáldimenziója akár a $\cong 3$ értéket is elérheti [15]. A keletkezési körülmények szerint megkülönböztetünk elsődleges és másodlagos széntartalmú aeroszokokat. Az elsődleges széntartalmú aeroszokok döntően valamilyen fosszilis energiahordozó égetésekor közvetlenül kerülnek a légkörbe. A másodlagos széntartalmú aeroszol részecskék a kibocsátott prekursor molekulákból álló gőzök vagy gázok kémiai reakcióin keresztül képződnek. Mind az elsődleges, mind a másodlagos korom részecskék származhatnak természetes vagy antropogén forrásból. A dolgozatban bemutatott kutatási eredmények döntően az antropogén forrásból származó elsődleges, és a fosszilis tüzelőanyagok és a biomassa égetés során képződő másodlagos széntartalmú aeroszokok vizsgálatára korlátozódnak. A Föld és a légkör sugárzási egyensúlyában betöltött kiemelt szerepe ellenére, nem létezik egyértelműen és kizárólagosan definiált terminológia a légköri korom aeroszol kvantitatív leírására. A szakirodalomban számos eltérő, a széntartalmú aeroszol valamely specifikus sajátosságán – mint például hőtűrőképességén, abszorpciós tulajdonságán – vagy az alkalmazott mérési módszeren alapuló definíciókat alkalmaznak [4,15]. Az eltérő tulajdonságokon és mérés technikákon alapuló definíciók és az azokhoz köthető bizonytalanságok részletes elemzése a dolgozat terjedelmi korlátait meghaladja, így itt csak a kutatási eredmények értelmezéséhez szükséges mértékben kerülnek bemutatásra. A széntartalmú aeroszol jellemzésére leggyakrabban a fekete korom (angolul black carbon, rövid BC), elemi szén (elementar carbon, EC), szerves szén (organic carbon, OC), vagy barna szén (brown carbon, BrC) kifejezéseket használja a szakirodalom. A fekete korom általános értelemben egy formális definíció, amely alatt olyan

széntartalmú részecskét értünk, amely a szénatomokon kívül nem tartalmaz más komponenst, fényelnyelő képessége egységnyi, reflektivitása pedig nulla. A gyakorlatban azonban fekete korom alatt a látható hullámhossztartományban erősen elnyelő, a komplex törésmutatójának képzetes részében magas és hullámhosszfüggetlen értékkel rendelkező (~ 0,7 - 0,9) aeroszoloikat értjük [5]. Dolgozatomban én is ezt a definíciót alkalmazom. Azokat az anyagokat nevezzük összefoglaló néven elemi szénnek, amelyek a szénatomok tisztán egyszeres, kétszeres, vagy többszörös allotropikus formáját tartalmazzák, és amelyek semmilyen más elemhez nem kötődnek. A légköri korom aeroszokok a valóságban sosem fordulnak elő ilyen tiszta formában, sokkal inkább változatos kémiai összetételű, az elemi szén mellett akár ezernél is több szerves szénvegyületet – mint például illékony szerves szénvegyületek (volatile organic carbon compounds, VOC) vagy policiklikus aromás szénhidrogének (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) – tartalmazó részecskeként vannak jelen.

A légköri korom aeroszol azonosítására a gyakorlatban inkább technikai jellegű, legtöbbször a termális vagy az optikai sajátosságaikon alapuló definíciókat alkalmaznak. A szerves és szervesetlen széntartalmú összetevőket is magába foglaló összes szén (total carbon, TC) mennyiségi meghatározása a gyakorlatban kvarc szűrőre gyűjtött minták katalizátor és oxigén jelenlétében történő elégetése során felszabaduló szén-dioxid mennyiségének nem diszperzív detektorral történő mérésével történik. Az összes széntartalom felbontása elemi és szerves szén összetevőkre termo-optikai módszerrel történik. Itt első lépésben a kvarcszűrőt hélium környezetben felfűtik 550-650 °C fokra. Ezen a hőmérsékleten a minta illékony szén vegyületei elpárolognak vagy pirolizálódnak. Az utóbbi folyamat a minta elszíneződéséhez (feketedéséhez) vezet. A hevítés során a minta transzmittanciáját vagy reflektanciáját folyamatosan mérik. Második lépésben a szűrőt 2% oxigén környezetben egészen 800 °C-ig hevítik, amely során mind a nagyobb termális stabilitású szerves összetevők, mind pedig az elemi szén oxidálódik. A vizsgálat során felszabaduló gázokat metánná konvertálják. A metán koncentrációt lángionizációs detektorral határozzák meg. A szerves szénvegyületek mennyiségét (OC) a tisztán hélium és az oxigén környezetben a szűrő kezdeti transzmittancia/reflektancia értékének eléréséig felszabaduló szénmennyiséggel definiálják. Az elemi szénmennyiség értékét pedig a mérés során felszabaduló teljes szénmennyiség és az OC mennyiség különbségeként határozzák meg. Az EC/OC választóvonal önkényessége, és az irodalomban alkalmazott számos eltérő hőmérséklet protokoll jelentős nehézséget okoz a mért eredmények összehasonlításában. A

BC aeroszolk mennyiségi meghatározása optikai elven, különböző mérés technikákat alkalmazva, az aeroszolk – szűrőpapíron felhalmozott, vagy a levegőben diszpergált állapotában történő – optikai abszorpciós koefficiensének mérésén alapul [5]. A BC koncentráció a mért adatokból a tömegkoncentráció és az optikai abszorpciós koefficiens közötti váltószám, az ún. fajlagos abszorpciós koefficiens ismeretében kerül meghatározásra. A mérések során alkalmazott konverziós faktorok közötti jelentős eltérés és a szerves szén összetevők esetleges optikai abszorpciója a látható hullámhossztartományban szintén jelentős mérési bizonytalanságokat okoz. A BrC aeroszolk optikai elven történő meghatározása az abszorpciós koefficiens több hullámhosszú mérésén alapul. A hullámhosszfűggés kvantitatív jellemzésére az abszorpciós spektrum log-log skálán ábrázolt meredekségét használják (Absorption Ångström Exponent, *AAE*). A BC aeroszol *AAE* értéke ~ 1 , azaz az abszorpciós spektruma a rövidebb hullámhosszak felé, a gerjesztés hullámhosszával fordított arányban nő. A szerves összetevőket is tartalmazó korom aeroszol *AAE* értéke egynél nagyobb és erősen függ az összetevők anyagi minőségétől, azok mennyiségétől és keveredési állapotától. A technikai jellegű, azaz a termális és az optikai tulajdonságok mérésén alapuló definíciók között a molekulaszervezet teremt kapcsolatot (1.3. ábra).



1.3. ábra: A légköri aeroszolk termális és optikai elven történő csoportosítása [16].

Az ábrán látható kapcsolat miatt a szakirodalomban az EC és BC, illetve az OC és BrC aeroszolkra gyakran egymás szinonimájaként hivatkoznak. A korom aeroszol különböző fizikai-kémia sajátosságain alapuló és különböző elven történő meghatározása megnehezíti a mért adatok összehasonlíthatóságát és erős bizonytalanságot okoz a mérések adatainak értelmezésében.

1.2. Ásványi por részecskék

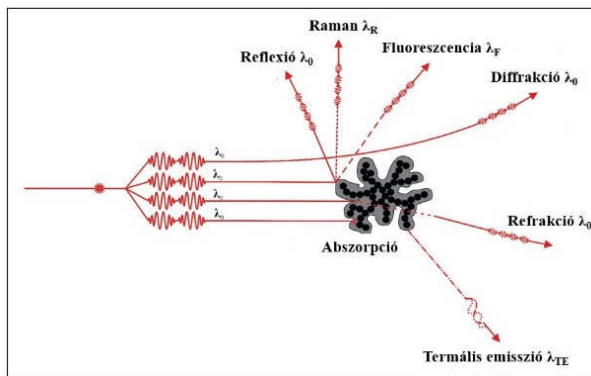
A szervesetlen ásványi összetevőket tartalmazó, a földfelszíni kőzetek és talajösszetevők eróziója révén keletkező és a légmozgás során a légkörbe jutó aeroszolókat gyűjtőnéven ásványi por részecskéknek nevezzük. Az ásványi por részecskék változatos morfológiával rendelkező aeroszolok, amelyek karakterisztikus mérete elérheti akár a 100 μm -es értéket is. A légkörbe kerülő ásványi porok döntő hányada a durva ($d > 2,5 \mu\text{m}$) és az ún. szuper durva ($d > 10 \mu\text{m}$) módusba tartozik [17]. A légköri aeroszol alkotók közül a különböző eredetű, változatos összetételű ásványi por részecskék teszik ki a legnagyobb tömegkoncentrációjú frakciót, a teljes aeroszol kibocsátás tömegkoncentrációjának közel felét. Az ásványi por részecskék származhatnak természetes és antropogén forrásból. A természetes forrásból származó ásványi porok legjelentősebb kibocsátó forrásai: a szaharai sivatag és a Száhel-övezet, amely a globális kibocsátás közel 50%-ért (2100 Tg/év); az ázsiai sivatag, amely a kibocsátás közel 40%-ért (2000 Tg/év); valamint az Észak-amerikai és a déli félteke sivatagjai és az északi szélesség magasabb régiói, amelyek együttesen a globális kibocsátás közel 10%-ért felelnek (500 Tg/év) [17]. Az emberi tevékenységhez köthető, felporzással, földmozgással járó munkafolyamatok kibocsátása szintén jelentős hozzájárulást képez a globális kibocsátáshoz. Ugyan a levegőbe kerülő ásványi por részecskék nagy része a kibocsátó forráshoz közel, száraz ülepedés révén kerül vissza a felszínre, egy jelentős hányada hosszútávú transzportfolyamatok révén a kibocsátó forrástól akár több ezer kilométeres távolságra is eljuthat. Az ásványi por részecskék változatos kémiai összetétele, molekulaszervezete, fizikai sajátosságai (a részecskék mérete, morfológiája, sűrűsége) alapvetően határozza meg a légköri kölcsönhatásaikat és a kiülepedési folyamataikat. A földkéreg több ezer ismert ásványalkotója közül a sugárzási egyensúlyra gyakorolt hatás szempontjából legjelentősebb ásványok a következők: illit, kaolinit, szmektit, kalcit, kvarc, hematit, és gipsz [18]. Az ásványi por részecskék kompakt, lekerekített, vagy sík lamellák által határolt szabálytalan felületűek, és egyéb nem szabályos formájúak [18].

Karakterisztikus méretük és eredetük szerint az alábbi módusokba csoportosíthatók: az agyagásványok jellemzően $d < 1 \mu\text{m}$, az iszapásványok $1 < d < 25 \mu\text{m}$, míg a homokásványok $d > 25 \mu\text{m}$ átmérőjűek [18]. Ahogy azt már korábban említettem az ásványi por részecskéket alkotó ásványok a látható hullámhossztartományban nagyságrendekkel kisebb fajlagos abszorpcióval rendelkeznek, mint a széntartalmú aeroszol. Kivételt képez ez alól a hematit, amely a látható hullámhossztartományban is jelentős fajlagos abszorpcióval

rendelkezik. Így azok a légkörbe jutó ásványi aeroszol részecskék, amelyek jelentős mennyiségben tartalmaznak hematitot, már kis mennyiségben is képesek a rájuk eső fényintenzitás jelentős részének az elnyelésére. Annak ellenére, hogy az ásványi por részecskék fajlagos abszorpciója nagyságrendekkel kisebb, mint a széntartalmú aeroszolé, a nagy tömegkoncentráció és a hosszútávú transzportfolyamatok együttes hatása miatt, számos mechanizmuson keresztül és jelentősen befolyásolják a légkör sugárzási egyensúlyát. Légköri tartózkodási idejük alatt – hasonlóan a korom aeroszolhoz – az ásványi porok szórják és abszorbeálják a rájuk eső elektromágneses sugárzást. Mivel az ásványi por részecskék mérete 0,1 és 100 μm közé esik, mind a látható (short wave, SW), mind pedig a közép és távoli infravörös (long wave, LW) hullámhossztartományban aktív szerepet játszanak a sugárzási egyensúly kialakításában. Az SW tartományban – a korom aeroszolhoz hasonlóan – a szórás hűti, míg az abszorpció fűti a légkört, együttesen hűtő hatást eredményezve (1.2. ábra). Az LW hullámhossztartományban mind a szórás, mind pedig az abszorpció a terresztriális sugárzásra nézve csökkenti a légkör transzparenciáját és így fűtő hatást eredményez. Az ásványi por részecskék befolyásolják a légkör hőmérsékleteloszlását és a csapadékképződésben is fontos szerepet játszanak (kvázi-közvetlen hatás) [18]. A felhőcseppek keresztmetszeti méretének növelésén keresztül növelik a felhő reflektanciáját és eltérő mechanizmusokon keresztül erősíthetik vagy gyengíthetik a csapadékképződés folyamatát (közvetett hatás) [17]. Az ásványi por részecskék sugárzási egyensúlyra gyakorolt hatása csak extrém nagy bizonytalanság mellett meghatározott (1.2. ábra). Az ásványi por részecskék sugárzási egyensúlyra gyakorolt közvetlen hatásának meghatározásához tartozó bizonytalanságok csökkentéséhez, a részecskék és ásványi alkotóelemeik abszorpciós válaszának pontos és megbízható meghatározása az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban kiemelten fontos tudományos feladat.

1.3. Az aeroszol fényelnyelés elméleti háttere

Általános megközelítésben a fény-aeroszol kölcsönhatás során fellépő, a beeső elektromágneses sugárzás hullámhosszát megtartó reflektancia, diffrakció, refrakció összességét rugalmatlan szórásnak nevezzük. A légköri aeroszolak és a rájuk eső elektromágneses sugárzás különböző mechanizmusokon keresztül léphetnek egymással kölcsönhatásba (1.4. ábra). A kölcsönhatás során az aeroszol részecskékben lévő elektromos dipólusok a beeső fény elektromos terének hatására oszcillálnak. A rezgő dipólusok



1.4. ábra: Fény-aeroszol kölcsönhatások [19].

elektromágneses teret keltenek, amelyet a tér minden irányába kisugároznak. A kisugárzott fényintenzitás erősen függ az aeroszol morfológiájától, molekulaszervezetétől és a besugárzás hullámhosszának és a részecske átmérőjének a viszonyától. A fény-aeroszol kölcsönhatás során az oszcilláló dipólusok csillapodó rezgőmozgást végeznek. A besugárzott energia egy része így elnyelődik és hőenergiává alakul (abszorpció). A gerjesztett aeroszol energiájának egy része a környező gázmolekulákkal és részecskékkal történő ütközések következtében átadódik a környezetének. A fény-aeroszol kölcsönhatás során fellépő Raman-szórás és a fluoreszcencia a légköri sugárzási egyensúly szempontjából elhanyagolható jelentőségű. Az aeroszolak közvetlen hatásának általános jellemzésére az irodalomban gyakran az egyrészecske szórási albedó (single scattering albedo, SSA) származtatott, dimenziómentes mennyiséget használják, ami a következőképpen írható fel:

$$SSA = \frac{\sigma_{sca}}{\sigma_{sca} + \sigma_{abs}}, \quad (1.1)$$

ahol σ_{sca} és σ_{abs} a m^2 dimenziójú szórás, illetve abszorpciós hatáskeresztmetszet. Az abszorpciós sajátosságok kvantitatív leírását a komplex törésmutaton és a méretparaméteren keresztül vezetem be.

$$m = k + in, \quad (1.2)$$

$$x = \frac{\pi d}{\lambda}, \quad (1.3)$$

ahol, k és n a komplex törésmutató valós és képzetes tagja, d a részecske karakterisztikus átmérője, λ a gerjesztés hullámhossza, x pedig a méretparaméter. A méretparaméter alapján három tartományt különböztetünk meg. A Rayleigh-tartomány, amikor a részecske átmérő sokkal kisebb, mint a gerjesztés hullámhossza ($x \ll 1$). A Mie-tartományban a részecske karakterisztikus mérete összemérhető a gerjesztés hullámhosszával ($x \sim 1$), míg ha a

részecske átmérője jelentősen nagyobb, mint a gerjesztés hullámhossza ($\chi \gg 1$), a spektrális válasz leírására a geometriai optika eszköztára használatos. A korom aeroszol abszorpciós sajátosságai a molekulaszervezetükkel magyarázhatók. A grafitos vagy turbosztatikus molekula-szerkezetben a szénatomok szimmetrikus hatszögletű síkbeli elrendeződésben σ -kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. Az sp^2 orbitális hibridizációval rendelkező szénatomok fennmaradó p-elektronjai a szénatomok síkjára merőlegesen helyezkednek el, ahol a p-pályák oldalirányban átfedő π kötéseket alkotnak. Az egymást átfedő p-pályákon lévő elektronok delokalizált (szabad) elektronfelhőt képeznek. A delokalizált elektronok a rájuk eső elektromágneses sugárzás energiáját a polarizációtól függetlenül, a besugárzott energiával arányos mértékben képesek elnyelni. A korom aeroszol és az ásványi por részecskék abszorpciós sajátosságainak kvantitatív jellemzésére a fajlagos abszorpciós együttható (mass specific absorption coefficient, *MAC*) és a komplex törésmutató, míg az abszorpciós spektrum hullámhosszfüggésnek kvantitatív leírására az *AAE* mennyiségek használatosak. A légköri korom aeroszokok döntően a nukleációs és Aitken módusba tartoznak, és így térfogati abszorberként viselkednek. A dolgozatban bemutatott ásványi por részecskék és összetevőik jellemzően a finom módus akkumulációs tartományába esnek. Leírásukra egy egyszerűsített korpuszkuális, illetve a Mie-elmélet Maxwell-egyenleteken alapuló analitikus megoldását használják. Az aeroszokok fényelnyelő képességét a dimenziómentes abszorpciós hatásfokkal jellemezhetjük:

$$Q = \frac{\sigma_{abs}}{\sigma_{geo}}, \quad (1.4)$$

ahol σ_{geo} a geometria hatáskeresztmetszet. Gömbi alakú részecskét feltételezve $\sigma_{geo} = \pi r^2$. Az abszorpciós hatáskeresztmetszet a tömbi anyag törésmutatójának, az optikai abszorpciós koefficiensének és a részecskehatást leíró tényezőnek a függvénye:

$$\sigma_{abs} = \frac{6\pi V}{\lambda} = \text{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] = OAC_{tömbi} V \xi(\lambda), \quad (1.5)$$

ahol V a részecske térfogata [m^3], λ a gerjesztés hullámhossza [nm], az Im a zárójeles kifejezés képzetes része, $OAC_{tömbi}$ a tömbi anyag optikai abszorpciós koefficiense [m^{-1}]. Az (1.5) egyenletben szereplő ξ tag a részecskehatás függvény, ami a következő összefüggéssel adható meg:

$$\xi = \frac{9n}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2 k^2}. \quad (1.6)$$

A korom aeroszol abszorpciójáért döntően felelős delokalizát elektronfelhő sajátosságai és a kis méret miatt a rájuk eső elektromágneses sugárzást a teljes térfogatukban és homogén módon képesek elnyelni, azaz a m^2/g dimenziójú fajlagos abszorpciós koefficiens a térfogatukkal skálázható [5]:

$$MAC = \frac{OAC_{tömbi} \xi(\lambda)}{\rho}, \quad (1.7)$$

ahol ρ $[g/m^3]$ az aeroszol sűrűsége. A Rayleigh-tartományba eső térfogati elnyelők abszorpciójának hullámhosszfüggése korpuszkuális közelítésben egyszerűen levezethető. Vegyük a részecske egy infinitezimálisan kis térfogatelemét és használjuk ki, hogy a térfogatelemben oszcilláló dipólusok csillapodásának következtében fellépő abszorpció egy inkoherens fizikai folyamat. Ekkor a teljes részecske abszorpciós hatáskeresztmetszete az infinitezimálisan kis térfogatelemek – ún. abszorpciós centrumok – hatáskeresztmetszetének algebrai összegeként határozható meg:

$$\sigma_{abs} = \sum_i^n \sigma_{abs,i} = [NV] \sigma_{abs}^i = \left[\frac{4}{3} \pi N \right] r^3 \sigma_{abs,i}, \quad (1.8)$$

ahol n és N a térfogatelemek száma és darabszám-koncentrációja. Az 1.8. egyenletben az egyszerűség kedvéért r sugarú, gömb alakú részecskét feltételeztünk, de a megközelítés bármely morfológiájú részecskére igaz. A részecske m^{-1} dimenziójú optikai abszorpciós koefficiense az abszorpciós hatáskeresztmetszet és a részecske térfogatának hányadosaként definiálható:

$$OAC = \frac{\sigma_{abs}}{V}. \quad (1.9)$$

Kihasználva a skála invarianciát, azaz, hogy az abszorpciós hatások a méretparaméter által egyértelműen meghatározott, és feltételezve, hogy a törésmutató hullámhosszfüggetlen a vizsgált hullámhossztartományban az abszorpciós hatáskeresztmetszet hullámhosszfüggésére a következő összefüggést kapjuk [5]:

$$\sigma_{abs} = [NV] \frac{\lambda_0 \sigma_{abs,0}}{\lambda} = \left[\frac{4}{3} \pi N \right] r^3 \frac{\lambda_0 \sigma_{abs,0}}{\lambda}. \quad (1.10)$$

A BC korom aeroszol törésmutatója hullámhosszfüggetlen a teljes ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban. Az abszorpciós hatáskeresztmetszete, és így az optikai abszorpciós koefficiense a rövidebb hullámhosszak felé a hullámhossz inverzével folytonosan nő. A változatos összetételű, az akkumulációs módusba eső ásványi por részecskék és a BrC aeroszol komplex törésmutatója függ a hullámhossztól, így az itt

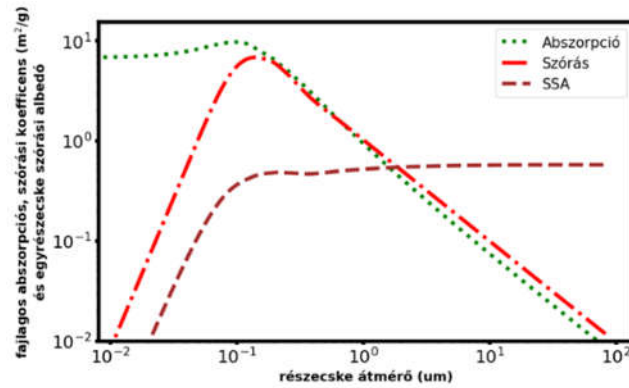
alkalmazott egyszerű, korpuszkuális megközelítés ezekre az abszorptív légköri összetevőkre érvényét veszti. Általánosan, az ismert törésmutatójú részecskék abszorpciójának kvantitatív leírására a teljes mérettartományban a Maxwell-egyenletek analitikus megoldásán alapuló Mie-elméletet alkalmazzák. A Mie-elmélet formuláival az adott méretű, ismert komplex törésmutatójú szférikus geometriájú részecskék abszorpciós hatásfokát a méretparaméter függvényében az extinkciós és a szórási hatásfok különbségeként definiáljuk:

$$Q_{ext}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) \operatorname{Re}(a_k + b_k), \quad (1.11)$$

$$Q_{szór}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) (|a_k|^2 + |b_k|^2), \quad (1.12)$$

$$Q_{absz}(m, x) = Q_{ext}(m, x) - Q_{szór}(m, x), \quad (1.13)$$

ahol az a_k és b_k konstansok, a Riscatti-Bessel függvények felhasználásával meghatározott ún. Mie-együtthatók, Re pedig a zárójeles kifejezés valós része. Egy gyakorlati példaként a Mie-elmélettel meghatározott gömbi geometriájú, hipotetikus BC aeroszol fajlagos abszorpciós és szórási koefficienseinek, valamint az ezekből származtatott SSA mennyiség méretfüggéseit 550 nm-es hullámhosszú gerjesztés esetén az 1.5. ábrán mutatom be.



1.5. ábra: A Mie-elmélettel gömbi geometriájú részecskére számolt ($m = 1,74 + i 0,44$, $\lambda = 550 \text{ nm}$, $\rho = 1,8 \text{ g/m}^3$) fajlagos abszorpció koefficiens, fajlagos szórási koefficiens és az egyrészecske szórási albedó a részecskeméret függvényében.

Az ábráról leolvasható, hogy a Rayleigh-tartományban a részecske fajlagos abszorpciós koefficiense állandó (zöld pontozott vonal), a részecske térfogati abszorberként viselkedik ($\sigma_{abs} \sim d^3$). A szórási hatáskeresztmetszet (piros szaggatott vonal) ebben a mérettartományban a részecske térfogatával egyenes arányban nő ($\sigma_{sca} \sim d^6$). A két függvény lefutása a Rayleigh-tartományban együttesen azt eredményezi, hogy az SSA a részecske méretével egyenes arányban nő (bordó szaggatott vonal). A Mie-tartományban mind a tömegre vonatkoztatott szórás, mind pedig az abszorpciós függvény maximum értéket vesz

fel. A geometriai mérettartományban ($d \gg \lambda$) mindkét függvény a részecske átmérővel fordított arányban nő, a részecske felületi abszorberként viselkedik ($\sigma_{abs} \sim \sigma_{sca} \sim d^2$). A légköri aeroszolok a gyakorlatban jellemzően nem szabályos geometriájú és homogén belső eloszlású rendszerek. Az aeroszol morfológiája és az alkotóelemek belső keveredése befolyásolja a spektrális választ. A Mie-elmélet továbbfejlesztett változatai számos eltérő geometriára és keveredési állapotra nyújtanak numerikus megoldást [20-22]. A szabálytalan morfológiájú, homogén belső keveredésű részecskék spektrális válaszána meghatározására számos felületorientált numerikus módszer, mint pl. a T-mátrix, MoM (Method of Moment), GMT (generalised multipole technique), stb. áll rendelkezésre. Az inhomogén belső keveredésű, szabálytalan alakú részecskék spektrális választ térfigatorientált numerikus módszerekkel, mint pl. a DDA (discrete dipole approximation), CDM (coupled dipole moment), FDTD (finite-difference-time-domain, véges-elem analízis) határozzák meg [23-25]. A különböző módszerek részletes ismertetése meghaladja a dolgozat terjedelmi korlátait és a bemutatott kutatási eredmények megértéséhez nem ad új információt. A gyakorlatban jellemzően különböző mérettel és darabszám-koncentrációval rendelkező, polidiszperz részecskehalmazok abszorpciós sajátosságainak mérése a feladat. Az optikai abszorpciós koefficiens és a fajlagos abszorpciós együttható ekkor a méreteloszlás adatok ismeretében a következőképpen számolható:

$$OAC = \sum_{i=1}^l N_i \sigma_{absz,i} , \quad (1.14)$$

$$MAC = \frac{OAC}{c} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^l \frac{N_i \sigma_{absz,i}}{V_i} = \frac{6}{4} \frac{N_i \sigma_{absz,i}}{d_i} , \quad (1.15)$$

ahol az N_i , V_i , d_i rendre az adott karakterisztikus átmérőjű részecske darabszám- és térfogatkoncentrációja, és a részecske átmérője.

A légköri ásványi porok alkotóelemeinek száma kezelhető, így az alkotóelemek komplex törésmutatójának és tömegarányának ismeretében, homogén belső keveredést és közelítő morfológiákat feltételezve, az abszorpciós választ leggyakrabban az effektív tömeg közelítő módszerrel és a Mie-elmélet alkalmazásával határozzák meg [18].

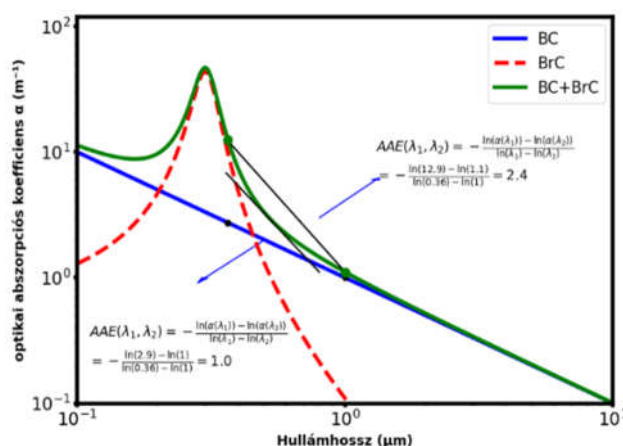
Az abszorpciós spektrum kvantitatív jellemzésére az *AAE* származtatott mennyiséget használják. A korom aeroszol *AAE* értéke intenzív fizikai mennyiség, nem függ a mért aeroszolelegy tömegkoncentrációjától. Az *AAE* az egyetlen olyan valós időben is mérhető fizikai paramétere a széntartalmú aeroszoknak, amely a kémiai összetételre és így a kibocsátó forrásra is hordoz információt [26].

$$AAE(\lambda) = -\frac{d\ln(OAC)}{d\ln(\lambda)} = -\frac{d\ln(OAC)}{d\lambda} \frac{d\lambda}{d\ln(\lambda)} = -\frac{\lambda}{OAC(\lambda)} \frac{dOAC}{d\lambda} \quad (1.16)$$

A gyakorlatban az aeroszolhalmaz AAE értékét két hullámhosszú mérésekkel a mért OAC és a hullámhossz adatok ismeretében a következő formulán keresztül határozzák meg:

$$AAE(\lambda_1, \lambda_2) = -\frac{\ln(OAC(\lambda_1)) - \ln(OAC(\lambda_2))}{\ln(\lambda_1) - \ln(\lambda_2)}. \quad (1.17)$$

Az OAC két hullámhosszon történő mérési adataiból származtatott AAE érték függ a mérések során alkalmazott hullámhosszpártól, ami jelentős bizonytalanságot okoz a különböző mérési eredmények összehasonlításánál. A BC aeroszol optikai abszorpciója az UV-látható-közeli infravörös tartományban a hullámhossz inverzével nő, azaz az AAE értéke ~ 1 . A légköri széntartalmú aeroszol azonban jelentős mennyiségben tartalmaz szerves összetevőket, melyek az ultraibolya-közeli-látható hullámhossztartományban jelentős, a rövidebb hullámhosszak irányába dinamikusan növvő abszorpciós járulékot adnak. Az 1.6. ábrán feltüntettem egy hipotetikus BC és BrC aeroszolk és a valós korom aeroszolt modellező BC-BrC keverék aeroszol abszorpciós spektrumát.



1.6. ábra: BC, BrC és a két aeroszol típus keverék elméleti abszorpciós spektruma.

A BC aeroszol abszorpciós spektruma a teljes hullámhossztartományban állandó, negatív meredekségű görbe ($AAE=1$). A BrC aeroszol szerves molekulák ezreit tartalmazza, így az összetétel molekuláris szintű ismerete hiányában az abszorpciós spektrum jellemzése erős korlátokba ütközik. A hipotetikus BrC aeroszol abszorpciós spektrumát csillapított harmonikus – esetünkben $\lambda = 300$ nm rezonancia frekvenciájú – oszcillátor modell felhasználásával jellemeztem [5]. Látható, hogy a BC és a BrC aeroszolk abszorpciós spektrumának összegeként meghatározott BC + BrC keverék abszorpciós spektrummeredeksége hullámhosszfüggő és a rövidebb hullámhosszak irányába a rezonanciafrekvencia eléréséig folytonosan növekvő értéket mutat.

2. Célkitűzés

A légköri korom és ásványi por részecskék abszorpciós spektrumának pontos és megbízható ismerete különösen fontos a sugárzási egyensúlyban betöltött, összetett szerepük mélyebb megértéséhez. Az ezredforduló környékén az a felismerés, hogy a valós időben is mérhető Abszorpciós Ängström Együttható (*AAE*) a korom aeroszol részecskék nyomjelzője, újabb lendületet adott a légköri korom aeroszol abszorpciós spektrumok vizsgálatainak. Az utóbbi bő egy évtizedben megjelenő több-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolvérő műszerek lehetővé tették az abszorpciós spektrum pontos és megbízható meghatározását. A munkatársaimmal elsőként kifejlesztett, az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban működő fotoakusztikus mérőműszerrel egyedülálló lehetőségem nyílt a légköri aeroszol részecskék abszorpciós spektrumának kontrollált laboratóriumi, valamint terepi körülmények közötti meghatározására, a részecskék fizikai-kémia sajátosságainak az abszorpciós spektrumra gyakorolt hatásainak vizsgálatára, és az abszorpciós spektrumban rejlő forrásspecifikus sajátosságok feltárására. Ennek megfelelően az alábbi feladatokat tűztem ki célul:

1. Légköri korom aeroszol abszorpciós spektrumának kvantitatív jellemzésére alkalmazott *AAE*, és az *AAE* hullámhosszfüggésének vizsgálata valós légköri és kontrollált laboratóriumi körülmények között az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban. A hullámhosszfüggő *AAE* alkalmazhatóságának vizsgálata a kibocsátó források és azok intenzitásában bekövetkező változások felismerésére.

2. Légköri korom aeroszol fotoakusztikusan mért *AAE* értéke, és a kibocsátó forrásra jellemző fizikai-kémiai mennyiségei között fennálló összefüggések kimutatása, a feltárt összefüggések hullámhosszfüggésének vizsgálata.

3. Lézer abláció alkalmazhatóságának demonstrálása korom aeroszol standardok, és kőszén tüzelőanyagok égetésének kontrollált laboratóriumi körülmények közötti előállítására és modellezésre.

4. Lézergenerált háztartási szén aeroszol részecskék fajlagos abszorpciós koefficiensének meghatározása az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban, és a kőszén minták termális, valamint a generált korom aeroszolvérő optikai tulajdonságai közötti összefüggések feltárása.

5. Párhuzamosan mért fotoakusztikus és méreteloszlás adatok közötti összefüggések vizsgálata. A méreteloszlás spektrum módusszerkezete, és a két hullámhosszon mért *OAC*

adatok közötti összefüggések alkalmazhatóságának demonstrálása a kibocsátó források *AAE* értékének valós idejű meghatározására. A feltárt összefüggéseken alapuló valós idejű forrásazonosító modell kifejlesztése.

6. Lézer-indukált plazma spektroszkópia alkalmazhatóságának demonstrálása háztartási kőszén és korom aeroszolkok diszkriminatív analízisére. Annak igazolása, hogy a LIBS spektrumok alapján a háztartási kőszén és a korom aeroszolkok nagy (> 90%) biztonsággal különböztethetők meg egymástól.

7. Több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságának demonstrálása belsőégésű motorok dízel és biodízel üzemanyagokkal történő járatásakor keletkező korom aeroszol abszorpciós spektrumának vizsgálatára. A hőkezelés és a biokeverékek hatásának feltárása a generált dízel korom részecskék méreteloszlására és abszorpciós spektrumára.

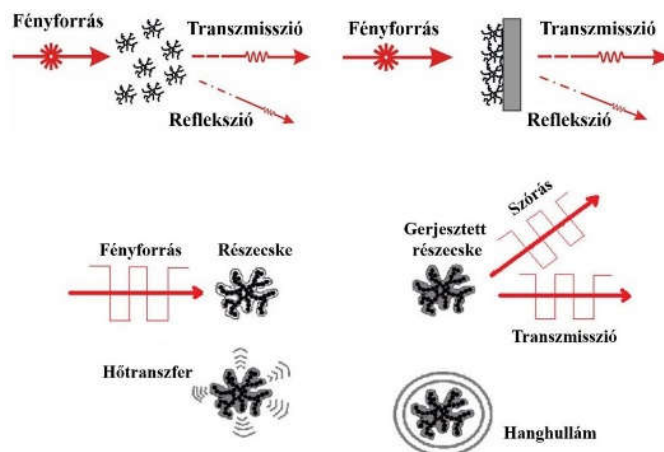
8. Ásványi por részecske alkotók fajlagos abszorpciós koefficienseinek meghatározása az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban. A mért adatok összehasonlítása mérési körülményekre adaptált irodalmi adatokkal. Különböző forrásból származó ásványi por részecskék vizsgálatával demonstrálni a módosított inverziós algoritmus alkalmazhatóságát a komplex törésmutató képzetes tagjának a meghatározására.

3. Az alkalmazott módszertan és a mérési elrendezés

3.1. Aeroszol fotoakusztikus spektroszkópia

A légköri aeroszol optikai abszorpciója az egyik legnehezebben mérhető fizikai mennyiség [27]. A fény-aeroszol kölcsönhatás során elnyelt foton közvetlenül nem, közvetve a gerjesztő fényintenzitás csökkenésén, vagy az abszorpció során fellépő energiáttranszfer mérésén keresztül határozható meg. Az aeroszol optikai abszorpciójának mérésére számos méréstechnikai módszer áll rendelkezésre. A tudományos közvéleményben konszenzus van abban, hogy az aeroszol optikai abszorpciójának pontos és megbízható meghatározására a fotoakusztikus spektroszkópia a legmegbízhatóbb méréstechnika a légköri korom aeroszolk természetes (légkörben eloszlott) állapotában [28]. A dolgozatomban ismertetett kutatási eredmények döntően az SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoportjában a kollégáimmal kifejlesztett négy-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszer (4 λ -PAS) mérési adatain alapulnak. A következőkben az aeroszol fotoakusztikus spektroszkópia elméleti hátterét, gyakorlati alkalmazhatóságát a légköri aeroszolk optikai abszorpciós spektrumának pontos és megbízható mérésére, valamint a mérőműszer karakterisztikus paramétereit a kutatási eredmények megértéséhez szükséges mélységben, az alternatív méréstechnikák kontextusában ismertetem.

A távérzékelésen alapuló méréstechnikák (pl. nagy felbontású LIDAR, Raman-lidar, több-hullámhosszú Raman-lidar, stb.) az abszorpciót közvetett módon, és a teljes megvilágított légköri légoszlop által szórt elektromágneses sugárzás mérési eredményeiből származtatják [29-32]. Az interferometrikus alapú méréstechnikák alkalmazásával már a 1980-as években is képesek voltak az optikai abszorpciós koefficiens akár 0,01 Mm⁻¹ (1 Mm⁻¹ = 10⁻⁶ m⁻¹) detektálási határának elérésére [33]. Az optikai abszorpciós koefficiens nagy érzékenységgű mérésére azonban a készülékek mechanikai vibrációra való érzékenysége miatt ez a mérőmódszer nem terjedt el a gyakorlatban [5]. A légköri és a laboratóriumi mérések gyakorlatában széles körben alkalmazott mérési módszerek az optikai abszorpciót az extinkció (szórás + abszorpció) és a részecske szórásának egyidejű (ún. különbségi módszer), vagy a filteren felhalmozott aeroszolelegy transzmissziójának mérési adataiból közvetve határozzák meg (3.1. ábra). A különbségi módszer (ang. differential method, DM) a levegőben eloszlott aeroszol extinkcióját a gerjesztő fényteljesítmény minta előtt és után mért fényintenzitás különbségéből, míg a szórás egy



3.1. ábra: A különbségi (balra fent), filteres transzmissziós (jobbra fent) és a fotoakusztikus mérő módszer elve (középen lent).

koszinusz szenzor (reciprocal nephelometer) alkalmazásával egyidejűleg határozza meg. A légköri aeroszol a rá eső elektromágneses sugárzásnak csak kis mennyiségét abszorbeálja. Ilyen körülmények között a különbségi módszer két nagy jel kis különbségének nagyon pontos meghatározását követeli meg. Ezt a módszert ezért az optikai abszorpció mérésére csak erősen szennyezett légköri körülmények esetén, vagy kontrollált laboratóriumi körülmények között generált nagy tömegkoncentrációjú aeroszokok optikai abszorpciójának mérésére alkalmazzák [34].

A légköri aeroszokok optikai abszorpciójának meghatározása, tipikus légköri körülmények és koncentrációk között, leggyakrabban a filteren felhalmozott aeroszolhalmaz transzmissziójának folyamatos mérésén keresztül történik. A szűrőpapíron felhalmozott részecskék és a gerjesztő fénynyaláb között fellépő fény-aeroszol kölcsönhatások azonban jelentős bizonytalanságot okoznak az optikai abszorpció meghatározásánál [35]. A mintavétel során a filtermátrix különböző pontjaiba becsapódott aeroszokok között a többszörös visszaverődés jelensége lép fel, amely a transzmisszió mért értékéből származtatott optikai abszorpciós koeficiens jelentős felülbecsléséhez vezethet [35]. A szűrőpapír magas telítettsége esetén a függőleges irányban egymásra halmozódó részecskék a rájuk eső fényintenzitásra árnyékoló hatást fejtenek ki, ami szintén növeli a mérési bizonytalanságot [35]. A többszörös visszaverődés és az árnyékoló hatás által okozott mérési bizonytalanság csökkentésére számos, a mért adatok utólagos korrekcióján alapuló eljárást dolgoztak ki [36-38]. Az alkalmazott korrekciós eljárások közös vonása azonban, hogy a korrekciós faktorokat kiegészítő aeroszol standardokon végzett mérésekkel határozzák meg, így a mért aeroszol elegyre vonatkoztatott érvényességük erősen korlátozott. Általánosan alkalmazható, kémiai összetételtől, mérési helyszíntől és aktuális meteorológiai

körülményektől független korrekciós faktorok nem állnak rendelkezésre. A jelentős mérési bizonytalanságok ellenére a szűrőpapíron felhalmozott aeroszolhalmaz transzmisszójának mérésén alapuló mérőműszerek alkalmazása a légköri korom aeroszolk optikai abszorpciós koefficiensének meghatározására a gyakorlatban széles körben elterjedt. A mért adatokhoz köthető bizonytalanságok csökkentéséhez a mérési helyszín kibocsátó forrásaira jellemző korrekciós faktorok meghatározása ezért kiemelt jelentőségű.

A fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatósága a légköri aeroszol abszorpciós koefficiensének in-situ, a filteres mintavételhez köthető mérési bizonytalanságoktól mentes meghatározására már régóta ismert [19]. A fotoakusztikus jelkeltés során a gázfázisban (levegőben) eloszlott aeroszolhalmazt periodikusan modulált lézernyalábbal világítjuk ki. A korom aeroszol hődiffúziós időállandója $\sim 10^{-9}$ s, míg a gyakorlatban alkalmazott gerjesztés modulációs frekvenciája tipikusan a néhány kHz-es frekvenciatartományba esik. A moduláció gerjesztési periódusában (on-modulation stage) az aeroszol a gerjesztő elektromágneses sugárzás energiájának egy, a minta abszorpciós hatáskeresztmetszetével arányos részét azonnal elnyeli, ami a részecske termikus energiáját, és így a hőmérsékletét növeli. A modulációs periódus következő szakaszában, a gerjesztő lézer kikapcsolt állapotában (off-modulation stage), a gerjesztett állapotban lévő aeroszol termikus energiája a környező molekulákkal és aeroszolkkal történő ütközések következtében termális relaxációval adódik át környezetének. Mivel ez utóbbi energiatranszfer véges idő alatt megy végbe, a periodikus gerjesztés következtében fellépő nyomásingadozás, azaz az akusztikus hullám, a gerjesztő fényforrás modulációs frekvenciájával megegyező, de attól fázisban lemarad. A gerjesztett állapotban lévő részecske termikus energiája adiabatikus folyamaton keresztül kerül vissza az alapállapotba. A folyamat során a gerjesztett részecske térfogatának változása a környező gáztérfogat változásához képest elhanyagolható. A generált nyomásingadozás valamilyen alkalmas érzékelővel, például mikrofonnal elektromos jellé alakítható át. A jel nagysága arányos az abszorbeált fényintenzitás mértékével, és így a minta abszorpciós koefficiensével. A mintatérben elhelyezett akusztikus rezonátorral a generált jel nagyság tovább növelhető. A mért fotoakusztikus jel nagysága (PA) arányos a gerjesztő lézer fényteljesítményével (P), a mikrofon érzékenységevel (M), a fotoakusztikus kamra átviteli függvényének a modulációs frekvencián felvett értékével (ún. kamrakonstans, C), a vizsgált minta fajlagos abszorpciós együtthatójával (MAC), a fotoakusztikus jelkeltés kvantumhatásfokával (Q), a mintatérben elosztatott aeroszol tömegkoncentrációjával (c) és

a rendszer vizsgált mintától eltérő komponenseinek abszorpciója okozta háttérjel nagyságával (A):

$$PA = P \cdot (M \cdot C \cdot Q \cdot MAC \cdot c + A) . \quad (3.1)$$

A 3.1. egyenletben a $MAC \cdot c$ szorzat a minta optikai abszorpciókoefficiense, amely a mért fotoakusztikus jel nagyságából az egyenletben szereplő mennyiségek ismeretében határozható meg. Ugyan a minta optikai abszorpciójának a mért fotoakusztikus jelből történő meghatározására létezik elméleti számításokon alapuló kalibrációs eljárás ez a gerjesztő fényforrás, a vivőgáz, a cella-geometria és a mikrofon paramétereinek pontos ismereteit feltételezi [39]. Az $M \cdot C \cdot Q$ szorzatot a gyakorlatban a gerjesztő fényforrás hullámhosszán ismert optikai abszorpcióval rendelkező molekula koncentrációjának kalibrációs mérésével határozzák meg [34]. A fénytjeljesítmény a fotoakusztikus jel folyamatos, míg a háttérjel nagysága a szűrt (aeroszolmentes) gázelegy fotoakusztikus jelének periodikus mérésével határozható meg [34]. A 3.1. egyenletben a kvantumhatásfok (Q) azt fejezi ki, hogy az abszorbeált fényenergia hányad része fordítódik jelkeltésre. Q egységnyi, ha a vizsgált minta által abszorbeált fényintenzitás teljes egészében fotoakusztikus jelkeltésre fordítódik. Ha az elnyelt energia egy része kémiai reakciókra fordítódik, akkor $Q < 1$. Ilyen reakció lehet a légköri aeroszol illékony, illetve kvázi-illékony összetevőinek a gerjesztés során fellépő párolgása. Ekkor az elnyelt energia egy része a fázisátalakuláshoz szükséges látens hőt fedezi. A gerjesztő fényforrás hullámhosszának és fénytjeljesítményének megfelelő megválasztása ezért kritikus paraméter az aeroszol fotoakusztikus mérőműszerek tervezésénél. A légkörben a vízgőz molekula a legjelentősebb kvázi-illékony összetevő, amely a légköri folyamatok során a korom aeroszol felületére kondenzálódhat. Az adszorbeált vízgőz fotoakusztikus jelre gyakorolt hatását elméleti megközelítésben már vizsgálták [40] és megállapították, hogy az aeroszol fotoakusztikus mérések során tipikusan használt fénytjeljesítmények esetén (néhány 10 mW és néhány 100 mW között) a vízgőz molekula párolgása okozta mérési hiba 60% relatív páratartalom alatt nem befolyásolja a méréseket [40]. Magas páratartalom mellett végzett légköri mérések esetén a vizsgált minta előzetes, pl. diffúziós szárítóval való előkezelése szükséges. A korom aeroszol illékony szerves összetevői a gerjesztés során szintén növelhetik a mérési bizonytalanságot. A fotoakusztikus jel amplitúdójának és fázisának méretfüggéséhez ismernünk kell a részecske adott fényintenzitású gerjesztés során elérhető maximális hőmérsékletét (T_{∞}). T_{∞} függ a

gerjesztő lézernyaláb fényintenzitásától (I), a részecske karakterisztikus méretétől (r), az abszorpciós hatásfokától (Q_{absz}) és az őt körülvevő levegő hővezető képességétől (χ):

$$T_{\infty} = \frac{IQ_{absz}r}{4\chi} . \quad (3.2)$$

A gyakorlatban alkalmazott, tipikus gerjesztési paraméterek (pl. $\lambda = 532$ nm, $P = 100$ mW, nyalábátmérő ~ 2 mm) esetén a finom módusba eső korom aeroszol hőmérsékletének emelkedése kevesebb, mint 1 K, így az illékony szerves összetevők fázisátalakulásához köthető mérési bizonytalanságok elhanyagolhatók. Az az idő (τ), amely ahhoz szükséges, hogy az adott méretű gerjesztett részecske a gerjesztés megszűnése után visszatérjen az alapállapotba, függ a gerjesztett részecske és az őt körülvevő gázközeg fizikai tulajdonságaitól, és a következőképpen adható meg [5]:

$$\tau = \frac{r^2 \rho_{aer} C_{p_aer}}{3\chi_r} , \quad (3.3)$$

ahol ρ_{aer} és C_{p_aer} a gerjesztett részecske sűrűsége, illetve egységnyi térfogatra vonatkoztatott hőkapacitása. A hőátadáshoz szükséges idő (τ) a generált fotoakusztikus jel amplitúdóját és fázisát a következő formulán keresztül határozza meg [5]:

$$f = \frac{1}{1+i2\pi\nu\tau} = |f|e^{i\Phi} , \quad (3.3)$$

ahol f az amplitúdó redukciós faktor, Φ a gerjesztés és a detektált jel fáziskülönbsége, ν a modulációs frekvencia. A fotoakusztikus jel amplitúdó redukciójának és fázisváltozásának méretfüggését hipotetikus, a finom módusba eső BC aeroszol ($m = 1,7 + 0,75i$, $\rho_{aer} = 2$ g/m³, $C_{p_aer} = 710$ J/kgK) és tipikus gerjesztési paraméterek ($\nu = 1500$ Hz, $P = 100$ mW, $\lambda = 532$ nm) mellett vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a fotoakusztikus jel amplitúdó redukciós faktora a teljes mérettartományban egységnyi, és a mért fotoakusztikus jel arányos a vizsgált minta abszorpciós hatásfokával [5, 19]. A részecske gerjesztéséhez köthető fáziskésés a 400 nm alatti mérettartományban elhanyagolható ($< 1^\circ$), míg 400 nm részecskeméret fölött a fotoakusztikus jel fázisa már mérhetővé válik és függ a részecske méretétől [19,41].

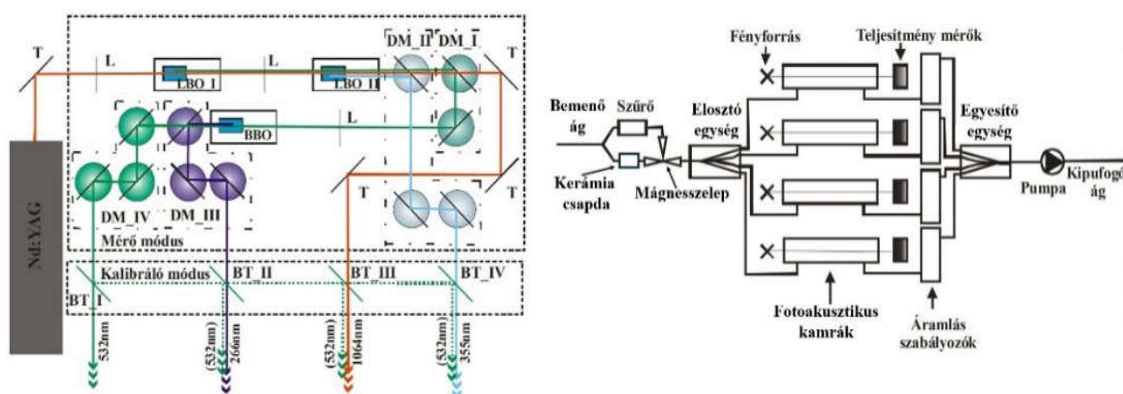
Általánosságban elmondható, hogy az aeroszol fotoakusztikus spektroszkópia a légköri aeroszokok optikai abszorpciójának mérésére a gyakorlatban széleskörben alkalmazott módszerekkel (különbségi módszer, filteres transzmisszió mérésen alapuló módszer) szemben számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik. Ezek közül a legfontosabbak a következők:

- Szelektivitás: A részecskék szórása nem kelt fotoakusztikus jelet. Nemcsak a mért aeroszolhalmazban jelenlévő, döntően szóró részecskék, de az abszorptív részecskék szórása sem befolyásolja a generált fotoakusztikus jel nagyságát [34].
- Érzékenység: Az aeroszol fotoakusztikus spektroszkópia ún. null-háttérű méréstechnika, ami azt jelenti, hogy ha a mintatér nem tartalmaz aeroszolt, fotoakusztikus jel sem generálódik [34]. A jelenleg elérhető fotoakusztikus mérőműszerek tipikus légköri mérési körülmények között is képesek az optikai abszorpciós koeficiens megfelelő érzékenységgű detektálására ($\sim 1 \text{ Mm}^{-1}$).
- Optikai abszorpcióra történő közvetlen kalibrálhatóság: ellentétben a filteren felhalmozott aeroszokok transzmissziójának mérésén alapuló módszerrel, ahol az optikai abszorpcióra történő kalibráció aeroszol standardokon történik, a fotoakusztikus módszer gázfázisban és közvetlenül kalibrálható az optikai abszorpcióra [34,42].
- Szűrőmentes mintavétel: a fotoakusztikus mérőmódszer in-situ méréstechnika, amely az aeroszol optikai abszorpciós koeficiensét annak természetes (levegőben eloszlott) állapotában határozza meg, így mentes minden filteres mintavételhez köthető mérési bizonytalanságtól [34,42].

3.2. Több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszer (4λ-PAS)

Annak ellenére, hogy a fotoakusztikus spektroszkópia kedvező sajátosságai a légköri aeroszokok abszorpciós koeficiensének mérésére már régóta ismertek, az első, a gyakorlatban is alkalmazható, néhány $\mu\text{g}/\text{m}^3$ és Mm^{-1} érzékenységgű, egy hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszert (Photoacoustic Soot Sensor, PASS) Niessner és Petzold csak 1996-ban publikálta [43]. Az AAE forrásspecifikus sajátosságának felismerése előtérbe helyezte az abszorpciós spektrum valós idejű, in-situ, pontos és megbízható mérését, ami új lendületet adott a több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszerek fejlesztésének. Az első, az abszorpciós spektrum kvantitatív vizsgálatára is alkalmas, az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban működő, több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszert a Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportjában 2010-ben fejlesztettük ki [34]. Az elmúlt bő egy évtizedben több különböző elrendezésű és eltérő hullámhosszokon működő, több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszer és ezek gyakorlati alkalmazhatósága a légköri aeroszol abszorpciós spektrumának vizsgálatára számos tudományos közleményben került bemutatásra [42,44-51]. A több-hullámhosszú

fotoakusztikus mérőműszerek felépítése, működési elve, karakterisztikus paramétereinek és széleskörű alkalmazási területeinek ismertetése meghaladja a dolgozat terjedelmi korlátait. Egy könyvfejezetben ezeknek a mérőműszereknek az ismertetését és összehasonlító elemzését részletesen bemutattam [19]. Ebben az alfejezetben a dolgozatban bemutatott kutatási munka során használt, saját fejlesztésű, négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszol mérőrendszer (4λ-PAS) ismertetésére szorítkozom. A munkatársaimmal 2010-ben publikált 4λ-PAS az első, és máig az egyetlen olyan több-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszol mérőműszer, amely a teljes ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban, négy hullámhosszon (266 nm, 355 nm, 532 nm, 1064 nm) képes a légköri aeroszol abszorpciós koefficiensének, az *AAE* értékének és az *AAE* hullámhosszfüggésének vizsgálatára. A mérőrendszer lényeges elemei a gerjesztő fényforrás, a fotoakusztikus kamra, és a gázkezelő rendszer. A 4λ-PAS mérőrendszer gerjesztő fényforrása egy dióda pumpált aktív tükrös Nd: YAG lézer (Smaragd5M, OEM disc laser, JenOptik, Jena, Németország), és annak frekvenciakonvertált felharmonikusai. Ebben az elrendezésben a gerjesztő lézer alapharmonikusából (1064 nm) a felharmonikusokat különböző, egymás után helyezett nemlineáris kristályok: I-es típusú LBO (532 nm), II-es típusú LBO (355 nm), BBO (266 nm) segítségével a 3.2. ábrán látható elrendezésben állítottuk elő.



3.2. ábra: 4λ-PAS mérőrendszer fényforrása (balra), és gázkezelő rendszere (jobbra)

A különböző hullámhosszú fényforrások térbeli elkülönítése dikroikus tükrök segítségével történik. A térben elkülönített lézernyalábok a négy fotoakusztikus kamra gerjesztő fényforrásai (mérő módus) (3.2. ábra). A fotoakusztikus kamrák optikai abszorpcióra történő kalibrálását egy beépített billenthető tükrrendszer biztosítja (kalibráló módus) (3.2. ábra). A kalibráció során az 532 nm-es fénynyalábot a billenthető tükrrendszer segítségével, egymás után vezetjük az egyes kamrák mintaterébe. A mérőrendszer fotoakusztikus kamráinak kalibrálása a kalibráló módusban egymás után, azonos

molekulával (NO₂) és gerjesztési hullámhosszon (532 nm) történik. A kalibrációs konstans a különböző koncentrációkon felvett, háttér- és teljesítménykorrigált fotoakusztikus jel meredekségéből a következőképpen határozható meg:

$$m = \frac{s}{b_{absz}}, \quad (3.4)$$

ahol m a mérőrendszer modulációs frekvenciáján meghatározott kalibrációs konstans, s az egységnyi fényteltjesítményre vonatkoztatott fotoakusztikus jel nagysága, b_{absz} pedig a mért molekula (NO₂) ismert fajlagos optikai abszorpciós koefficiense ($3,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^{-1}/\text{ppbv}$) [52]. A fotoakusztikus kamrák azonos molekulával és gerjesztő fényforrással történő kalibrációja jelentősen csökkenti a mért értékekből származtatott optikai abszorpciós koefficienshez köthető bizonytalanságot. A mérőrendszer kimutathatósági határa (minimum detectable optical absorption coefficient, MDOAC) a kalibrációs konstans (m), az alkalmazott fényteltjesítmény és a vivőgázban felvett háttérjel standard deviációja (ε) ismeretében egyértelműen meghatározható:

$$MDOAC = \frac{3\varepsilon}{m \times P}. \quad (3.5)$$

Az aeroszol fotoakusztikus mérőrendszerek érzékenysége függ a kamra és a rezonátor geometriájától és a gerjesztett rezonáns módus típusától (longitudinális, azitmutális, radiális). A 4λ-PAS mérőműszerben hengersizmetrikus, longitudinális rezonátort alkalmazunk [19]. Ennek az elrendezésnek az előnye, hogy ugyan a rezonátor erősítése korlátozott (a rezonátor jósági tényezője alacsony: $Q < 100$), a mérési körülmények, mint a hőmérséklet vagy a nyomás, változására kevésbé érzékeny [19]. Másrésről azonban a longitudinális rezonátorok viszonylag kis keresztmetszete a generált jel nagy teljesítménysűrűségét eredményezi, amely az azitmutális és radiális gerjesztésű rezonátorok magasabb jósági tényezőjét (erősítését) kompenzálja [19]. A fotoakusztikus kamra érzékenységét az erősítés mellett a jel/zaj viszony is befolyásolja. Az általunk alkalmazott longitudinális rezonátort tartalmazó kamrakonfigurációban az akusztikus zajok minimalizálására a rezonátor két oldalán elhelyezett puffer térfogatot ($\lambda/4$ -es akusztikus szűrőt) használunk. A mérőműszerben alkalmazott kamra konstrukció akusztikus sajátosságainak részletes leírása számos korábbi tanulmányban megtalálható [19]. Az általunk alkalmazott kalibrációs eljárás megbízhatóságát és a mérőrendszer alkalmazhatóságát légköri korom aeroszol abszorpciós spektrumának kvalitatív vizsgálatára laboratóriumi, kontrollált körülmények között generált aeroszol standardokon, a KIT-

IMKAAF (Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Meteorological and Climate Research, Atmospheric Aerosol Research) intézetének munkatársaival, párhuzamosan végzett referenciamérésekkel igazoltuk [34]. A 4λ-PAS mérőműszer, kalibrációs mérésekkel meghatározott karakterisztikus paramétereit a 3.1. táblázatban foglaltam össze.

Mennyiség	Kalibrációs meredekség	$M \times C$ (18-ik egyenlet)	Hullámhossz (λ)	Fényteljesítmény (P)	Mérés zaja (ε)	MDOAC
Mértékegység	$\frac{nV}{ppb(NO_2)}$	$\frac{nV}{Mm^{-1} \cdot mW}$	nm	mW	nV	Mm ⁻¹
PA_1	40	$6,3 \times 10^4$	1064	450	22	0,2
PA_2	54	$8,6 \times 10^4$	532	100	53	5,2
PA_3	27	$4,3 \times 10^4$	355	12	42	23,5
PA_4	41	$6,6 \times 10^4$	266	5	40	35,5

3.1. táblázat: a 4λ-PAS mérőműszer karakterisztikus paramétereit.

Az aeroszol fotoakusztikus mérőrendszerek kritikus eleme a gázkezelő rendszer (3.2. ábra). Ez biztosítja az izokinetikus, minden kamrában azonos méreteloszlású, darabszám-koncentrációjú és összetételű részecskehalmazt tartalmazó mintavételt, a periodikus háttérmérést és határozza meg a mérőrendszer méretátviteli függvényét. A mérőrendszer bemeneti ágába jutó aeroszolhalmazt egy kis hajlásszögű elosztó két részre osztja. Az egyik ágba egy mikroporózus szerkezetű részecskeszűrő van elhelyezve (Balston DFU). A légköri mérések során esetlegesen fellépő gázfázisú keresztteffektusok fotoakusztikus jelre gyakorolt hatásának kiküszöbölésére a mintavevő ágba elhelyeztünk egy aktív szén kerámiacsapdát (Thermo Scientific ChemComb 3500 filter cartridge, honeycomb denuder). A háromutas mágnesszelep állásainak változtatásával szabályozhatjuk, hogy a vivőgáz (levegő) aeroszolmentes fotoakusztikus jelét (háttérmérés), vagy az aeroszolt is tartalmazó fotoakusztikus jelet mérjük. A mágnesszelep állásának megfelelő minta egy alacsony hajlásszögű, speciálisan erre a célra tervezett elosztóegységben négyfelé oszlik. Azonos áramlási sebesség mellett az elosztó szimmetrikus elrendezése és kis hajlásszöge biztosítja, hogy a fotoakusztikus kamrákba azonos összetételű, méreteloszlású és darabszám-koncentrációjú minta kerüljön. Az áramlási sebességek (200 cm³/perc) azonosságát az egyes ágakban a kamra mögött elhelyezett elektronikus vezérlésű tömegáramlás-szabályozók biztosítják. A részecskevesztés minimalizálására a gázkezelő rendszer csöveinek hosszát és görbületét sugarait minimalizáltuk. A mérőrendszer méretfüggő részecskevesztés karakterisztikáját adott áramlási sebesség mellett végzett elméleti számolásokkal határoztuk meg. Igazoltuk, hogy a mérőrendszer méretátviteli függvénye az 1 μm átmérőnél kisebb méretű részecskék esetén az alkalmazott mintavételi térfogatáram (200 cm³/perc/kamra)

mellett egységnyi [42]. A tesztmérések és az azóta elvégzett számos laboratóriumi és terepi mérések eredményei igazolták a 4λ-PAS mérőműszer alkalmazhatóságát a légköri korom aeroszol abszorpciós spektrumának pontos és megbízható meghatározására az ultraibolya-látható- közeli infravörös hullámhossztartományban [44-49].

A dolgozatban bemutatott kísérleti munka során leggyakrabban használt egyéb, kommerciális mérőműszerek és a mért mennyiségek felsorolása:

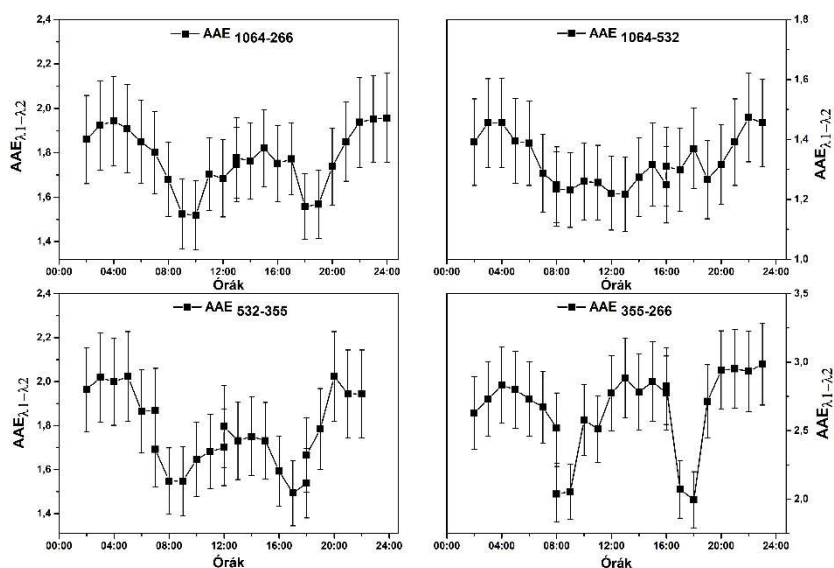
- A légköri aeroszol részecskék méreteloszlását a 10-1100 nm-es mérettartományban, 64 csatorna/dekád felbontással, pásztázó mozgékonyág szerinti részecskeszeparátorral (Scanning Mobility particle Sizer, SMPS, Grimm system Aerosol Technik, Germany: LDMA, Model #5.500 + CPC Model #5.400) mértem.
- A részecskehalmoz tömegkoncentrációját kúpos elemű oszcilláló mikromérleggel (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM, Rupprecht and Patashnik, model:1400a) határoztam meg.
- A vizsgált aeroszolelegy optikai abszorpciós együtthatóját a 632 nm-es hullámhosszon szóráskorrigált, filteres transzmissziómérővel (Multi Angle Absorption Photometer, MAAP, Thermo-Scientific: model 5012) 2 perces felbontással határoztam meg.
- Az aeroszolak morfológiáját és mikrostruktúráját transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM, FEI Tecnai G2 20 X-Twin), a molekulaszervezetét Raman spektrométerrel (Thermo Scientific DXR Raman Microscope) vizsgáltam.
- A vizsgált aeroszolelegy szórási spektrumát a 450 nm, 525 nm és a 635 nm hullámhosszokon, 3λ-nefelométerrel (integrating nephelometer, model Aurora 3000, Ecotech, Ausztrália) határoztam meg.
- A minták LIBS spektrumát a 198-318 nm és a 344-88 nm hullámhossztartományban, 0,09 és 0,4 nm-es felbontással egy hordozható, két csatornás külső száloptikás LIBS spektrométerrel LIBScan 25+ (AppliedPhotonics, UK + AvaSpec-2048FT, Avantes, NL) vettem fel.

4. Eredmények

4.1. Légköri korom aeroszol optikai abszorpciós spektrumának vizsgálata

4.1.1. Terepi mérési eredmények

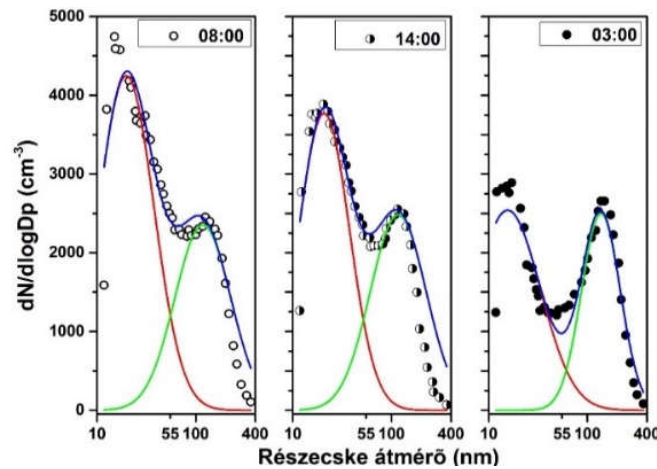
A légköri aeroszol abszorpciós spektrumának vizsgálatát a 4 λ -PAS mérőműszerrel Szeged belvárosában az OMSZ meteorológiai állomásának (Alsó-Tisza-vidéki Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség (ATIKÖFE)) közelében (46,25° É, 20,14° K) 2011. január 12. és január 16. közötti időszakban végeztem. Az aeroszol részecskék mintavétele alacsony térfogatáramú mintavevővel a mobil mérőplatform tetejére, a földfelszíntől kb. 5 méteres magasságban elhelyezett PM_{2,5} előleválasztóval történt. Az abszorpciós spektrum kvalitatív jellemzésére az *AAE* mennyiséget használtam. Az *AAE* forrásspecifikus jellegének igazolásához elsőként a mért értékek napi ingadozását határoztam meg. Ehhez először a 4 λ -PAS mérőműszer működési hullámhosszain mért optikai abszorpciós koefficiensekből meghatároztam az adott időponthoz tartozó *AAE* értékeket (1.17 egyenlet), majd az így meghatározott, a nap azonos időpontjaihoz tartozó, *AAE* adatokat óras bontásban átlagoltam. A kéthetes mérési kampány hétköznapjain, a 4 λ -PAS mérőműszer hullámhosszpárjaira számolt *AAE* napi ingadozását a 4.1.1. ábra mutatja. A hétvégi adatokat, a közlekedés eltérő dinamikája miatt kihagytam az átlagolásból. Megjegyzem, hogy az ábrán feltüntetett hibahatárok nem a mérőműszer mérési bizonytalanságát jellemzik, hanem döntően az azonos időszakokban a meteorológiai



4.1.1. ábra: A 4 λ -PAS mérőműszer különböző hullámhosszpárjaira számolt *AAE* napi ingadozása.

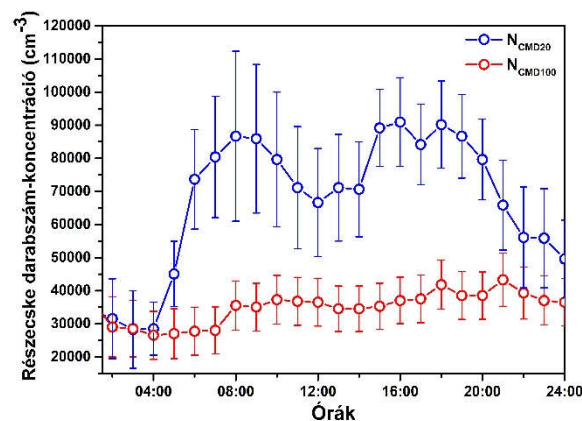
körülmények és a kibocsátó források intenzitásarányában fellépő ingadozásokhoz köthetők. Az *AAE* függ a korom aeroszol részecskék kémiai összetételétől, több forrás esetén a kibocsátó források intenzitásarányától [53-55]. A mérés helyszínén és időszakában a korom aeroszol részecskék jellemző kibocsátó forrásai a közlekedés és a fűtés, így a kibocsátó források intenzitása a nap különböző szakaszaiban eltérő. A KSH adatai szerint Szegeden az egyedi fűtés aránya kiemelkedően magas [56]. Arról ugyan nincsenek adatok, hogy az egyedi fűtésnél használt tüzelőanyagok között milyen arányt képvisel a fatüzelés, de a költséghatékonysága miatt valószínűsíthető, hogy a fatüzelés tekinthető a domináns tüzelőanyagnak. Az *AAE* adott mérési időszakhoz tartozó értékeinek napi ingadozása jellegzetes dinamikát mutat (4.1.1. ábra): legmagasabb értékét a kora hajnali (02:00-04:00) és késő esti órákban (22:00-00:00), legalacsonyabb értékeit a reggeli (06:00-08:00) és a délutáni (17:00-18:00) időszakokban veszi fel. Az *AAE*_{1064-266 nm}, az *AAE*_{532-266 nm} és az *AAE*_{355-266 nm} adatok napi ingadozásában dél körül egy lokális maximum is megfigyelhető. Az *AAE* származtatott értéke és a napszakos változás dinamikája a különböző hullámhossztartományokban eltérő. Az *AAE* a látható-közeli infravörös tartományban (*AAE*_{532-1064 nm}) jellemzően alacsonyabb értékeket és mérsékelt dinamikát, míg az UV hullámhossztartományban (*AAE*_{266-355 nm}) magasabb értékeket és dinamikusabb lefutást mutat. Több tanulmány is igazolta, hogy a léggöri mérések során tapasztalt alacsonyabb *AAE* érték jellemzően a – városi környezetben döntően a közlekedéshez köthető – fosszilis tüzelőanyagok magasabb hatásfokú égetésének melléktermékeként a levegőbe kerülő korom részecskék domináns jelenlétére utal, míg a nagyobb *AAE* érték a (téli időszakban és városi környezetben jellemzően a fűtéshez köthető) magas szerves széntartalmú aeroszol részecskék léggöri dominanciáját jelzi [53-55]. Az *AAE* forrásspecifikus jellegének igazolásához a kampány során párhuzamosan mért méreteloszlás adatokat használtam fel. A dízel korom aeroszol részecskék karakterisztikus mérete jellemzően kisebb, mint a fosszilis energiahordozók alacsony hatásfokú égetésének melléktermékeként a légkörbe kerülő magas szerves széntartalmú aeroszol részecskéké [57-59]. A mért méreteloszlás spektrum módusszerkezetének feltárásához, a független módusok lineáris összegzésén alapuló megközelítést alkalmaztam [60]. Az elemzés során két karakterisztikus log-normális eloszlású módust azonosítottam. A kisebb részecskéket magába foglaló módus mediánértéke *CMD* = 20 nm (count median diameter), míg a nagyobb részecskéket a *CMD* = 100 nm-es módus tartalmazza. A mért méreteloszlás adatokat, az azonosított módusokat (*CMD*₂₀ (piros vonal) és *CMD*₁₀₀ (zöld vonal)), és a módusok összegzésével kapott görbét (kék vonal) a nap három reprezentatív periódusában (közlekedési csúcsidőszak, éjjeli időszak, napközbeni

időszak) a 4.1.2. ábrán mutatom be. Az ábráról jól látható, hogy a módusok összegzéséből kapott görbe jól illeszkedik a mért méreteloszlás adatokra. Számos korábbi tanulmány igazolta, hogy városi és télies körülmények között a CMD_{20} módusba eső részecskék



4.1.2. ábra: Az adott napszakra jellemző méreteloszlás adatok, a reprezentatív módusok (piros folytonos vonal CMD_{20} módus, zöld folytonos vonal CMD_{100} módus) és a módusok összegzéséből kapott görbe (kék folytonos vonal).

jellemzően a frissen emittált dízel korom aeroszolokhoz, míg a CMD_{100} módusba eső részecskéket döntően a biomassza égetés során a légkörbe jutó magas szervesanyag tartalommal rendelkező aeroszolokhoz köthetők. A mért adatok és az illesztés jó egyezése megerősíti azt a feltételezést, hogy a mérés helyszínén és időszakában a két domináns korom aeroszol kibocsátó forrás a közlekedés és a fűtés. A CMD_{20} és CMD_{100} módusokba tartozó aeroszolok összes darabszám-koncentrációjának (N_{CMD}) napszakos ingadozását a 4.1.3. ábrán mutatom be. Az N_{CMD20} a maximum értékeit a reggeli (07:00-09:00) és a délutáni



4.1.3. ábra: A CMD_{20} és CMD_{100} módusokba eső részecskék darabszám-koncentrációjának napi ingadozása.

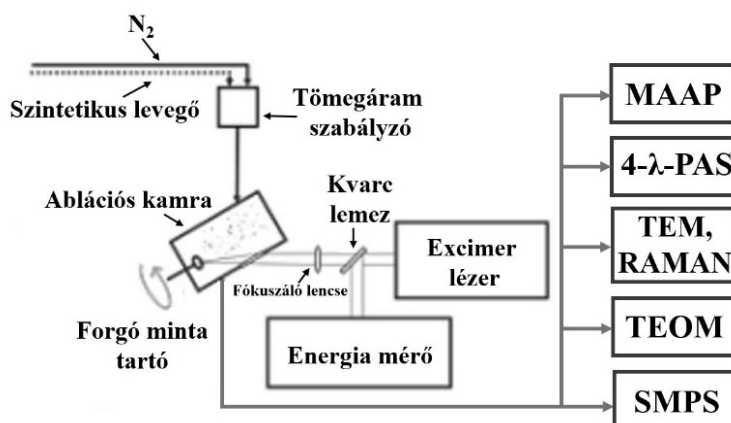
(15:00-19:00) csúcsforgalomban, míg a minimum értékeit a hajnali (02:00-04:00) és a késő esti (22:00-24:00) órákban veszi fel. Az N_{CMD20} lokális minimum értéket vesz fel napközben

(11:00-14:00). Az N_{CMD100} nem mutat jelentős napi dinamikát, így a mérési időszakban akibocsátó források intenzitásarányának időbeli lefutását döntően közlekedési aktivitásban bekövetkező fluktuációk határozták meg. Az N_{CMD100} a késő esti, hajnali időszakban bekövetkező kismértékű növekedése vélhetően a keveredési rétegvastagság adott időszakra jellemző csökkenésével hozható összefüggésbe [61]. A 4.1.1. és a 4.1.3. ábrák összevetéséből egyértelműen látszik, hogy az N_{CMD20} és az AAE ellentétes lefutású. Az AAE maximum/minimum értékei egybeesnek az N_{CMD20} minimum/maximum értékeivel, ami közvetve igazolja, hogy az AAE a kibocsátó források intenzitásarányával változik. A mérés időszakában és helyszínén, szűrőpapíron gyűjtött minták utólagos kémiai analízisének (a 4.2. alfejezetben részletesen ismertetett) eredményei további megerősítést adnak az AAE forrásspecifikus jellegére. Filteres transzmissziómérések alkalmazásával az AAE napszakos ingadozását már korábbi tanulmányokban is kimutatták [53]. Az ebben az alfejezetben általam bemutatott eredmények azonban az elsők, amelyek:

- az optikai abszorpció in-situ, filteres mintavételi hibáktól mentes mérésével határozták meg a léggöri aeroszolok AAE értékét a teljes ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban;
- igazolták a léggöri AAE hullámhosszfüggését;
- az N_{CMD20}/N_{CMD100} és az AAE napi ingadozásának összehasonlításával közvetett módon igazolták a kibocsátó források intenzitásában bekövetkező változások és a mért AAE közötti kapcsolatot és igazolták, hogy az AAE érzékenysége a kibocsátó források intenzitásában bekövetkező változásokra az UV hullámhossztartományban a legnagyobb.

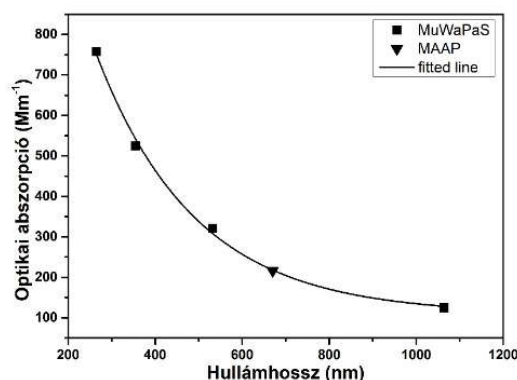
4.1.2. Laboratóriumi mérési eredmények

A léggöri aeroszolok hullámhosszfüggő abszorpciós spektrumának kontrollált laboratóriumi körülmények közötti vizsgálatát HULIS (humic-like substance) és különböző eredetű háztartási köszén mintákból előállított korom aeroszolon végeztem. A háztartási szénből lézeres gerjesztéssel a 4.1.4. ábrán látható elrendezésben állítottam elő korom aeroszolt. A forgatható mintatartóra helyezett szénmintákat egy impulzus üzemű kripton fluorid (KrF) excimer lézerrel (LLG TWINAMP) gerjesztettem (248 nm, 18 ns, 6 Hz). Az excimer lézernyalábot egy kvarc lencsével fókuszáltam a mintára. A gerjesztő lézernyaláb



4.1.4. ábra: Mérési elrendezés háztartási szén aeroszolok abszorpciós tulajdonságainak vizsgálatára.

útjába helyezett kvarc lap első felületi reflexiója a nyalábenergia 4%-át egy energiamérő (Laser Probe Inc., Rm3700) felületére csatolta. A besugárzott felület ($2,5 \text{ mm}^2$) és a mért lézerenergia ismeretében meghatároztam a gerjesztő nyaláb energiasűrűségét (laser fluence). A minták forgatását egy léptető motor biztosította. A forgatás szögsebességét a besugárzott felület nagysága és a gerjesztő lézer ismétlési frekvenciájának összehangolásával határoztam meg oly módon, hogy az egymást követő lézerimpulzusok mindig a minta más pontját gerjesszék. Ezzel az eljárással biztosítottam a gerjesztés állandó maratási (etching) hatásfokát és így a gerjesztett részecskék koncentrációs stabilitását. A mérések normális légköri nyomáson és nitrogén gázáramban történtek. A mérések során különböző háztartási kőszén minták (cseh barnaszén, orosz feketeszén, grill brikett) optikai abszorpciós koefficiens (OAC) és AAE értékeit a 4λ -PAS és a MAAP (Thermo-Scientific model 5012) mérőműszerek működési hullámhosszain (266 nm, 355 nm, 532 nm, 1064 nm, 670 nm) határoztam meg. Referencia mintaként egy nagy tisztaságú grafit tömb mintát használtam. A referencia szénminta lézeres gerjesztésével keltett aeroszol részecskék a mérőműszerek működési hullámhosszain meghatározott optikai abszorpciós koefficienseit és a mérési



4.1.5. ábra: Nagy tisztaságú grafit minta mért optikai abszorpciós koefficiensei és a mérési pontokra illesztett görbe.

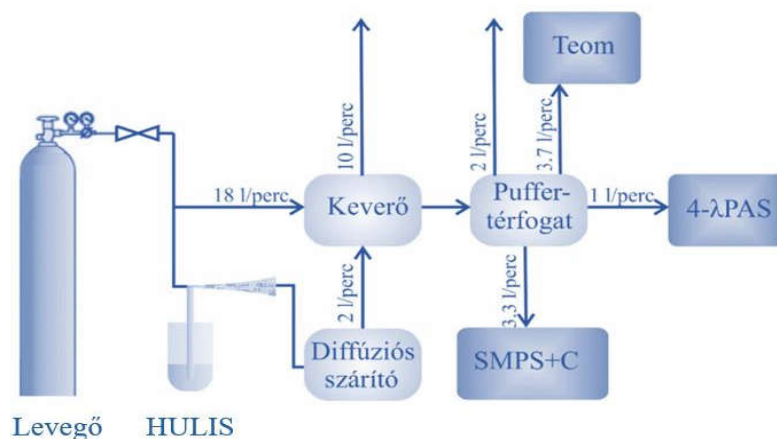
adatokra illesztett görbét a 4.1.5. ábrán mutatom be. A mért adatokra illesztett exponenciális görbe kitevőjének abszolútértéke adja az abszorpciós spektrum *AAE* értékét ($AAE = 1,15 \pm 0,01$). A mért adatok és az illesztett görbe a teljes vizsgált hullámhossztartományban jó egyezést mutat. Az MAAP mérőműszer az optikai abszorpciós koefficiens a filteres transzmisszió mérés szóráskorrigált adatiból származtatja [62]. A mérési eredmények így megerősítik, hogy a szóráskorrigált, filteres transzmisszió mérésen alapuló optikai abszorpciós koefficiens meghatározása erősen abszorbeáló, magas széntartalmú aeroszolk esetén mentes a filteres mintavételhez köthető mérési bizonytalanságoktól. A mért alacsony, a teljes hullámhossztartományban hullámhosszfüggetlen *AAE* érték igazolja továbbá, hogy a nagy tisztaságú tömbi szénminta lézeres gerjesztésével előállított korom aeroszol jól modellezi a fosszilis tüzelőanyagok magas hatásfokú égetésének melléktermékeként a légkörbe kerülő erősen abszorbeáló BC aeroszolt [5]. A referencia mérések után az eltérő eredetű és kémiai összetételű kőszén minták lézeres gerjesztésével előállított aeroszolk abszorpciós spektrumának vizsgálatát végeztem el. A mérőműszerek hullámhosszain mért *OAC* adatokból különböző hullámhossztartományokra (266-355, 355-532, 532-670, 670-1064 nm) meghatároztam a mért abszorpciós spektrumok *AAE* értékeit. A számolások eredményi igazolják, hogy a vizsgált korom aeroszolk egymástól eltérő és hullámhosszfüggő *AAE* értékkel rendelkeznek. Az *AAE* vonatkozásában mindhárom kőszén mintára két karakterisztikus hullámhossztartományt (266-355 nm és 355-1064 nm) azonosítottam. A két hullámhossztartományra vonatkozó *AAE* értékeket a 4.1.1. táblázatban foglaltam össze. A táblázat adataiból jól látható, hogy mindhárom szénminta *AAE* értéke a látható-közeli infravörös hullámhossztartományban (355-1064 nm) a mérési hibahatárnál

	Ångström exponens			
	Grafit	Cseh barnaszén	Orosz feketeszén	Szén brikett
1064- 355 nm	$1,15 \pm 0,01$	$1,37 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,04$	$1,05 \pm 0,09$
355-266 nm	$1,15 \pm 0,01$	1,66	2,05	2,05

4.1.1. táblázat: A szén aeroszolk különböző hullámhosszpárokon számolt *AAE* értékei.

nagyobb mértékben tér el egymástól. Az UV hullámhossztartományban (266-355 nm) a kőszén minták magasabb *AAE* értékkel rendelkeznek, és a brikett és az orosz feketeszén aeroszolk ebben a hullámhossztartományban nem különböztethetőek meg egymástól. A légkörben újonnan felfedezett, műveletileg definiált, változatos összetételű és eredetű HULIS aeroszol spektrális sajátosságainak vizsgálata jellemzően oldatfázisban történik [63]. A HULIS aeroszol abszorpciós válaszárol, in-situ, aeroszolfázisú mérések a mai napig alig állnak rendelkezésünkre, pedig ennek pontos és megbízható meghatározása kiemelten fontos

a sugárzási egyensúlyban betöltött szerepük mélyebb megértéséhez. A HULIS aeroszol abszorpciós spektrumának in-situ vizsgálatát K-pusztán az OMSZ háttér-levegőszennyezettség mérőállomásán őszi időszakban (2004.1.12-2004.1.18), kvarcszűrőre gyűjtött aeroszol minták vizes extraktumából szilárd fázisú szárazfázisú extrakcióval izolált HULIS oldatának porlasztásával a 4.1.6. ábrán látható elrendezésben valósítottam meg.



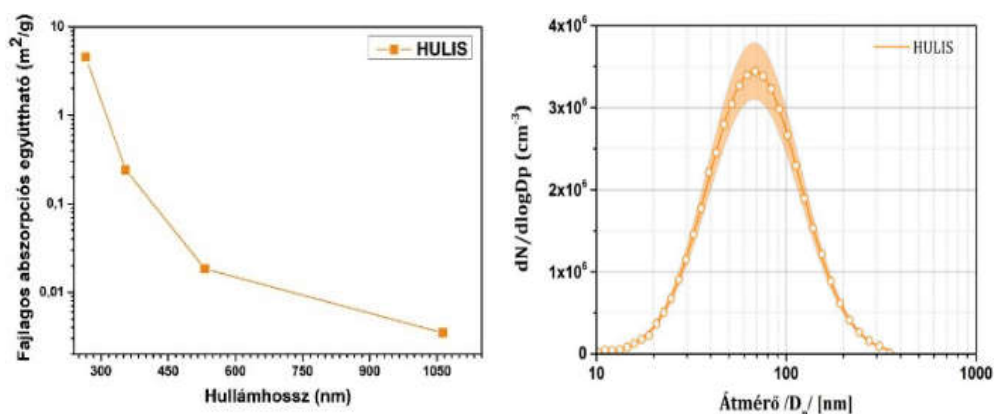
4.1.6. ábra: mérési elrendezés HULIS aeroszol abszorpciós spektrumának meghatározására.

Az aeroszol fázisú HULIS-t az extraktum 0,3 g/l koncentrációjú, 7% Milli-Q vizet tartalmazó acetonnitriles oldatból szintetikus levegőben TOPAS ATM220 porlasztóval állítottam elő. A generált HULIS aeroszolt egy diffúziós szárítóegységen vezettem keresztül (Topas, DDU 5700), így biztosítva a mérések során a < 26% RH értékét. Korábbi mérésekkel már igazolták, hogy ilyen mérési körülmények között a HULIS aeroszol már nem tartalmaz oldószert [63]. A kiszárított HULIS aeroszolt szintetikus levegővel 1:10 arányban tovább hígítottam. Abszorpciós spektrumát, méreteloszlását és tömegkoncentrációját, a puffertartályból vett mintákon, 4λ-PAS, SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, Grimm Vienna Type L-DMA + Grimm CPC 5.403) és TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM1400a) mérőműszerekkel mértem. A fajlagos abszorpciós együtthatót (*MAC*) a 4λ-PAS mérőműszer működési hullámhosszain mért *OAC* és a TEOM mérőműszerrel kapott tömegkoncentráció adatok felhasználásával határoztam meg (1.15. egyenlet). A HULIS aeroszol a 4λ-PAS mérőműszer hullámhosszain számolt *MAC*, *AAE* értékeit a 4.1.2. táblázatban foglaltam össze. A mért méreteloszlás görbét és az *MAC* adatok

MAC			
1064nm	532 nm	355 nm	266 nm
$6,3 \cdot 10^{-3} \pm 4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-2} \pm 4,4 \cdot 10^{-3}$	$0,0319 \pm 0,0351$	$4,925 \pm 0,5418$
AAE			
1064-532 nm	532-355 nm	355-266 nm	
$2,23 \pm 0,23$	$5,87 \pm 0,49$	$9,48 \pm 0,76$	

4.1.2. táblázat: A HULIS aeroszol fajlagos abszorpciós koeficiense és AAE értékei.

hullámhosszfüggését a 4.1.7 ábrán mutatom be. A generált HULIS aeroszolok darabszám-koncentrációja lognormális eloszlású, szám szerinti medián átmérője (CMD) és geometriai standard deviációja (GSD) $89,63 \pm 2,13$ nm és $0,56 \pm 0,017$ nm. Az 4.1.2. táblázat adataiból látható, hogy a HULIS aeroszol abszorpciós koefficiense a látható és a közeli infravörös hullámhossztartományban elhanyagolható, míg az UV hullámhossztartományban jelentős, a BC aeroszol fajlagos abszorpciójával összemérhető nagyságú, és AAE értéke erős hullámhosszfüggést mutat. A BC aeroszoltól eltérő, magas AAE értéket a látható hullámhossztartományban folyadék és aeroszolfázisú mérésekkel már korábban is kimutatták [63,64].

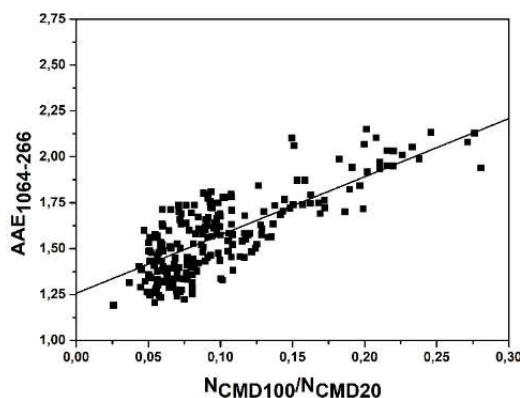


4.1.7. ábra: HULIS aeroszol a λ -PAS mérőműszer gerjesztési hullámhosszain mért fajlagos abszorpciós koefficiense (balra) és a méreteloszlás spektrum (jobbra).

Az itt bemutatott aeroszolfázisú, in-situ mérésekkel elsőként határoztam meg HULIS aeroszol abszorpciós spektrumát a teljes ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban, valamint elsőként igazoltam a HULIS aeroszol AAE értékének hullámhosszfüggését. A bemutatott kísérleti eredményekkel bizonyítottam, hogy a HULIS aeroszol AAE értékének figyelmen kívül hagyása jelentős bizonytalanságokhoz vezet az éghajlati kényszerre gyakorolt hatás számolásakor. Igazoltam továbbá, hogy a HULIS aeroszol AAE értéke és annak hullámhosszfüggése jelentősen különbözik a háztartási szén és a BC aeroszolok hasonló értékeitől és így a biomassa aeroszolok nyomjelzőjének is tekinthető. A bemutatott kísérleti eredmények annak a lehetőségét is felvetik, hogy nemcsak az AAE , de annak hullámhosszfüggése is jellemző a kibocsátó forrásra.

4.2. Légekőri korom aeroszol abszorpciós spektruma és a forrásspecifikus, fizikai-kémiai jellemzői közötti összefüggések vizsgálata

A 4.1.1. alfejezetben bemutatott kísérleti eredmények igazolták, hogy a légekőri mérések során az AAE -értékben bekövetkező változások összefüggésbe hozhatók a kibocsátó források intenzitásában bekövetkező változásokkal. A mért AAE -ben rejlő forrásspecifikus információk feltárásához a légekőri korom aeroszol AAE értékének és jellemző fizikai-kémiai sajátosságainak egyidejű mérése, valamint a párhuzamosan mért mennyiségek közötti összefüggések feltárása és számszerűsítése elengedhetetlenül szükséges. Az összefüggések feltárására irányuló kísérleteket eltérő helyszíneken és meteorológiai körülmények között végeztem. Elsőként a Szeged belvárosában, 2011. január 11-26. közötti időszakban az ATIKÖFE (Alsó-Tisza-vidéki Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség) mérőállomásának közelében ($46,25^\circ$ É, $20,14^\circ$ K) végzett mérési eredményeimet mutatom be. A mintavétel körülményeit a 4.1.1. alfejezetben már ismertettem. A mérések során a 4λ -PAS mérőműszerrel meghatározott AAE és az azonosított karakterisztikus módusokba (CMD_{20} és CMD_{100}) eső részecske darabszám-koncentrációk (N_{CMD}) napi ingadozásának (4.1.1 és 4.1.3. ábra) a 4.1.1. alfejezetben már ismertetett összevetése előrevetíti, hogy az AAE a kibocsátó források intenzitásarányával változik. Ahogy azt már a 4.1.1. alfejezetben említettem, a mérés helyszínén és időpontjában a korom aeroszol részecskék jellemző kibocsátó forrásai a közlekedés és a fűtés. A két különböző forrásból származó korom aeroszolak a méretük alapján megkülönböztethetők egymástól. A CMD_{20} és a CMD_{100} módusokba eső aeroszolak darabszám-koncentrációjának aránya (N_{CMD100}/N_{CMD20}) így az adott időpontban a kibocsátó források kibocsátási aktivitásának egymáshoz viszonyított erősségére jellemző mennyiség. A 4λ -PAS mérőműszer működési hullámhosszain meghatározott AAE és a N_{CMD100}/N_{CMD20} közötti összefüggés vizsgálatához a két mennyiséget egymás függvényében ábrázoltam (4.2.1. ábra) Az ábrából jól látható, hogy a két mennyiség között az időtől független lineáris kapcsolat áll fenn, ami egyértelműen igazolja, hogy a mért AAE -ben bekövetkező változásokat a kibocsátó források aktivitásában bekövetkező változások okozzák. A két mennyiség között fennálló lineáris kapcsolat erősségének jellemzésére a regressziós együtthatót (R), a determinisztikus együtthatót (R^2) és az illesztett egyenes meredekségét (m) használtam (4.2.1. táblázat). Az 4.2.1. táblázat tartalmazza a különböző hullámhossztartományokra számolt AAE és a N_{CMD100}/N_{CMD20} adatokra illesztett egyenesek



4.2.1. ábra: Az AAE a $NCMD100/NCMD20$ mennyiség függvényében.

	AAE ₁₀₆₄₋₂₆₆			AAE ₁₀₆₄₋₅₃₂			AAE ₅₃₂₋₃₅₅			AAE ₃₅₅₋₂₆₆		
	R	R ²	m	R	R ²	m	R	R ²	m	R	R ²	m
$NCMD100/NCMD20$	0,86	0,7	3,71	0,72	0,5	2,01	0,9	0,8	3,6	0,93	0,9	7,05
LG/TC	0,89	0,8	13,03	0,74	0,6	7,1	0,9	0,8	13,1	0,95	0,9	25,2
OC _{WB} /EC	0,95	0,9	0,7	0,81	0,7	0,4	0,9	0,7	0,8	0,96	0,9	1,29

4.2.1. táblázat: A különböző hullámhossztartományokban meghatározott AAE és az $NCMD100/NCMD20$, LG/TC, és az OC_{fi}/EC adatokra illesztett egyenes regressziós paraméterei és meredeksége.

regressziós paramétereit is. A két mennyiség között, függetlenül az alkalmazott hullámhossztartománytól, erős és pozitív korreláció ($R > 0,7$) mutatható ki. A mérési helyszínre jellemző kibocsátó források által a légkörbe juttatott aeroszolok a karakterisztikus méretük mellett a kémiai összetételük szerint is megkülönböztethetők egymástól. A 12 órás mintavételi idővel kvarc szűrőre gyűjtött minták kémiai analízise lehetőséget adott az AAE és a kémiai összetétel közötti összefüggések vizsgálatára. A szűrők cseréje a mérési kampány során azonos időpontokban, reggel 6:00 és délután 18:00 órakor történt. Így biztosítottuk, hogy a 6:00 és 18:00 óra között gyűjtött minta a reggeli és a délutáni közlekedési csúcsot is magába foglalta, míg a 18:00 és 6:00 óra közötti minta döntően a fűtési aktivitáshoz köthető kibocsátást reprezentálta. A kvarcszűrőre gyűjtött minták összes szénmennyiségét (TC) egy Zellweger Analytics Astro 2100 TOC műszerrel határoztuk meg. A méréseket ugyanazon kvarcszűrőn vett mintákon háromszor megismételttem. Az elemzés során a három mérés átlagát használtam. A szerves széntartalom (OC) meghatározásához a mintákból extrahált levoglükozán (LG) mennyiségét a veszprémi Pannon Egyetem munkatársai határozták meg. Az általuk alkalmazott eljárás részletes leírása a [65] tanulmányban megtalálható. Az LG a fatüzelés nyomjelzője [65,66]. A fatüzeléshez köthető szerves széntartalom (OC_{fi}) az LG koncentráció adatokból egy konverziós faktorról (c) egyszerűen meghatározható:

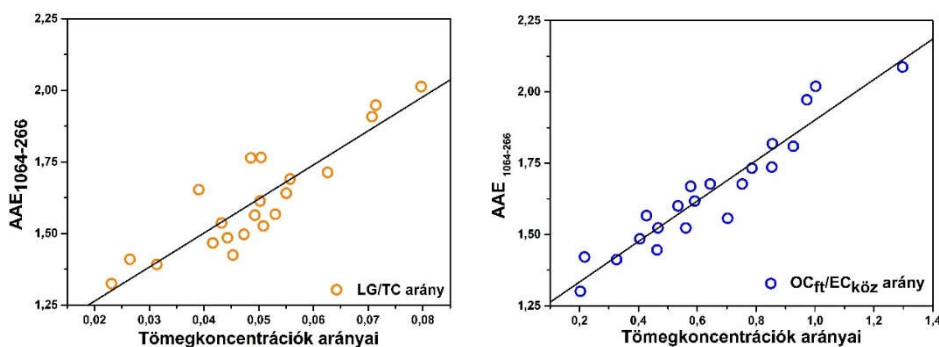
$$OC_{fi} = c \cdot LG. \quad (4.1)$$

Azt az egyszerűsítő feltételezést alkalmazva, hogy a fűtési eredetű aeroszolok döntő hányada a fatüzeléshez köthető, és hogy a közlekedési aeroszolok felelősek a szervesetlen szénttartalom (EC) döntő hányadáért, a közlekedési eredetű szervesetlen szén tömegkoncentrációt (EC_{kl}) és az OC_{ft}/EC_{kl} tömeg-koncentráció arányt a mért TC és az LG adatokból a következőképpen határoztam meg:

$$EC_{kl} = TC - c \cdot LG \quad (4.2)$$

$$\frac{OC_{ft}}{EC_{kl}} = \frac{c \cdot LG}{TC - c \cdot LG} \quad (4.3)$$

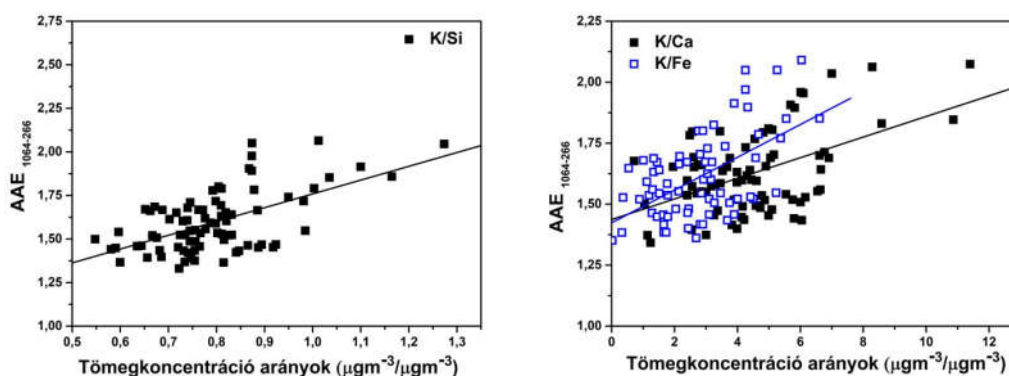
A következő lépésben a c konverziós faktort a 4.1. egyenlet és a mért adatok felhasználásával a következő iterációs eljárást alkalmazva származtattam [47]. Elsőként egy kezdeti c faktort és lineáris regressziót alkalmazva meghatároztam az AAE és az OC_{wb}/EC_{kl} hányadosok közötti korreláció erősségét (R). Második lépésben a c faktor változtatásával vizsgáltam az AAE és az OC_{wb}/EC_{kl} hányadosok közötti regressziós együtthatót. Ebben az iterációs eljárásban a konverziós faktort a legerősebb regressziós együtthatóhoz tartozó c érték adta. Az iteráció során kapott $c = 7$ érték jó egyezést mutat az irodalomban fellelhető adatokkal [65,66]. A kampány során mért LG koncentráció az irodalmi adatokkal összehasonlítva kiemelkedően magas ($896 \pm 497 \text{ ng/m}^3$) volt, ami tovább erősíti azt a feltételezést, hogy a mérés helyszínén és időszakában a fatüzelés domináns kibocsátó forrásnak tekinthető. Ilyen mérési körülmények között az LG/TC és OC_{ft}/EC_{kl} arányok a kibocsátó forrásokra jellemző hányadosok. A mért AAE , az LG/TC és az OC_{ft}/EC_{kl} mennyiségek közötti korreláció vizsgálatához a szűrős mintavétel időintervallumaihoz tartozó AAE értékeket átlagoltam és ábrázoltam az LG/TC és az OC_{ft}/EC_{kl} hányadosok függvényében (4.2.2. ábra).



4.2.2. ábra: Az $AAE_{1064-266}$ az LG/TC és az OC_{ft}/EC_{kl} mennyiségek függvényében.

A légköri aeroszol minták elemanalízise céljából parafin bevonatolt kapton fóliára és nucleopore szűrőre $PM_{2.5-10}$ és $PM_{2.5}$ előleválasztók segítségével két mérettartományban gyűjtöttünk mintákat. A minták elemanalízisét az Atomki Ionnyaláb-fizikai Laboratórium

Ionnyaláb-alkalmazások Csoportjának munkatársai PIXE (particle induced X-ray emission) módszerrel végezték. A mérés során azonosított és az adatfeldolgozásnál felhasznált elemek a következők voltak: K, Si, Ca, Fe. A kálium a fatüzelés nyomjelzője [67]. Számos korábbi tanulmány igazolta, hogy városi körülmények közt az Si, Ca, Fe elemek jellemzően a közlekedési aktivitáshoz köthetően felporzás útján is a légkörbe kerülhetnek [68,69]. A K/Fe, K/Ca, és a K/Si koncentráció hányadosok így a kibocsátó források aktivitásában bekövetkező változások nyomjelzőinek is tekinthetők. Az AAE és a K/Fe, K/Ca, és a K/Si hányadosok közötti kapcsolatot a 4.2.3. ábrán mutatom be. A mért adatokra illesztett egyenes meredekségét és az illesztés paramétereit a 4.2.2. táblázatban foglaltam össze.



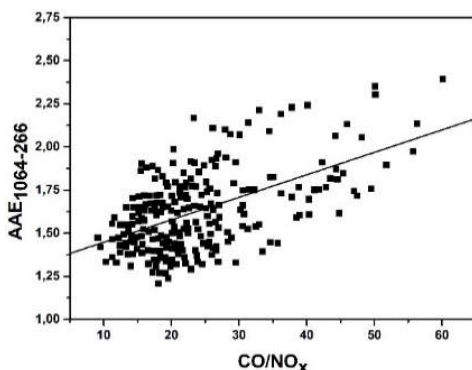
4.2.3. ábra: A mért AAE és a K/Fe, K/Ca, és a K/Si hányadosok közötti kapcsolat.

	AAE ₁₀₆₄₋₂₆₆			AAE ₁₀₆₄₋₅₃₂			AAE ₅₃₂₋₃₅₅			AAE ₃₅₅₋₂₆₆		
	R	R ²	m	R	R ²	m	R	R ²	m	R	R ²	m
CO/NO _x	0,57	0,3	0,02	0,45	0,2	0,01	0,6	0,4	0,02	0,71	0,5	0,03
K/Ca	0,52	0,3	0,05	0,39	0,2	0,03	0,6	0,3	0,07	0,7	0,5	0,11
K/Fe	0,57	0,3	0,07	0,44	0,2	0,04	0,64	0,4	0,06	0,73	0,5	0,15
K/Si	0,58	0,3	0,77	0,49	0,2	0,4	0,66	0,4	0,81	0,72	0,5	1,50

4.2.2. táblázat: A különböző hullámhossz-tartományokra meghatározott AAE és a CO/NO_x, K/Ca, K/Fe és a K/Si adatokra illesztett egyenes regressziós paramétereit és a meredekségek.

A fosszilis energiahordozók égetésekor jelentős mennyiségű CO és NO_x kerül a légkörbe. Amikor az égés oxigénszegény környezetben valósul meg nagyobb mennyiségű CO keletkezik. Az oxigén és a nitrogén molekulák csak magas hőmérsékleten és nyomáson lépnek reakcióba egymással. Tekintettel arra, hogy a belsőégésű motorok üzemeltetése közben jelentősen magasabb hőmérséklet- és nyomásviszonyok uralkodnak, mint a biomassza tüzelőanyagok égetésekor, a fatüzelés során több CO és kevesebb NO_x molekula keletkezik [69,70]. Korábbi tanulmányokban már igazolták, hogy városi és télies meteorológiai környezetben a CO/NO_x mennyiség a fatüzelés és a közlekedési kibocsátás relatív arányának nyomjelzője [71,72]. A CO és a NO_x koncentráció adatokat az Alsó-Tisza-vidéki Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség mérőállomásán, a mérési helyszín közelében folyamatosan mérték. Ezeket az adatokat felhasználva ábrázoltam

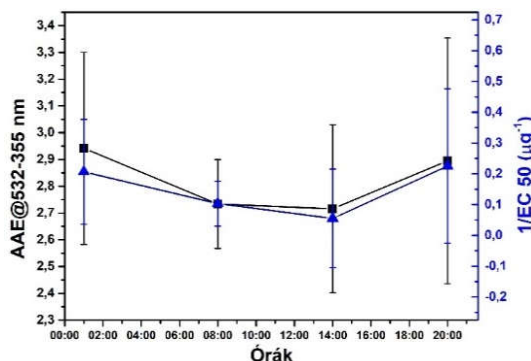
a mért AAE -t a CO/NO_x mennyiség függvényében (4.2.4. ábra). A mért adatokra illesztett egyenes meredekségét és az illesztés paramétereit a 4.2.2. táblázat tartalmazza. A 4.2.1. és a 4.2.2. táblázatok adatai igazolják, hogy a korom aeroszol forrásspecifikus mennyiségei



4.2.4. ábra: Az $AAE_{1064-266}$ a CO/NO_x adatok függvényében és a mérési adatokra illesztett egyenes.

(N_{CMD100}/N_{CMD20} , LG/TC , OC_f/EC_{kl}) és az AAE között, függetlenül az alkalmazott hullámhosszpártól, erős, pozitív korreláció van. A mérési kampány során gyűjtött minták elemanalízisének eredményeiből képzett forrásspecifikus mennyiségek (K/Fe , K/Ca , K/Si) és az AAE között pedig közepes, pozitív ($0,3 > R > 0,7$) a kapcsolat. Megjegyzendő, hogy a K/Fe , K/Ca , K/Si és a CO/NO_x hányadosok közvetett nyomjelzők. Az Fe , Ca , Si mennyiségek a közlekedési aktivitáshoz a mechanikai felporzás révén köthetők és nem a mért korom aeroszol összetevői. A CO/NO_x a fosszilis tüzelőanyagok égetésekor keletkező gázfázisú összetevőkből képzett mennyiség. A 4.2.1. és a 4.2.2. táblázat adatai igazolják, hogy a forrásspecifikus mennyiségek és az AAE közötti kapcsolat erőssége (R) az alkalmazott hullámhossztartomány függvénye. A látható-közeli infravörös hullámhossztartományban ($AAE_{532-1064}$) gyengébb, míg az UV hullámhossztartományban ($AAE_{266-355}$) erősebb a korreláció. Ennek oka, hogy a korom aeroszol szerves összetevői a látható-közeli infravörös hullámhossztartományban elhanyagolható abszorpcióval rendelkeznek, míg az abszorpciós járulékok a mért optikai abszorpcióhoz a rövidebb hullámhosszak felé folytonosan és egyre gyorsuló mértékben nő [4,5]. A légköri korom aeroszol kibocsátó forrásainak közvetett és közvetlen forrásspecifikus nyomjelzői és az AAE között fennálló kapcsolatot és annak hullámhosszfüggését a fenti mérési eredményekkel elsőként igazoltam. A fent bemutatott eredmények egyértelműen igazolják, hogy városi és téli meteorológiai körülmények között, ahol a jellemző kibocsátó források a közlekedés és a fűtés, az AAE napi ingadozása a kibocsátó források aktivitásában bekövetkező változásokkal magyarázható. A légköri aeroszol ökoszisztémára gyakorolt toxikus hatását a 2015.01.07. és 2015.01.30. közötti időszakban, Szeged külvárosában ($46,28^\circ E$, $20,17^\circ K$) gyűjtött minták utólagos vizsgálatával a veszprémi Pannon Egyetem munkatársai végezték.

A filteres mintavétel PM_{2,5} előválasztóval és egy cserélhető mintavevő egységgel (Digitel DHA-80, Digitel Elektronik GmbH), előkezelte Whatman QM-A Quartz szűrőre (GE Healthcare Life Sciences) 6 órás mintavételi idővel történt. A mintavételi periódusok: 23:00-05:00, 5:00-11:00, 11:00-17:00 és 17:00-23:00. A szűrőre gyűjtött minta ökototoxicitásának kvantitatív jellemzése a *Vibrio fischeri* baktérium lumineszcencia gátlásának ISO 21338:2010 szabványnak megfelelő mérési protokollal került meghatározására. Ebben az eljárásban az ökototoxicitás kvantitatív leírására az 1/EC₅₀ mennyiséget használják. Az 1/EC₅₀ mennyiség az az effektív tömegkoncentráció, amely 50%-os ökototoxicitást okoz a referencia mintához képest. A szűrőre gyűjtött aeroszol minták toxicitása és a mért *AAE* közötti összefüggés vizsgálata céljából első lépésben képeztem a mért *AAE* értékek a szűrőpapíros mintavétel időintervallumaira vett átlagát. Technikai problémák miatt a mérési kampány időszakában optikai abszorpciós adat a 4λ-PAS mérőműszer 266 nm hullámhosszán nem állt rendelkezésünkre. Az *AAE* és az 1/EC₅₀ mennyiség közötti kapcsolatot a 355-532 nm, az 532-1064 nm és a 355-1064 nm hullámhossztartományokra vizsgáltam. A 355-1064 nm és a 355-532 nm hullámhossztartományokra közepes, pozitív korrelációt kaptunk. A toxicitás és a 6 órás reprezentatív periódusra számolt *AAE*_{532-355nm} adatok közötti kapcsolatot a 4.2.5. ábra mutatja. A korreláció erőssége a 355-532 nm hullámhossztartományban R = 0,45, míg

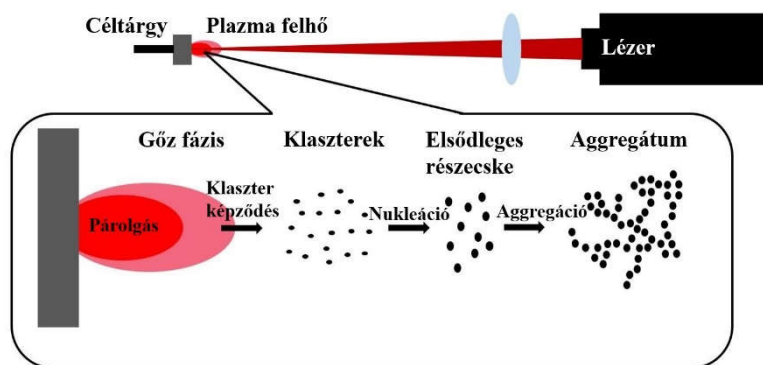


4.2.5. ábra: Az *AAE*₅₃₂₋₃₅₅ és az 1/EC₅₀ mennyiségek napszakos ingadozása.

a 355-1064 nm hullámhossztartományban R = 0,31-nek adódott. Az 532-1064 nm hullámhossztartományban gyenge, pozitív korrelációt (R < 0,2) kaptam. A légekőri aeroszol szűrőre gyűjtött mintáin mért toxicitás és a párhuzamosan meghatározott optikai abszorpciós mérések segítségével elsőként mutattam ki korrelációt a 1/EC₅₀ és az *AAE* adatok között. A kimutatott korreláció közvetve igazolja, hogy az *AAE* napszakos ingadozása a légekőri aeroszol kémiai összetételének és így biológiai aktivitásának napszakos változásával is magyarázható. Igazolja továbbá az *AAE* alkalmazhatóságát a légekőri aeroszol toxicitásának előjelzésére.

4.3. Korom aeroszol előállítása lézeres gerjesztéssel

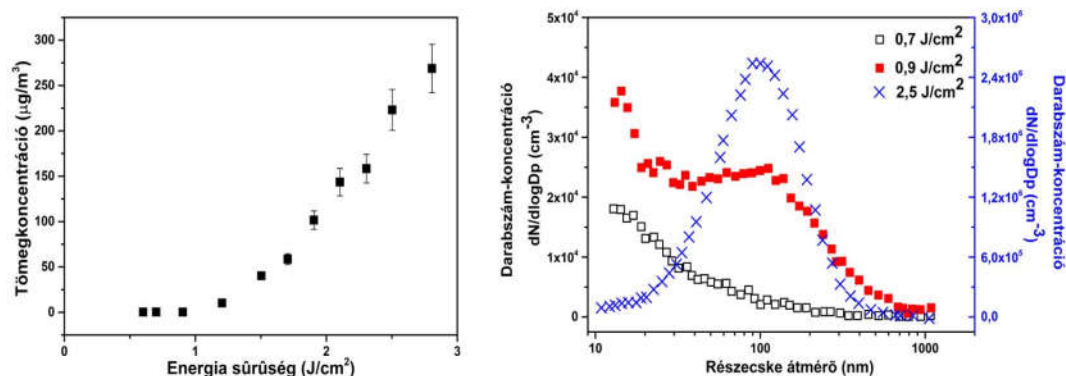
A légköri korom aeroszolkok laboratóriumi körülmények közötti modellezésére a gyakorlatban rutinszerűen alkalmazott eljárások a gázkeverékek égetésén és a szikrakisüléses gerjesztésén alapulnak [73-75]. A szikrakisüléses koromgenerátorokban nagy tisztaságú grafit rúd elektromos gerjesztésével állítanak elő korom részecskéket. Az így előállított jellemzően magas elemiszen tartalmú részecskék, a bonyolult kémiai összetételű, valós korom aeroszol spektrális válaszára gyakorolt hatásának vizsgálatára csak korlátozottan alkalmasak. A gyakorlatban főként a BC aeroszol laboratóriumi modelljével és kalibrációs standardokként szolgálnak [76-78]. A gázkeverékek égetésén alapuló generátorokkal különböző beállítások mellett előállított korom aeroszol számos tekintetben jól modellezi a légköri korom aeroszol fizikai-kémiai sajátosságait. A laboratóriumi gyakorlatban levegő és valamilyen szénhidrogén molekula pl. propán keverékének kontrollált égetésével modellezik a változatos összetételű valós tüzelőanyagok égetésének körülményeit. A módszer hátránya, hogy a generálási paraméterek nem változtathatók egymástól függetlenül. Ahhoz, hogy a korom aeroszol fizikai-kémiai sajátosságainak spektrális válaszára gyakorolt hatását jobban megértsük, olyan generálási eljárásra van szükség, amelyben a generálási paraméterek egymástól függetlenül változtathatók, és amelyben a természetben is előforduló fosszilis energiahordozók valós égetési körülményei kontrollált körülmények között modellezhetők. Az SZTE Ablációs Kutatócsoportjának munkatársaival lézer ablációs eljárást alkalmaztam a BC korom aeroszol és szilárd fázisú fosszilis tüzelőanyagok pl. kőszén égetésének kontrollált körülmények közötti előállítására és modellezésére. A lézer abláció során a gerjesztett minta és a nagy energiájú lézerimpulzus kölcsönhatásának következményeként az elnyelt fényenergia a besugárzott térrészben magas hőmérsékletű és nyomású plazma állapotot hoz létre (4.3.1. ábra).



4.3.1. ábra: Lézeres gerjesztésű korom aeroszol keletkezési folyamata.

Légköri nyomáson a gerjesztett térrész távozó atomjai kezdetben, nagy sűrűségben és kis térfogatban koncentrálnak. A plazmában lévő atomok között nagyszámú ütközés jön létre, amelyek beindítják a részecskeképződés folyamatát. A részecskeképződés fázisai a nukleáció, a koaguláció, és az aggregáció. A nukleációs fázisban a gerjesztett állapotban lévő atomok között kémiai kötések jönnek létre, megkezdődik a részecskeképződés folyamata (gáz-részecske fázisátmenet). A következő fázisban, a kialakult kezdeti részecskék további növekedését, az egymással történő ütközések során lejátszódó és egymással versengő fizikai folyamatok, a koaguláció (ütközéses összenövés) és az aggregáció (ütközéses összetapadás) határozzák meg. A két folyamat relatív dominanciáját a koaleszcencia idő ($\tau_{\text{koaleszcencia}}$) és az ütközési idő ($\tau_{\text{ütközés}}$) egymáshoz viszonyított aránya határozza meg. Amikor $\tau_{\text{koaleszcencia}} > \tau_{\text{ütközés}}$ a koaguláció a domináns folyamat, amelyben az ütköző részecskék összenövésével nagyobb méretű gömbi részecskék keletkeznek. $\tau_{\text{koaleszcencia}} < \tau_{\text{ütközés}}$ esetén az ütköző gömbi részecskék van der Waals kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz és kialakul a fraktálszerű részecske szerkezet. A magas széntartalmú minta impulzus lézeres gerjesztésével grafitos molekulaszervezetű, 10-50 nm-es átmérőjű gömbi, ún. elsődleges részecskékből álló fraktál aggregátumok képződnek [79]. A lézer ablációval előállított korom aeroszolkarakterizálását a gerjesztési paraméterek függvényében a 4.1. alfejezetben részletesen ismertetett mérési elrendezésben valósítottam meg (4.1.4. ábra). A mérések atmoszférikus nyomáson, a nemkívánt oxidáció elkerülése érdekében nagy tisztaságú (> 99,995%) nitrogén gázáramban (500 cm³/perc) valósultak meg. A generált aeroszolkarakterizálását SMPS (LDMA, Model #5.500 + CPC Model #5.400), a tömegkoncentrációját TEOM (TEOM1400a), a morfológiáját transzmissziós elektron mikroszkóppal (TEM, FEI Tecnai G2 20 X-Twin), a molekulaszervezetét Raman mikroszkóppal (Thermo Scientific DXR Raman Microscope) vizsgáltam. Elsőként a gerjesztő lézerimpulzus energiasűrűségének (fluence) változtatásával vizsgáltam a generált aeroszolhalmaz méreteloszlását és tömegkoncentrációját (4.3.2. ábra). A küszöbenergia feletti gerjesztés esetén (~0,5 J/cm²) megindult a részecskeképződés folyamata. A lézer energiasűrűségét a 0,5 - 2,5 J/cm² között változtatva, a generált aeroszol tömegkoncentrációja kezdetben (0,5 ~ 0,7 J/cm²) nem változik, majd 0,7 ~ 1,3 J/cm² között kis mértékben emelkedik. Az 1,3 J/cm² feletti tartományban a tömegkoncentráció az energiasűrűséggel arányos mértékben nő (4.3.2. ábra). Kis energiasűrűségek alkalmazásánál a felületi fragmentáció a domináns ablációs folyamat, amely a besugárzott felület

nagyságával arányos mennyiségben kelt részecskéket és független a gerjesztési energiasűrűségtől [79].



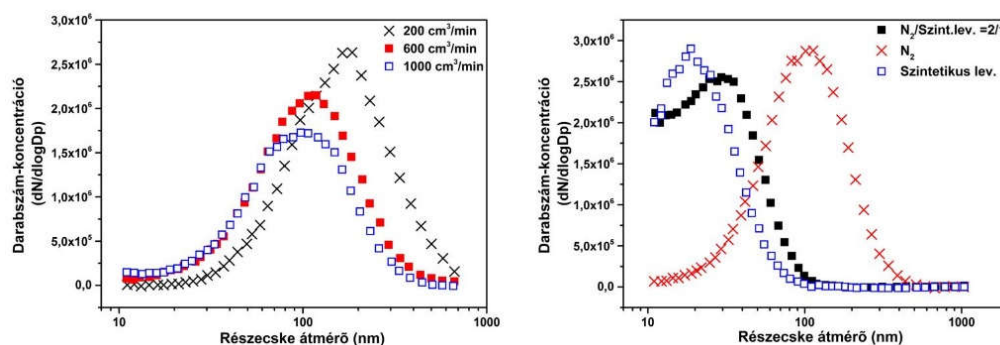
4.3.2. ábra: A különböző gerjesztési energiasűrűég mellett generált korom aeroszolok tömegkoncentrációja (balra) és méreteloszlása (jobbra).

1,3 J/cm² energiasűrűség felett a generált aeroszol mennyisége az adott hullámhosszú gerjesztő lézerimpulzus adott mintára vonatkozó optikai behatolási mélysége által meghatározott ún. ablációs térfogattal arányos, amelynek a nagysága a gerjesztési energiasűrűség függvénye [79]. A 0,7 - 1,3 J/cm² ún. átmeneti energiasűrűség-tartományban mindkét folyamat egyidejűleg, de különböző intenzitással lép fel. A három karakterisztikus energiasűrűség-tartományban felvett méreteloszlás görbéket a 4.3.2. ábra mutatja. Az ábráról jól látható, hogy a felületi fragmentáció által generált részecskék jellemzően az 50 nm-nél alacsonyabb mérettartományba esnek. Ebben a mérettartományban az ún. elsődleges gömbi részecskék dominálnak. Az átmeneti tartományban a kis átmérőjű gömbi részecskék mellett már jelentős mennyiségű, az akkumulációs módusba eső fraktál aggregátum is megjelenik. A 2,5 J/cm² -en mért méreteloszlás log-normális eloszlású. Ezen részecskehalmaz jellemzésére a számszerinti mediánátmérő (*CMD*), a félrétékszélesség (*FWHM*) és az összdarabszám-koncentráció (*TNC*) értékeket használtam. A térfogati ablációs tartomány különböző energiasűrűség értékein mért méreteloszlás spektrumok karakterisztikus paramétereit a 4.3.1. táblázatban foglaltam össze. A táblázat adataiból jól látható, hogy az energiasűrűség növelésével mind a *TNC*, mind pedig a *GMD* érték nő. Második lépésben adott energiasűrűségű gerjesztés (2 J/cm²), és különböző N₂ gáz

Energiasűrűség [J/cm ²]	1,25	1,5	1,7	1,9	2,1	2,3	2,5	2,8
CMD [nm]	175,4	152,9	147,4	147,4	137,9	157,6	158	162,8
FWHM [nm]	233,8	196,9	157,3	157,4	137,1	163,8	164,7	169,3
TNC [10⁻⁶ cm⁻³]	0,8	1	1,8	2,3	2,8	3,3	3,6	4,3

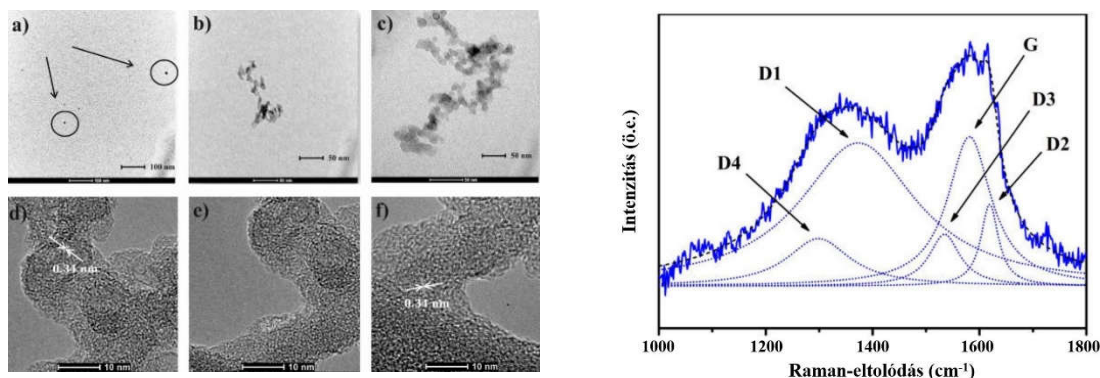
4.3.1. táblázat: Különböző energiasűrűségeken mért méreteloszlás

térfogatáramok (200, 600, 1000 cm³/perc), illetve adott energiasűrűség (2 J/cm²) és változó gázösszetétel (szintetikus levegő, szintetikus levegő-N₂ 2:1 arányú keveréke) mellett vizsgáltam a generált korom aeroszolok darabszám-koncentrációját és méreteloszlását (4.3.3. ábra). Az N₂ öblítógáz térfogatáramának csökkentésével a generált korom aeroszolok darabszámkoncentrációja (*TNC*) és jellemző mérete (*CMD*) nő. Ennek a jelenségnek a



4.3.3. ábra: 2 J/cm² energiasűrűség és különböző térfogatáramok mellett N₂ gázáramban generált (balra), illetve 2 J/cm² energiasűrűség, 500 cm³/perc térfogatáram és különböző gázkeverék alkalmazásával előállított korom aeroszol részecskehalmazok méreteloszlás spektrumai (jobbra).

magyarázata, hogy alacsonyabb öblítési gáz térfogatáram esetén a gázáram tartózkodási ideje az ablációs kamrában hosszabb, ugyanakkor adott energiasűrűségű gerjesztés mellett a kibocsátás intenzitása állandó. Az adott időpontban, a teljes térrészben így több részecske keletkezik. Ugyanakkor az egységnyi térfogatban lévő magasabb részecskeszám nagyobb ütközési gyakoriságot eredményez, ami a részecskék karakterisztikus méretének növekedését eredményezi. Amikor adott energiasűrűség (2 J/cm²) és térfogatáram (500 cm³/perc) mellett az abláció N₂ helyett szintetikus levegő gázkörnyezetben valósul meg, lényegesen kisebb karakterisztikus méretű korom aeroszolok keletkeznek (4.3.3. ábra). A generált aeroszolok döntő hányada a < 40 nm mérettartományba eső elsődleges gömbi részecske. A szintetikus levegő-N₂ 2:1 arányú keverékének alkalmazásakor a generált korom részecskék karakterisztikus mérete megnőtt (4.3.3. ábra). Ennek a jelenségnek a magyarázata, hogy szintetikus levegő jelenlétében a nagyobb méretű fraktál aggregátumok kialakulásának a lehetőségét az oxidációs folyamat jelentősen korlátozza. A generált részecskék morfológiáját és mikrostruktúráját a szénfilm bevont réz szubsztráton (CF200-Cu) gyűjtött minták TEM és HRTEM méréseivel vizsgáltam. A különböző gerjesztési paraméterek mellett felvett TEM és HRTEM képeket a 4.3.4 ábrán mutatom be. A 4.3.4. (a) ábra nitrogéngázban, 0,7 J/cm² energiasűrűség mellett előállított elsődleges gömbi részecskéket, a 4.3.4 (b és c) ábrák 0,7 és 2,5 J/cm² energiasűrűség mellett előállított komplex fraktál aggregátumokat mutatnak. A TEM képeken azonosított, több mint 200



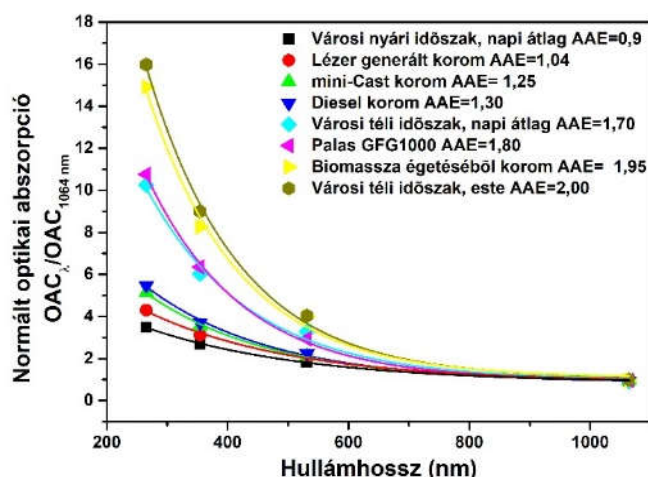
4.3.4. ábra: Lézeres ablációval előállított korom aeroszolok TEM, HRTEM képei (balra) és Raman spektruma (jobbra).

elsődleges gömbi részecskéből számolt átlagos átmérő 9.9 ± 2.3 nm-nek adódott. A generált aggregátumok átlagos fraktál dimenzióját a Digital Micrograph 3, Gatan Inc. képelemző szoftverrel határoztam meg. A különböző gerjesztési paraméterek mellett előállított korom részecskék fraktál dimenziója 1,65 és 2,1 között változott. A HRTEM képek (4.3.4. (d-e) ábra) jól mutatják, a korom aeroszol molekulaszervezetére jellemző grafitos vagy turbosztrikus elrendeződést, ahol a grafén lapkák a külső felülettel párhuzamosan (4.3.4. (d) ábra), koncentrikus elrendezésben, de random orientációval (4.3.4. (e) ábra), vagy egymással párhuzamos, de random orientációval (4.3.4. (f) ábra) helyezkednek el. A grafén lapkák átlagos távolsága 0,34 nm (4.3.4. (d) ábra).

A lézergenerált korom aeroszolok elsőrendű Raman spektrumában két jellegzetes csúcsot (1350 cm^{-1} és 1585 cm^{-1}) azonosítottam (4.3.4. ábra). Az 1350 cm^{-1} csúcsot (G) a grafitos szerkezettel, míg az 1585 cm^{-1} csúcsot (D1) az amorf vagy turbosztrikus (random orientációjú grafén réteg elrendeződés) molekulaszervezettel azonosítják [80]. A független módusok lineáris összegzésen alapuló eljárással a Raman spektrum módusszerkezetét vizsgálva öt karakterisztikus módot találtam (G, D1-D4) (4.3.4. ábra). Az azonosított G, D1-D4 csúcsok jó egyezést mutatnak a légköri és a dízel korom aeroszolok Raman spektrumának módusszerkezetével [80-82].

Saját mérési eredményeimet és az irodalmi adatokat felhasználva a szikrakisüléses gerjesztésen, és a gázkeverékek diffúz égetésén alapuló koromgenerátorok működési elvét, gyakorlati alkalmazhatóságát és az azokkal különböző beállítások mellett előállított aeroszolok karakterisztikus sajátosságait az általam kifejlesztett lézeres gerjesztésen alapuló korom generátorral keltett aeroszolok karakterisztikus sajátosságaival összehasonlítva, egy összefoglaló tanulmányban részletesen ismertettem [82]. Itt most csak az általam alkalmazott lézeres korom generálás gyakorlati alkalmazhatóságának igazolására vonatkozó

legfontosabb következtetések mutatnak be. A szikrakisülésen (Palas GFG1000), a propán-levegő gázkeverék diffúz égetésén és az itt ismertett impulzus lézeres gerjesztésen alapuló korom generátorok által előállított korom részecskék abszorpciós spektrumát a 4λ-PAS mérőműszerrel vizsgáltam. A mérési eredményeket dízel, biomassza és tipikus légköri körülmények között mért korom részecskék abszorpciós spektrumával összehasonlítva a 4.3.5. ábra mutatja. A spektrumok könnyebb összehasonlíthatósága kedvéért a különböző korom aeroszolok abszorpciós spektrumait az 1064 nm-en mért optikai abszorpciós



4.3.5. ábra: Különböző eljárásokkal laboratóriumi körülmények között generált és eltérő forrásból származó légköri aeroszolok abszorpciós spektruma.

koefficiens értékére normalva ábrázoltam. A különböző aeroszolok a 4λ-PAS mérőműszer hullámhosszpárjaira számolt AAE értékeit a 4.3.2. táblázatban foglaltam össze.

		AAE 1064-266	AAE 1064-532	AAE 532-355	AAE 355-266
Modellezett égetési folyamat, (Laboratóriumi mérés)	Lézeres abláció	1,04±0,11	1,00±0,10	0,98±0,12	1,06±0,13
	mini-Cast	1,25±0,14	1,05±0,10	1,11±0,14	1,30±0,17
	Palas GFG 1000	1,80±0,20	1,70±0,17	1,60±0,21	1,79±0,23
Valós égetési folyamat (Laboratóriumi mérés)	Dízel autó	1,30±0,14	1,10±0,11	1,15±0,14	1,31±0,15
	Fatüzelés	1,95±0,21	1,85±0,19	1,98±0,25	2,05±0,29
Valós égetési folyamat (Terepi mérés)	Városi kibocsátás, nyár (napi átlag)	0,90±0,10	0,89±0,10	0,91±0,12	0,90±0,13
	Városi kibocsátás, tél (napi átlag)	1,70±0,45	1,61±0,40	1,68±0,43	1,78±0,50
	Városi kibocsátás, tél (20:00)	2,00±0,22	1,82±0,18	1,91±0,27	2,13±0,31

4.3.2. táblázat: Eltérő módszerrel laboratóriumi körülmények között előállított és különböző helyszíneken és időszakban mért légköri korom aeroszolok a 4λ-PAS mérőműszer hullámhosszain meghatározott AAE értékei.

A nagytisztaságú monolitikus grafit tömb nitrogén gázkörnyezetben (0,5 l/perc) és 2 J/cm² energiasűrűségű lézeres gerjesztésével előállított korom aeroszol AAE értéke 1,04 ± 0,1 és a különböző hullámhossztartományokra 10%-nál kisebb értékben változik. Figyelembe véve az OAC értékek meghatározásához köthető bizonytalanságokat, az AAE a teljes vizsgált hullámhossztartományban hullámhosszfüggetlennek tekinthető. A propán-

levegő keverék diffúz égetésével generált (Miniature Combustion Aerosol Standard (mini-CAST)) 0,29 szén-levegő arány beállításával előállított korom aeroszol *AAE* értékeire a látható-közeli infravörös hullámhossztartományban alacsonyabb ($AAE \sim 1$), míg az UV hullámhossztartományban magasabb ($AAE_{355-266\text{ nm}} = 1,3$) értékeket mértem. Ennek valószínűsíthető oka, hogy a propán-levegő keverék égetése során keletkező korom aeroszol részecskék kis mértékben, de tartalmaznak szerves összetevőket is [83-85]. A nagy tisztaságú grafit elektródák szikrakisüléses gerjesztésével argon gázkörnyezetben generált (Palas GFG1000) korom részecskék *AAE* értéke a teljes hullámhossztartományban a hibahatáron belül állandó, a lézer ablációval és a gázkeverékek diffúz égetéssel előállított korom részecskék *AAE* értékénél magasabb ($AAE \sim 1,7$). Az oxidációs katalizátorral ellátott Euro III-as dízel autó (Opel Astra 2.0 DTI) által kibocsátott és a fatüzeléskor keletkezett korom részecskék abszorpciós spektrumát egy nemzetközi mérési kampány keretein belül, a svájci Paul Scherrer Intézet munkatársaival vizsgáltam. A légköri méréseket Szeged belvárosában ($46,25^\circ \text{ É}$, $20,14^\circ \text{ K}$) 2011. január 12. és 26. illetve 2011. június 6. és 9. között végeztem. Az általam mért és az irodalmi adatok ismeretében igazoltam, hogy különböző eljárásokkal előállított korom aeroszolak fraktáldimenziójuk, karakterisztikus méretük, szerves/szervetlen széntartalmuk és abszorpciós válaszuk vonatkozásában jól modellezik a különböző forrásból származó és az eltérő légköri körülmények között mért korom részecskéket (4.3.3. táblázat).

Tulajdonságok	mini-CAST korom					Dízel korom	Repülőgép korom	Légköri mérés	Szikrakisülés GFG1000	Lézer abláció
	Diffusion flame		Premixed flame							
	C/O <0,25	0,25 <C/O <0,31	C/O > 0,31	C/O <0,3	C/O > 0,3					
GMD [nm]	≤60–180	180–210	≤40–160	≤30–180	≤40–180	5–20, 30–150	10–50	175,56		
TNC [#/cm³]	2 × 10 ⁵ – 3 × 10 ⁷	1 × 10 ⁷ –3 × 10 ⁷	1 × 10 ⁷ – 5 × 10 ⁷	2 × 10 ⁶ – 3 × 10 ⁷	7 × 10 ⁶ – 4 × 10 ⁷	10 ⁵ –10 ⁹ –10 ⁶ /10 ⁸	~10 ¹³ –10 ¹⁵ #/ kg tüzemanyag	6x10 ⁶	10 ⁷	10 ⁷
TMC [mg/m³]	1–60 eBC (880nm)	40–180 eBC (880nm)	0,2–130 eBC (880nm)	0,1–160 eBC (880nm)	0,4–150 eBC (880nm)	0,1–103	0,5–100 mg/kg tüzemanyag 20–200 TC	2,6–2,9 µg/m³ eBC		
Elsődleges részecske átmérő [nm]			15-45 20-30			16-27	20-50	na	5-7 15-36 5-10	7-13,7
Fraktál dimenzió [-]			2,1-2,2			1,7-2		na	2	1,65-2,1
AAE [-]	≤1,4 ± 0,2	≤1,2 ± 0,1 1,25 (1064-266)	1,1–4,5	1,1–1,7	1,1–4,5	1,1(450-700 nm) 1,3 1,3 (1064-266) 1,04 (370-950 nm)	-	2,25 (355-1064nm) 2,23 (370-950) 2 (1064-266) (Téli időszak) 1,55 (370-950) 1-1,6 (370-950 nm) 1-2,03 (450-660 nm Aethalometer)	2,1 1,8 (1064-266 nm)	1,15 (1064- 355 nm) 1,04 (1064- 266)
EC/TC [%]	<70–95	>90	2–60	50–95	1–90	60–85	~10–70 _k 80–100*	-		

4.3.3. táblázat: A különböző eljárásokkal előállított modell, az eltérő forrásból származó valós és a különböző légköri körülmények között mért korom aeroszolak karakterisztikus sajátosságai [82].

A fent bemutatott mérési eredményekkel elsőként igazoltam a lézerablációs eljárás alkalmazhatóságát légköri korom aeroszokok kontrollált, reprodukálható körülmények közötti előállítására. A különböző generálási eljárások inherens sajátosságait összevetve és a saját mérési eredményeket az irodalmi adatokkal összehasonlítva igazoltam, hogy az általam alkalmazott lézeres korom generálási eljárás számos tekintetben egyedülálló lehetőséget teremt a légköri korom aeroszol kontrollált, laboratóriumi modellezésére [82]. Ezeket röviden összefoglalva:

- Nagy tisztaságú, monolitikus grafit tömb különböző paraméterekkel történő gerjesztésével széles mérettartományban (~10-1000 nm) és változatos morfológiával állíthatók elő BC aeroszokok. A generált korom aeroszokok abszorpciós válaszukat tekintve a teljes hullámhossztartományban jól modellezzik a BC, míg a látható-közeli infravörös hullámhossztartományban a dízel korom részecskéket.
- A gerjesztési paraméterek egymástól függetlenül változtathatók. Szintetikus levegő-N₂ gázkeverékeket alkalmazva, az oxidációs folyamat kontrollált és reprodukálható körülmények között vizsgálható.
- A gerjesztési paraméterek függvényében mind a kis, mind a nagy részecskék nagy hatásfokkal generálhatók. Pl. szintetikus levegőben 2 J/cm² gerjesztéssel és 0,5 l/perc térfogatáram mellett 20 nm-es, nitrogén gázkörnyezetben 2 J/cm² gerjesztéssel és 0,2 l/perc térfogatáram mellett, 600 nm-es részecskék 10⁵ db/cm³ koncentrációban állíthatók elő.
- Szintetikus levegő környezetben nagyszámú, tisztán elsődleges gömbi részecskék állíthatók elő.
- Az ablációs korom generálás egyedülálló sajátossága, hogy a gerjesztett minta bármilyen szilárd fázisú fosszilis tüzelőanyagra, mint pl. háztartási szénre cserélhető, így egyedülálló lehetőséget teremt a valós égetési körülmények kontrollált, laboratóriumi modellezésére [44,86]. A kőszén aeroszokok kontrollált, reprodukálható körülmények közötti vizsgálatának eredményeit a 4.1. és a 4.4. alfejezetekben részletesen ismertettem, illetve ismertetem.

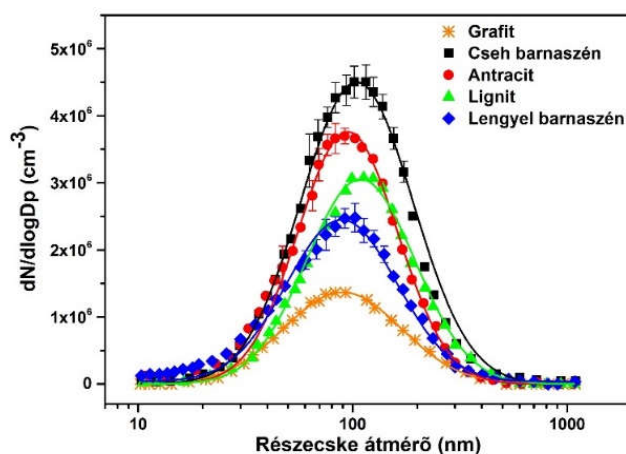
4.4. Lézer generált korom aeroszol termo-optikai tulajdonságainak vizsgálata

A háztartási vagy ipari szenek égetésének melléktermékeként a légkörbe kerülő korom részecskék a teljes koromkibocsátás közel felét teszik ki [85]. A sugárzási egyensúlyban betöltött kiemelt szerepe ellenére a háztartási szén aeroszol spektrális tulajdonságairól csak korlátozott ismeretekkel rendelkezünk. A spektrális válaszuk pontos és megbízható mérése, az abszorpciós spektrumban rejlő forrásspecifikus információk feltárása, a tüzelőanyag és az égetés során keletkezett korom aeroszol termális és optikai tulajdonságai közötti összefüggések feltárása a sugárzási egyensúlyra gyakorolt hatásuk és a kibocsátó forrásuk valós idejű azonosítása vonatkozásban is elengedhetetlenül szükséges. A szén tüzelőanyagok égetésének modellezése a laboratóriumi gyakorlatban rendszerint különböző típusú kályhákban és égetési körülmények között történik, ami erős korlátot szab a mért eredmények összehasonlíthatósága és a megismételhetősége vonatkozásában [82]. A szén aeroszolak kontrollált, laboratóriumi égetésének modellezését az általam kifejlesztett és a 4.1. alfejezetben részletesen ismertetett lézeres koromgenerátorral végeztem (4.1.4. ábra). Ebben az elrendezésben az égetési körülményeket a gerjesztési energiasűrűség, a gázkörnyezet és a gáztérfogatáram egymástól független, nagy pontosságú beállításának lehetősége reprodukálható módon biztosítja. A gerjesztő impulzuslézer jól definiált energiasűrűsége garantálja az égés beindításához szükséges hőmérsékletet (ignition temperature) és indítja el a részecskeképződés folyamatát. A nagy tisztaságú nitrogén gázkörnyezet és a pontosan beállított öblítési gáztérfogatáram lehetővé teszi a generált részecskehalmoz kontrollált és reprodukálható előállítását. A különböző eredetű és fűtőértékű háztartási szenek és a nagy tisztaságú referencia minta osztályozását a gyakorlatban rutinszerűen alkalmazott ún. proximate analízissel az Indian Standard 'Methods of Test for Coke and Coal' (IS:1350 Part 1) protokoll szerint egy TA Instruments Q500 mérőműszerrel végeztem el. Az alkalmazott eljárás a szénminták különböző termális stabilitással rendelkező összetevőinek: nedvesség (moisture, M), Illékony összetevők (volatile matter, VM), elemi szén (fixed matter, FM) és hamu (Ash, A) tömegarányát adja meg. A minták fűtőértékét kaloriméterrel (Parr 6200 Isoperibol Calorimeter), a sűrűségét piknométerrel határoztam meg. A mérési eredményeket a 4.4.1. táblázatban foglaltam össze. A referencia és a szénminták lézeres gerjesztésével előállított részecskék méreteloszlását SMPS (Grimm Vienna Type L-DMA + Grimm CPC 5.403), abszorpciós spektrumát a 4λ-PAS, szórási spektrumát 3λ-nefelométer (integrating nephelometer, model Aurora 3000,

Szén minta	Nedvesség tartalom (M)	Illékony anyag (VM)	Szén tartalom (FC)	Hamu (A)	Fűtőérték (CV)	Besorolás
	%	%	%	%	kCal kg ⁻¹	
Grafit	1,18	4,93	93,36	0,51	7687,51	Kőszén
Antracit	1,74	7,77	88,59	1,89	7201,20	Antracit
Lengyel barnaszén	4,75	35,23	55,53	4,47	6725,90	Bitumenes
Cseh barnaszén	2,45	53,38	39,88	4,26	6632,75	Bitumenes
Lignit	5,74	42,59	19,69	31,96	3540,31	Lignit

4.4.1. táblázat: A vizsgált szénminták fűtőértéke, termoelektromos osztályozása és a 2000 Annual Book of ASTM Standards (American Society for Testing and Materials, 2000) ajánlás szerinti besorolása.

Ecotech, Australia) mérőműszerekkel nitrogén gázkörnyezetben, 1,5 J/cm² gerjesztési energiasűrűség és 1 l/perc térfogatáram mellett határoztam meg. A lézergenerált aeroszol méreteloszlása minden minta esetén log-normális eloszlású (4.4.1. ábra). Karakterisztikus jellemzőit (*TNC*, *CMD*, *GSD*) a 4.4.2. táblázatban foglaltam össze.



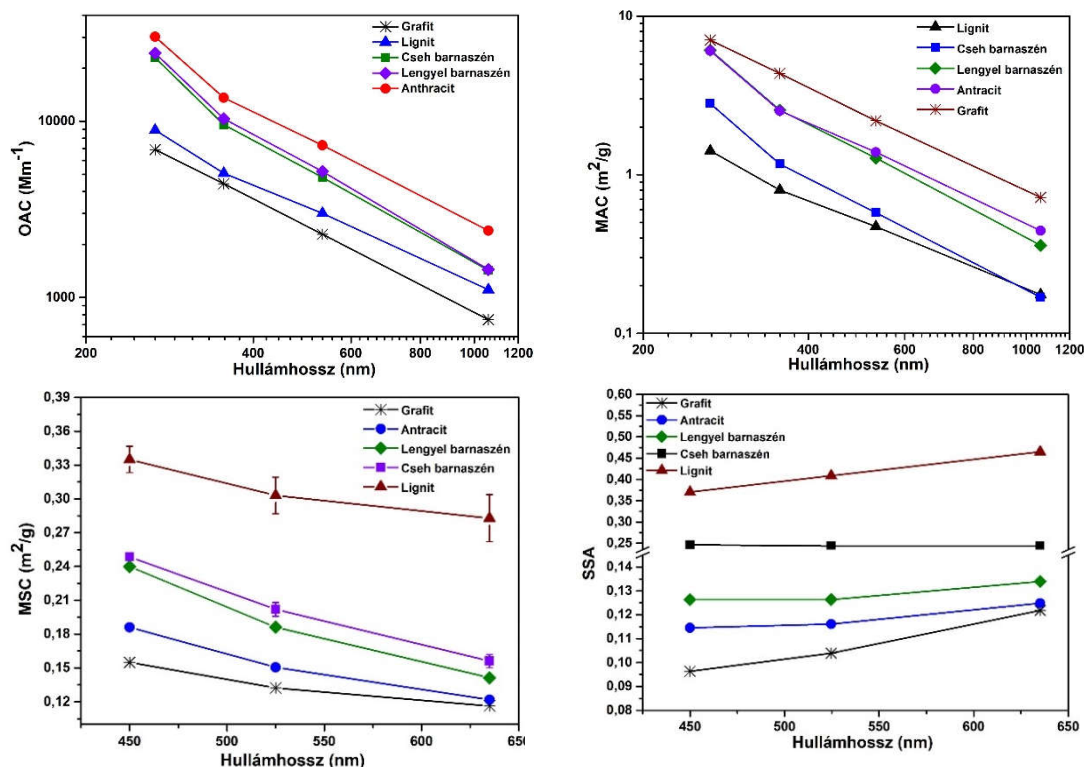
4.4.1. ábra: Különböző eredetű háztartási szénmintákból impulzus lézeres gerjesztéssel előállított aeroszolok méreteloszlás spektruma.

Szén minta	CMD _N (nm)	GSD _N	TNC (*10 ⁸ cm ⁻³)
Grafit	129,32	0,63	2,23
Antracit	127,19	0,56	5,60
Lengyel barnaszén	133,19	0,63	3,95
Cseh barnaszén	140,29	0,57	7,76
Lignit	151,38	0,57	5,51

4.4.2. táblázat: A generált aeroszolok méreteloszlásának karakterisztikus jellemzői: medián átmérő (*CMD*), geometriai standard deviáció (*GSD*), összes darabszám-koncentráció (*TNC*).

A 4λ-PAS és az Aurora 3000 mérőműszerek hullámhosszain mért abszorpciós és szórási együtthatókból a méreteloszlás és a sűrűség adatokat felhasználva és gömbi részecske közelítést alkalmazva, meghatároztam a fajlagos abszorpciós (*MAC*) valamint a

szórási (MSC) együtthatókat és az egyrészecske szórási albedót (SSA). A mért és a származtatott mennyiségeket a 4.4.2. ábra mutatja és a 4.4.3. táblázatban foglaltam össze.



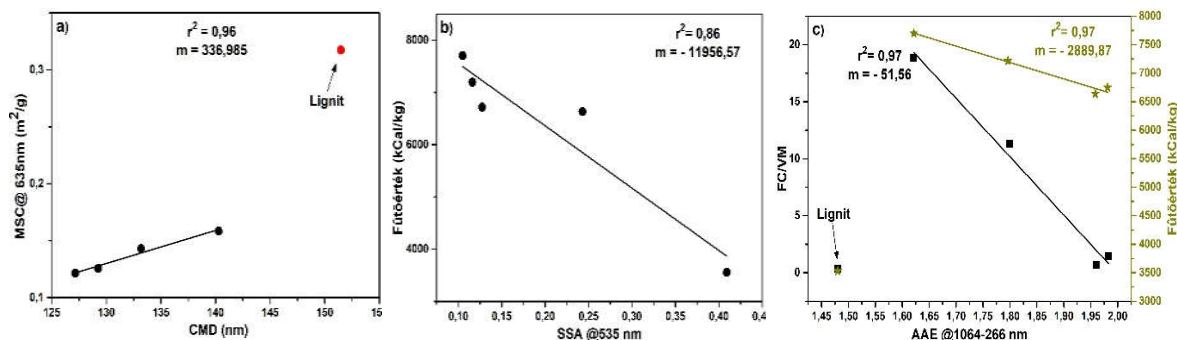
4.4.2. ábra: Különböző szénmintákból lézeres gerjesztéssel előállított aeroszolok spektrális sajátosságai.

	Antracit	Lignit	Cseh barnaszén	Lengyel barnaszén	Grafit
OAC@1064 nm	2321,44 ± 109	1102, ± 35,32	1404,24 ± 39,89	1422,99 ± 38,36	739,38 ± 53,2
OAC@532 nm	7200,5 ± 305,3	2943,06 ± 77,32	4810,42 ± 70,58	5105,82 ± 85,25	2243,48 ± 119,74
OAC@355 nm	13605,87 ± 426,8	5065,87 ± 157,09	9609,99 ± 93,04	10319,87 ± 113,65	4399,48 ± 234,92
OAC@266 nm	30576,79 ± 895,03	8981,81 ± 170,79	23324,29 ± 178,36	24080,7 ± 300,2	6977,1 ± 322,89
MAC@1064 nm	0,44 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,73 ± 0,05
MAC@532 nm	1,38 ± 0,05	0,47 ± 0,01	0,58 ± 0,01	1,28 ± 0,02	2,22 ± 0,11
MAC@355 nm	2,6 ± 0,08	0,81 ± 0,02	1,16 ± 0,01	2,59 ± 0,02	4,36 ± 0,23
MAC@266 nm	5,85 ± 0,017	1,44 ± 0,02	2,81 ± 0,02	6,04 ± 0,07	6,91 ± 0,31
MSC@635 nm	0,12 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,16 ± 0,003	0,14	0,12 ± 0,01
MSC@525 nm	0,15 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,13
MSC@450 nm	0,19	0,35 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,16
SSA@635 nm	0,12 ± 0,01	0,46 ± 0,03	0,25 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,01
SSA@525 nm	0,12 ± 0,01	0,41 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,1 ± 0,01
SSA@450 nm	0,11 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,1 ± 0,01
AAE@1064-266 nm	1,79 ± 0,21	1,48 ± 0,17	1,95 ± 0,21	1,98 ± 0,2	1,62 ± 0,15
AAE@1064-532 nm	1,63 ± 0,18	1,42 ± 0,19	1,78 ± 0,17	1,84 ± 0,17	1,6 ± 0,15
AAE@532-355 nm	1,57 ± 0,16	1,34 ± 0,14	1,71 ± 0,16	1,74 ± 0,17	1,66 ± 0,16
AAE@355-266 nm	2,81 ± 0,32	1,98 ± 0,2	3,07 ± 0,33	2,94 ± 0,31	1,6 ± 0,14

4.4.3. táblázat: Különböző szén aeroszolok optikai tulajdonságai.

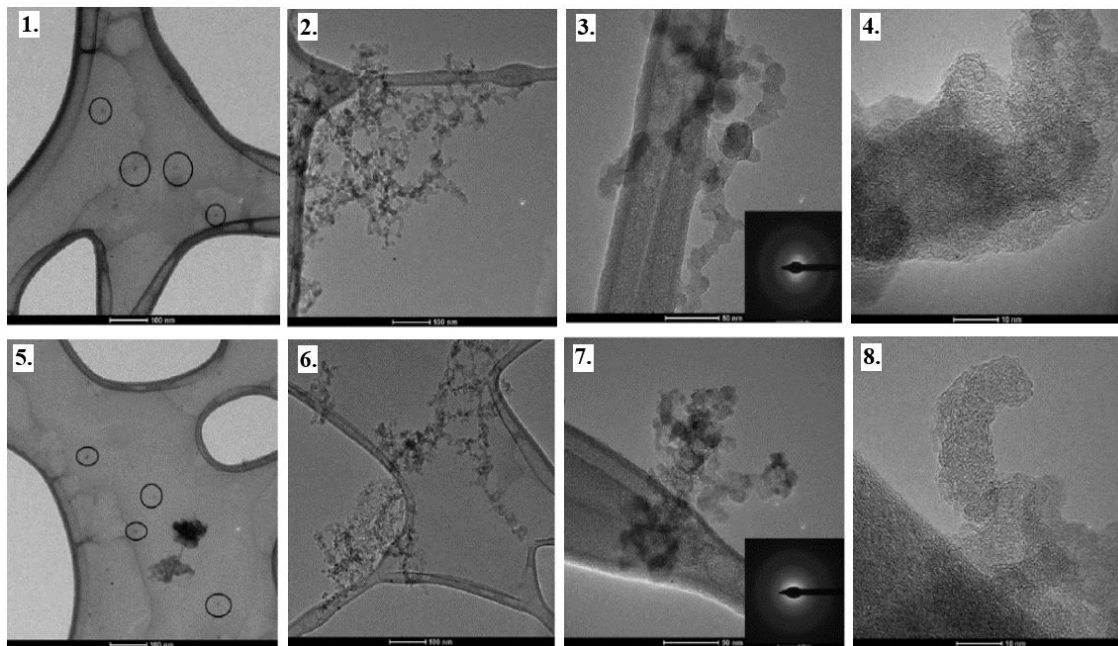
A 4.4.2. ábráról és a 4.4.3. táblázat adataiból jól látható, hogy a referencia grafit minta AAE értéke a teljes ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban állandó és a legmagasabb fajlagos abszorpcióval rendelkezik. A kőszén mintákból generált aeroszolok esetén a lengyel barna és az antracit fajlagos abszorpciója magasabb, mint a cseh barna és a lignit aeroszoloké. A vizsgált széntartalmú aeroszolok AAE értékei a 355-1064

nm hullámhossztartományban a mérési bizonytalanságokat is figyelembe véve a hullámhossztól függetlenek, de az UV tartományban (266-355 nm) számolt *AAE* értékeknél kisebbek. A generált aeroszolok karakterisztikus mérete (*CMD*) és fajlagos szórási együtthatója (*MSC*) között, ha a lignit mintától eltekintünk, erős pozitív korreláció áll fenn ($R = 0,83$) (4.4.3.a. ábra). Ennek az összefüggésnek a magyarázata, hogy a szórás egy koherens fizikai folyamat, amelynek következménye, hogy a szórásintenzitás a Rayleigh-tartományban döntően a részecske méretével egyenes arányban nő [5]. A lignit kiugróan



4.4.3. ábra: A mért fizikai-kémiai mennyiségek és a spektrális jellemzők közötti korrelációk.

magas *MSC* értékére nem találtam magyarázatot. A mért abszorpció és szórás adatokból származtatott mennyiség az *SSA* és a fűtőérték között szintén erős ($R > 0,9$), negatív korrelációt mutattam ki (4.4.3.b. ábra). Számos korábbi tanulmányban igazolták, hogy az *EC/OC* arány a korom aeroszolok kibocsátó forrására jellemző mennyiség [46,53]. A szenek osztályozására rutinszerűen alkalmazott mérési protokoll terminológiájában az *FC* az *EC*-nek, míg a *VM* az *OC*-nek felel meg. Az *AAE* és az *FC/VM* mennyiségek között (a lignit mintától eltekintve) erős ($R > 0,8$), negatív összefüggést találtam (4.4.3.c. ábra). A lignit aeroszol kiugró értékének egy lehetséges magyarázata, hogy a lignit nagy mennyiségben tartalmaz illékony, szerves szén összetevőket, valamint hogy égetése során a többi szénmintához képest jelentős mennyiségű hamu keletkezik (4.4.1. táblázat), ami inkább jellemző a biomassza aeroszokra, mint a kőszén égetésekor keletkező korom aeroszokra. Végül a lézergenerált részecskék morfológiáját és molekulaszervezetét TEM, ED (elektron diffrakció) és HRTEM mérésekkel vizsgáltam (4.4.4. ábra). Tekintettel arra, hogy a minták ezen vizsgálatai általánosságban hasonló eredményre vezettek, a 4.4.4. ábrán csak a legnagyobb fűtőértékű, referencia (grafit) aeroszol és a legkisebb fűtőértékű lignit aeroszol mérési eredményeit mutatom be. A TEM, HRTEM és ED vizsgálatok eredményei megmutatták, hogy a lézer generált korom aeroszolok 10-20 nm átmérőjű gömbi, ún. elsődleges részecskékből (4.4.4. ábrán az 1. és az 5. kép), valamint az elsődleges



4.4.4. ábra: Grafit és lignit aeroszol morfológiája és mikrostruktúrája: grafit aeroszol (felső sor), lignit aeroszol (alsó sor)

részecskékből álló fraktál aggregátumokat (4.4.4. ábrán a 3. és 7. kép) tartalmaznak. A 4.4.4. ábra 2. és 6. képei ún. szuper fraktál aggregátumokat mutatnak, amelyek a szubsztrát felületének adott környezetében becsapódó, és egymással átfedő egyedi aggregátumok. A 4.4.4. ábra 5. és 10. képei igazolják, hogy a lézergenerált korom aeroszol grafén lapkák hagymahéjszerű elrendezésű grafitos vagy random orientációjú turbosztratikus molekulaszervezetű részecskék.

A fent bemutatott mérési eredményekkel elsőként igazoltam, hogy a tömbi szénminta impulzuslézeres gerjesztése alkalmas a háztartási szenek égetésének reprodukálható, kontrollált, laboratóriumi körülmények közötti modellezésére. Elsőként mutattam ki összefüggést a tömbi szén kalorikus tulajdonságai, kémiai összetétele és a lézeres gerjesztéssel előállított szén aeroszol spektrális sajátosságai között. Mérési eredményekkel igazoltam, hogy a lignit a magasabb érettségi fokú (fűtőértékű) háztartási szén mintáktól és az ezekből előállított korom aeroszoltól a kalorikus, a kémiai összetétel és a spektrális válasz vonatkozásában is jelentős különbséget mutat.

4.5. A korom aeroszol abszorpciós válaszára alapuló forrásazonosító modell kidolgozása

A légköri korom aeroszolk kibocsátó forrásainak azonosítása a gyakorlatban jellemzően 12 vagy 24 órás szűrőn gyűjtött minták off-line kémiai elemzésével történik. Számos korábbi tanulmányban igazolták az aeroszol tömegspektrométer (Aerosol Mass Spectrometer, AMS) és az egyrészecske tömegspektrométer (Single Particles Aerosol Mass Spectrometer, SPAMS) alkalmazhatóságát a kémiai összetétel és így a kibocsátó források valós idejű azonosítására [87]. A kibocsátó források azonosíthatóságához köthető mérési bizonytalanságuk és a magas költségigényük miatt azonban ezek a mérőműszerek és eljárások nem terjedtek el a gyakorlatban. Sandradewy és munkatársai 2008-ban elsőként mutattak be a légköri korom aeroszol abszorpciós spektrumának valós idejű mérésén alapuló forrásazonosító eljárást (Aethalometer-model) [88]. Az Aethalometer-modell két egyszerűsítő feltételezésen alapul: (i) városi környezetben a légköri korom aeroszol kibocsátó forrásai döntően a közlekedés és a fűtés, (ii) az AAE a kibocsátó források nyomjelzője. A két feltételt a következő egyenletekkel írhatjuk le:

$$OAC(\lambda) = OAC_{kl}(\lambda) + OAC_{ft}(\lambda) , \quad (4.5.1)$$

$$\frac{OAC_{kl}(370)}{OAC_{kl}(950)} = \left(\frac{370}{950}\right)^{-AAE_{kl}} , \quad (4.5.2)$$

$$\frac{OAC_{ft}(370)}{OAC_{ft}(950)} = \left(\frac{370}{950}\right)^{-AAE_{ft}} , \quad (4.5.3)$$

ahol $OAC(\lambda)$ az adott hullámhosszon mért, $OAC_{kl}(\lambda)$ és $OAC_{ft}(\lambda)$ pedig a közlekedési és a fűtési aeroszol az Aethalométer 370 nm és 950 nm-es hullámhosszain meghatározott optikai abszorpciója, míg az AAE_{kl} és AAE_{ft} a közlekedési és fűtési aeroszol AAE értékei. A közlekedési és a fűtési Ångström együtthatók a priori nem ismertek. Az Aethalometer-modellben az adott mérési helyszínen kibocsátó forrásaira jellemző AAE adatokat kiegészítő, 24 órás mintavételi idejű, részecske szűrőn gyűjtött minták termoanalitikus, vagy termoanalitikus mérési adatokkal korrigált radiokarbon mérésekkel határozzák meg [88,89]. A mérőműszerek bonyolultsága, nehéz kezelhetősége és magas költségigénye miatt sok esetben más mérési helyszíneken mért, vagy önkényesen választott AAE értékeket alkalmaznak, ami jelentősen korlátozza a kapott eredmények megbízhatóságát [89-92]. A forrásspecifikus AAE adatok ismeretében a közlekedési és fűtési aeroszolk optikai abszorpciójának járuléka a mért optikai abszorpcióhoz a 4.5.1-4.5.3 egyenletek segítségével

már egyértelműen meghatározható. Azt az egyszerűsítő feltételezést alkalmazva, hogy a közlekedési aeroszokok döntően BC, míg a fűtési aeroszokok jellemzően OC (az Aethalometer-modellben alkalmazott nomenklatura szerint OM) összetevőket tartalmaznak, és hogy az OM optikai abszorpciója a közeli infravörös hullámhossztartományban elhanyagolható, míg a közeli látható tartományban domináns, a tömegkoncentrációk az OAC_{ft} és OAC_{kl} adatok ismeretében a következőképpen fejezhetők ki:

$$TC = OM + BC = c_1 \cdot OAC_{ft}(950 \text{ nm}) + c_2 \cdot OAC_{kl}(470 \text{ nm}), \quad (4.5.4.)$$

ahol a c_1 és c_2 g/m^2 dimenziójú paraméterek. Az OM adatok meghatározása történhet AMS spektrométerrel, vagy termoanalitikus módszer alkalmazásával, míg a BC adatokat jellemzően az Aethalometer 880 nm-es hullámhosszán mért OAC adatokból irodalmi konverziós faktort alkalmazva határozzák meg [88]. Az Aethalometer modellben a c_1 és a c_2 paramétereket az OM és a BC adatok ismeretében lineáris regresszióval származtatják. Az így meghatározott c_1 és c_2 konstansok felhasználásával a kibocsátó források tömegkoncentrációi már egyértelműen meghatározhatók (4.5.4. egyenlet). A fent említett jelentős mérési bizonytalanságok ellenére az Aethalometer-modellt alacsony költségigénye és könnyű kezelhetősége miatt a gyakorlatban széles körben alkalmazzák a kibocsátó források valós idejű azonosítására [88-92].

Az általam javasolt forrásazonosító eljárásban a forrásspecifikus AAE értékeket a valós időben mért méreteloszlás és abszorpciós adatok felhasználásával határozom meg. Az eljárás alkalmazhatóságát a kibocsátó források azonosítására a Szeged belvárosában ($46,26^\circ \text{ É}, 20,14^\circ \text{ K}$) 2011. január 12-26-ig terjedő kéthetes terepi mérések adatait felhasználva ismertetem. A 4.3.2. alfejezetben már igazoltam, hogy a mérés helyszínén és időszakában a korom aeroszol jellemző kibocsátó forrásai a közlekedés és a fatüzelés. Az eljárás alapját ebben a megközelítésben is a 4.5.1-4.5.3 egyenletek adják. A mérési helyszínre jellemző forrásspecifikus AAE értékek meghatározásához elvégeztem az adott időpontban felvett méreteloszlás spektrumok független módusok lineáris összegzésén alapuló felbontását. A számolás eredményeit a 4.1. alfejezetben már ismertettem. Az 4.2. alfejezetben részletesen bemutatott mérési eredményekkel igazoltam továbbá, hogy a CMD_{20} módusba döntően a közlekedési aeroszokok, míg a CMD_{100} módusba döntően a fűtési korom aeroszokok tartoznak, és hogy a két módusba eső aeroszokok összdarabszám-koncentrációjának aránya ($N_{CMD20nm}/N_{CMD100nm}$) a kibocsátó források relatív intenzitásával arányos mennyiség. Az

adott hullámhosszon mért optikai abszorpció az N_{CMD20} és az N_{CMD100} mennyiségekkel a következőképpen fejezhető ki:

$$OAC(\lambda) = N_{CMD20} \cdot SPOAC_{kl}(\lambda) + N_{CMD100} \cdot SPOAC_{ft}(\lambda), \quad (4.5.5)$$

ahol $SPOAC_{kl}(\lambda)$ és $SPOAC_{ft}(\lambda)$ hipotetikus mennyiségek, a közlekedési és a fűtési aeroszokok egyrészezske optikai abszorpciós együtthatói (Single Particle Optical Absorption Coefficient). A 4.5.5 egyenletet a 4λ-PAS 266 és 1064 nm gerjesztési hullámhosszaira alkalmazva, majd a két egyenletet elosztva egymással a következő összefüggést kapjuk:

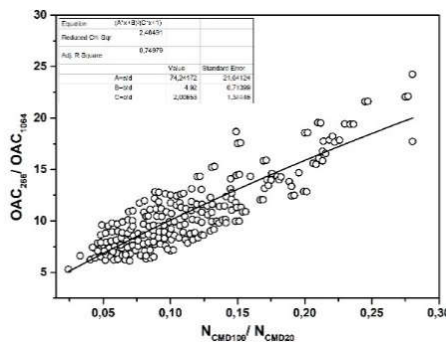
$$\frac{OAC(266 \text{ nm})}{OAC(1064 \text{ nm})} = \frac{SPOAC_{kl}(266 \text{ nm}) + \frac{N_{CMD100 \text{ nm}}}{N_{CMD20 \text{ nm}}} \cdot SPOAC_{ft}(266 \text{ nm})}{SPOAC_{kl}(1064 \text{ nm}) + \frac{N_{CMD100 \text{ nm}}}{N_{CMD20 \text{ nm}}} \cdot SPOAC_{ft}(1064 \text{ nm})}. \quad (4.5.6)$$

Ábrázolva az $OAC(266\text{nm})/OAC(1064\text{nm})$ mennyiséget az $N_{CMD100\text{nm}}/N_{CMD20\text{nm}}$ mennyiség függvényében és az illesztést a 4.5.6. egyenlet formájában megadva, az illesztett asszimptotikus görbe szélsőértékei a forrásspecifikus AAE értékeket a következő összefüggéseken keresztül adják meg:

$$\lim_{\frac{N_{CMD100\text{nm}}}{N_{CMD20\text{nm}}} \rightarrow 0} \frac{OAC(266\text{nm})}{OAC(1064\text{nm})} = \frac{SPOAC_{kl}(266\text{nm})}{SPOAC_{kl}(1064\text{nm})} = \left(\frac{266}{1064}\right)^{-AAE_{kl}}, \quad (4.5.7)$$

$$\lim_{\frac{N_{CMD100\text{nm}}}{N_{CMD20\text{nm}}} \rightarrow \infty} \frac{OAC(266\text{nm})}{OAC(1064\text{nm})} = \frac{SPOAC_{ft}(266\text{nm})}{SPOAC_{ft}(1064\text{nm})} = \left(\frac{266}{1064}\right)^{-AAE_{ft}}. \quad (4.5.8)$$

Az $OAC(266\text{nm})/OAC(1064\text{nm})$ mennyiséget az $N_{CMD100\text{nm}}/N_{CMD20\text{nm}}$ függvényében a 4.5.1. ábrán ábrázoltam. A fekete folytonos vonal a mérési pontokra illesztett görbét mutatja. A



4.5.1. ábra: Az $N_{CMD100\text{nm}}/N_{CMD20\text{nm}}$ mennyiség az $OAC(266\text{nm})/OAC(1064\text{nm})$ mennyiség függvényében fordítva és az illesztett görbe.

4.5.1. ábra adataira illesztett görbe szélsőértékeiből a közlekedési korom aeroszol AAE értékére $AAE_{kl} = 1,17 \pm 0,18$, míg a fűtési korom aeroszol AAE értékére $AAE_{ft} = 2,6 \pm 0,14$ értékeket kaptam. Ezek az adatok az irodalomban fellelhető közlekedési és biomassza aeroszokok AAE értékeivel jó egyezést mutatnak [37,43,47,50,54]. A kibocsátó források

optikai abszorpcióját (OAC_{kl} , és OAC_{ft}) a forrásspecifikus AAE értékek ismeretében a 4.5.1-4.5.3 egyenletek felhasználásával határoztam meg. Az OAC_{kl} és az OAC_{ft} adatok ismeretében a kibocsátó források tömegkoncentrációja a következő összefüggések felhasználásával adható meg:

$$TC_{kl} = \sigma_{kl}(\lambda)^{-1} \cdot OAC_{kl}(\lambda), \quad (4.5.9)$$

$$TC_{ft} = \sigma_{ft}(\lambda)^{-1} \cdot OAC_{ft}(\lambda), \quad (4.5.10)$$

ahol σ_{kl} és σ_{ft} a közlekedési és a fűtési aeroszolok fajlagos optikai abszorpciós koefficiensei. A σ_{kl} és a σ_{ft} értékeket a következő, a gyakorlatban is széles körben alkalmazott egyszerűsítő feltételezéseket alkalmazva határoztam meg:

- Városi, télies körülmények között, ahol az egyedi fűtés a domináns, a légköri korom aeroszolok PM_1 frakcióját döntően a közlekedési és a fűtési aeroszolok alkotják [46,48,53]
- A közlekedési korom aeroszolokban az EC, míg a fűtési korom aeroszolokban döntően az OM összetevők dominálnak [4,46,48].
- A CMD_{20} módusban a közlekedési, míg a CMD_{100} módusban a fűtési aeroszolok dominálnak [46,57].

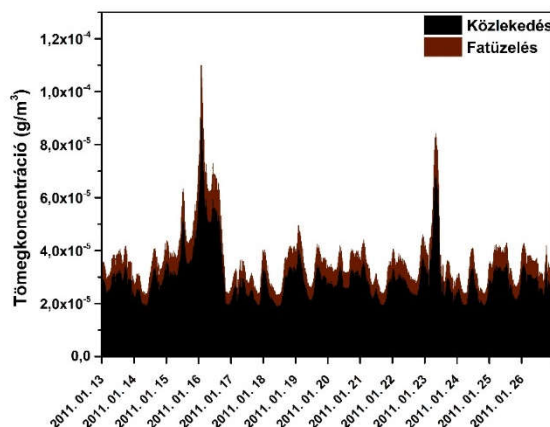
A mérés helyszínén és időszakában végzett, a 4.1. és a 4.2. alfejezetekben ismertetett mérési eredmények a fenti egyszerűsítő feltételezések alkalmazhatóságát szintén igazolják. A TC ekkor a kibocsátó források abszorpciós tulajdonságaival a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$TC = EC + OC = \sigma_{kl}(\lambda)^{-1} \cdot OAC_{kl}(\lambda) + \sigma_{ft}(\lambda)^{-1} \cdot OAC_{ft}(\lambda), \quad (4.5.11)$$

$$TC = EC + OC = \sigma_{kl}(\lambda)^{-1} \cdot OAC_{kl}(\lambda) + \sigma_{ft}(\lambda)^{-1} \cdot OAC_{ft}(\lambda). \quad (4.5.12)$$

A fenti egyszerűsítő feltételek felhasználásával a TC , EC , OC mennyiségek az adott méretű részecskék darabszám-koncentráció adataiból, gömbi közelítést és irodalmi sűrűségértéket használva ($\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$) meghatározhatók. A tömegkoncentráció adatok ismeretében a 4 λ -PAS mérőműszer 266 nm és 1064 nm-es hullámhosszain a közlekedési és a fűtési aeroszolok fajlagos abszorpciós együtthatójára a következő értékeket kaptam: $\sigma_{kl}(266 \text{ nm}) = 7,3 \pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$, $\sigma_{kl}(1064 \text{ nm}) = 1,7 \pm 0,23 \text{ m}^2/\text{g}$, $\sigma_{ft}(266 \text{ nm}) = 3,4 \pm 0,18 \text{ m}^2/\text{g}$, és $\sigma_{ft}(1064 \text{ nm}) = 0,31 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Az így meghatározott fajlagos abszorpciós koefficiensek az irodalmi adatokkal jó egyezést mutatnak [5,88]. A közlekedési és a fűtési korom aeroszolok az általam

bevezetett spektrális alapú forrásazonosító modell alkalmazásával meghatározott tömegkoncentrációját a mérési kampány teljes időszakára a 4.5.2. ábra mutatja.



4.5.2. ábra: Szegeden 2011. január 12-26. időszakban végzett mérési adatokból számolt közlekedési és fűtési eredetű aeroszolok tömegkoncentrációja.

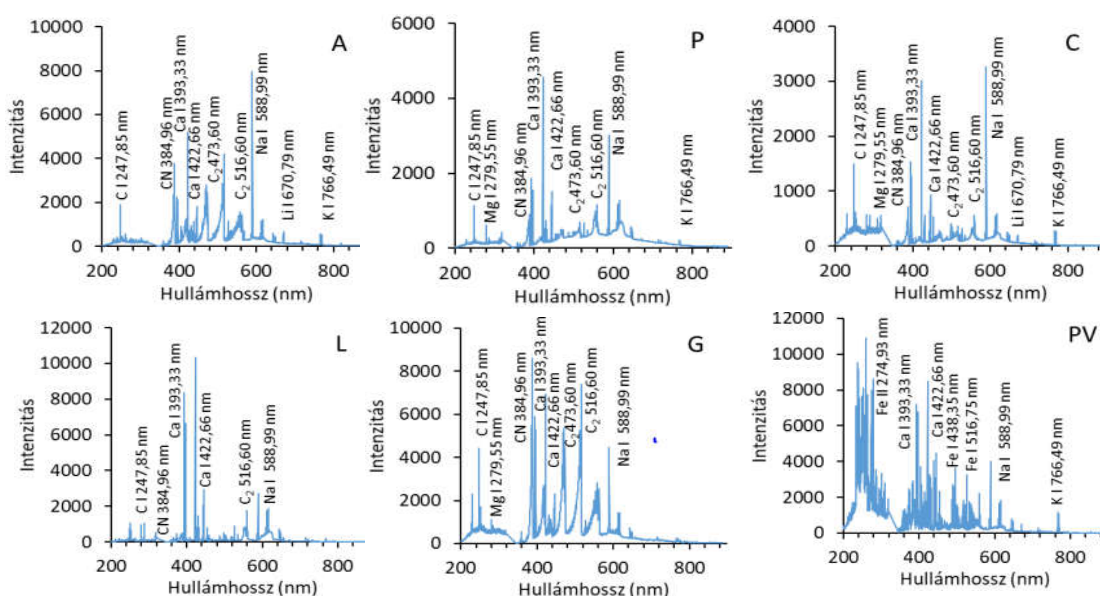
Az ábráról megállapítható, hogy a mérés helyszínén és időszakában a fűtési aeroszolok domináltak. A fűtési aeroszolok a TC ($TC_{kl} + TC_{ft}$) össztömeg-koncentráció közel 75%-át adták. A mért eredményeket az ATIKÖFE közeli mérőállomásán mért $PM_{2.5}$ teljes aeroszol tömegkoncentráció adatokkal összevetve megállapítottam, hogy a TC aeroszolok tömegkoncentrációja a $PM_{2.5}$ tömeg-koncentráció közel felét adta a mérési időszakban. Ezek az eredmények jó egyezést mutatnak a különböző helyszíneken és mérési módszerekkel, és az Aethalometer-modell által meghatározott mérési adatokkal is [88,92].

Elsőként vezetem be a légköri aeroszolok abszorpciós és méreteloszlás spektrumának párhuzamos mérésén alapuló valósidejű forrásazonosító módszert, amely alkalmas városi környezetben – ahol a közlekedés és a fűtés a domináns kibocsátó forrás – a két forrásból származó aeroszolok tömegkoncentrációjának szelektív meghatározására. Az általam bevezetett módszer az Aethalometer-moddelllel ellentétben a bemeneti paraméterek meghatározására (AAE_{kl} , AAE_{ft}) nem igényel magas költségigényű, bonyolult, off-line, 24 órás időfelbontású, kiegészítő méréseket. A forrásspecifikus AAE értékeket a két hullámhosszon mért optikai abszorpció és a párhuzamosan mért méreteloszlás adatok közötti, általam ismertetett összefüggés alapján határozza meg. A módszer további előnye, hogy a kibocsátó források tömegkoncentrációjának meghatározásához szükséges fajlagos abszorpciós koefficiensek kiszámítása is a méreteloszlás adatok felhasználásával és nem egyéb kiegészítő mérések alkalmazásával történik. Végül, a légköri aeroszol abszorpciójának és méreteloszlásának a mérése a legtöbb mérőállomáson rutinszerűen történik, így az általam bevezetett forrásazonosító módszer könnyen adoptálható a gyakorlatban.

4.6. Háztartási kőszén tüzelőanyagok és korom aeroszolok diszkriminatív analízise lézer-indukált plazma spektroszkópiával

A LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) spektrumokat rutinszerűen alkalmazzák különböző minták azonosítására. Az ásványi szenek vizsgálatára irányuló LIBS tanulmányok elsősorban a széntartalom, a fűtőérték, az illékonyanyag és a hamutartalom mennyiségi meghatározására fókuszálnak [94-97]. Ebben a fejezetben a háztartási szén tüzelőanyagok és a belőlük a 4.3. alfejezetben részletesen ismertetett lézeres gerjesztéssel előállított korom aeroszolok LIBS spektrumai alapján történő megkülönböztetéseire irányuló mérési eredményeimet ismertetem.

A plazma állapot létrehozásához a tömbi szénmintán és a belőlük generált korom aeroszolokon egy hordozható LIBScan 25+ (AppliedPhotonics, UK) mérőműszert alkalmaztam. A LIBS spektrumokat a gerjesztő lézerrel szinkronizált működésű, két csatornás, külső száloptikás spektrométerrel a 198-318 nm hullámhossztartományban 0,09 nm-es felbontással és a 344-888 nm hullámhossztartományban 0,4 nm-es felbontással, 2 ms-os integrálási és 1 μ s-os késleltetési idővel vettem fel (AvaSpec-2048FT, Avantes, NL). A mérések során öt különböző érettségi fokú, a kereskedelmi forgalomban kapható háztartási szén (lignit (L), pécs-vasasi barnaszén (PV), lengyel barnaszén (L), antracit (A), cseh barnaszén (C)) mintát vizsgáltam. A referencia mintaként nagy tisztaságú (99,95%) monolitikus grafit (Goodfellow, UK, (G)) tömböt használtam. A LIBS spektrumokat a minta felületének 25 különböző pontján egy-egy lézerimpulzussal állítottam elő. A különböző



4.6.1. ábra: Kőszén minták átlag LIBS spektrumai [97].

mintákon felvett LIBS spektrumok átlagát a 4.6.1. ábra mutatja. A spektrumvonalakat a NIST adatbázis (NIST Atomic Spectra Database) alapján azonosítottam. A látható hullámhossztartományban felvett spektrumokban számos karakterisztikus vonalat és sávot találtam: C₂ Swan és CN sávok, Ca, Na, K, Li, Mg, Fe, Ti és Al vonalak. A tömbi szénminták LIBS spektrumain keresztül történő megkülönböztethetőségének kvantitatív vizsgálatára a lineáris korreláció (linear correlation, LC), az eltérésnégyzetösszeg (sum of squared deviation, SSD) és az átfedési integrál (overlapping integral, OI) hasonlósági tényezőit alkalmaztam. Ezeket a mennyiségeket 0-1 közé normáltam. Ebben a normálásban a 0 a spektrumok teljes különbözőségét, míg az 1 a spektrumok teljes azonoságát jelenti. A lineáris korreláció hasonlósági tényezője két adatsor (A és B) esetén a következő egyenlet szerint határozható meg:

$$Q_{LC} = \left| \frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A}) \cdot (B_i - \bar{B})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (B_i - \bar{B})^2}} \right|. \quad (4.6.1)$$

Az eltérés négyzetösszeg hasonlósági tényezőjét a két egymásból kivont spektrum négyzetösszegeként definiáljuk:

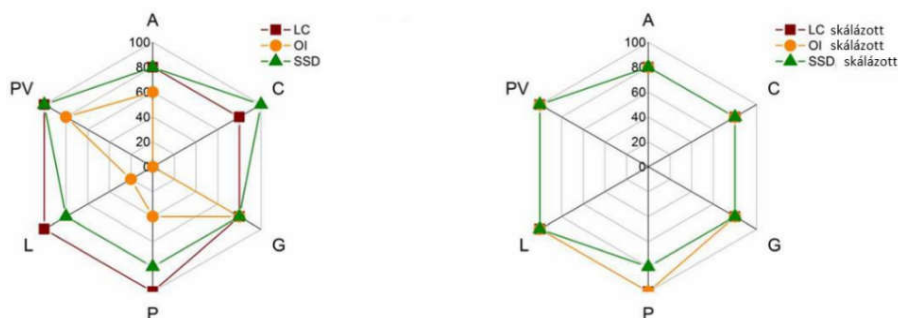
$$Q_{SSD} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (A_i - B_i)^2}{\{\sum_{i=1}^n A_i^2 > \sum_{i=1}^n B_i^2; \sum_{i=1}^n A_i^2; \sum_{i=1}^n B_i^2\}}. \quad (4.6.2.)$$

Az átfedési integrál hasonlósági tényezője a spektrum vonalak, sávok átfedését jellemző mennyiség, a következő módon határozható meg:

$$Q_{OI} = \frac{\sum_{i=1}^n \{A_i \geq B_i; B_i \cdot (L_{i+1} - L_i); A_i \cdot (L_{i+1} - L_i)\}}{\sum_{i=1}^n A_i \cdot (L_{i+1} - L_i)}. \quad (4.6.3.)$$

A többváltozós kemometria kiértékeléséhez az Origin Pro 8.6 (OriginLab, USA) program LDA modulját használtam. Elsőként megvizsgáltam a hasonlósági tényezők alkalmazhatóságát a kőszén spektrumok adott referencia mintától való megkülönböztethetőségére. Ehhez kiszámoltam az összes 150 (mintánként 25 db) spektrum és az összes átlagspektrum (6 db) közötti hasonlósági tényezőket (2700 db). Majd az egyedi spektrumokra kapott hasonlósági tényezőből meghatároztam a minták (A és B) átlagos hasonlóságát ($\bar{Q}_{A-B_i}$) és a hasonlósági tényezők szórását ($SD(\bar{Q}_{A-B_i})$). A két mintát akkor tekintettem megkülönböztetettnek, ha $(\bar{Q}_{A-A_i} - SD(\bar{Q}_{A-A_i})) \geq (\bar{Q}_{A-B_i} + SD(\bar{Q}_{A-B_i}))$ [97]. Az adott (referencia) minta többi mintától való megkülönböztethetőségének megállapítására minden minta esetén azt vizsgáltam, hogy a többi minta mekkora hányada tesz eleget a

megkülönböztethetőségi feltételnek. Ha ez az érték 100%, akkor minden minta megkülönböztethető a referencia mintától. A kiértékelést a nyers és a gerjesztésekor fellépő emisszió fényintenzitására normált spektrumokra is elvégeztem. Utóbbi esetben a gerjesztésben fellépő bizonytalanságok hatása a spektrumra, pl. az alapvonal eltolódás kizárható. A számolás eredményeinek grafikus reprezentációját a 4.6.2. ábra mutatja.



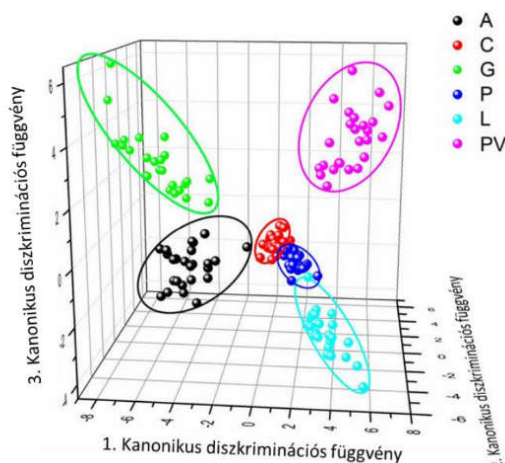
4.6.2. ábra: A különböző kőszén minták megkülönböztethetősége a nyers és a normált spektrumok lineáris korrelációja, eltérésnégyzete és átfedési integrálja alapján [97].

A 4.6.2. ábráról leolvasható, hogy a nyers adatokra a legrosszabb eredményt az OI, míg a legjobb eredményt az LC adta. Az LC hatásfoka az adott (referencia) minta többi mintától való megkülönböztetésére nem változott a normálás hatására, ami egyszerűen azzal magyarázható, hogy az LC nem érzékeny az alapvonal eltolódásra. Összességében megállapítható, hogy megfelelő adatkezeléssel (intenzitás normálás) mindhárom módszer alkalmas a kiválasztott mintától eltérő szén $\geq 80\%$ -os bizonyosságú megkülönböztetésére. A hasonlósági tényezők azonban csak a referencia mintától való eltérés megállapítására alkalmazhatók, az egyes szénminták LIBS spektrumon keresztüli azonosíthatóságára nem. A vizsgált szénminták LIBS spektrum szerinti osztályozására lineáris diszkriminációs analízist (Linear Discrimination Analysis (LDA)) használtam [99]. Az LDA az n db m dimenziós térben elhelyezett mintát a csoportosítási információ alapján k csoportba sorolja. Az algoritmus azokat az m dimenziós felületeket keresi, amelyek mentén a k csoportba sorolható adatpontok a legnagyobb mértékben különíthetők el egymástól [97]. Az így meghatározott kanonikus diszkriminációs függvények az eredeti változók lineáris kombinációjaként állíthatók elő [97]. Az LDA alkalmazásához olyan számottevő intenzitású atom és ion vonalakat kerestem, amelyek intenzitása a különböző mintákban jelentősen eltért. A kiválasztott 18 hullámhosszon mért intenzitásadatokat és az adott vonallal azonosított elemeket (asszignáció) a 4.6.1. táblázatban foglaltam össze. Az LDA adatelemzés eredménye megmutatta, hogy már az első három kanonikus változó is a variancia $89,54\%$ -át adja, azaz az általuk kifeszített térben az egyes minták a LIBS spektrumuk alapján nagy

Hullámhossz (nm)	Asszignáció	Hullámhossz (nm)	Asszignáció
388,1	CN	484,0	Fe/Ti
403,2	Fe/Ti	487,8	Fe/Ti/Ca
433,6	Ca	568,8	Si/Na
424,9	Ti	670,8	Li
426,0	Ti	766,6	K
455,1	Ti	769,8	K
460,8	Fe	718,2	N
469,6	C ₂	819,4	Na
475,7	Ti	854,2	Ca

4.6.1. táblázat: A többváltozós lineáris diszkrimináció analízisre kiválasztott spektrumvonalak és asszignációik [97].

hatásfokkal különböztethetők meg egymástól (4.6.3. ábra). A kanonikus változók számát ötre növelve, a variancia közel 100%-ban leírhatóvá vált. Az LDA keresztvalidációja során az első 5 kanonikus változóra számolt osztályozási táblázatot a 4.6.2. táblázat mutatja.



4.6.3. ábra: A vizsgált tömbi szénminták LDA algoritmussal meghatározott eredménye az első három kanonikus változó által kifeszített térben [97].

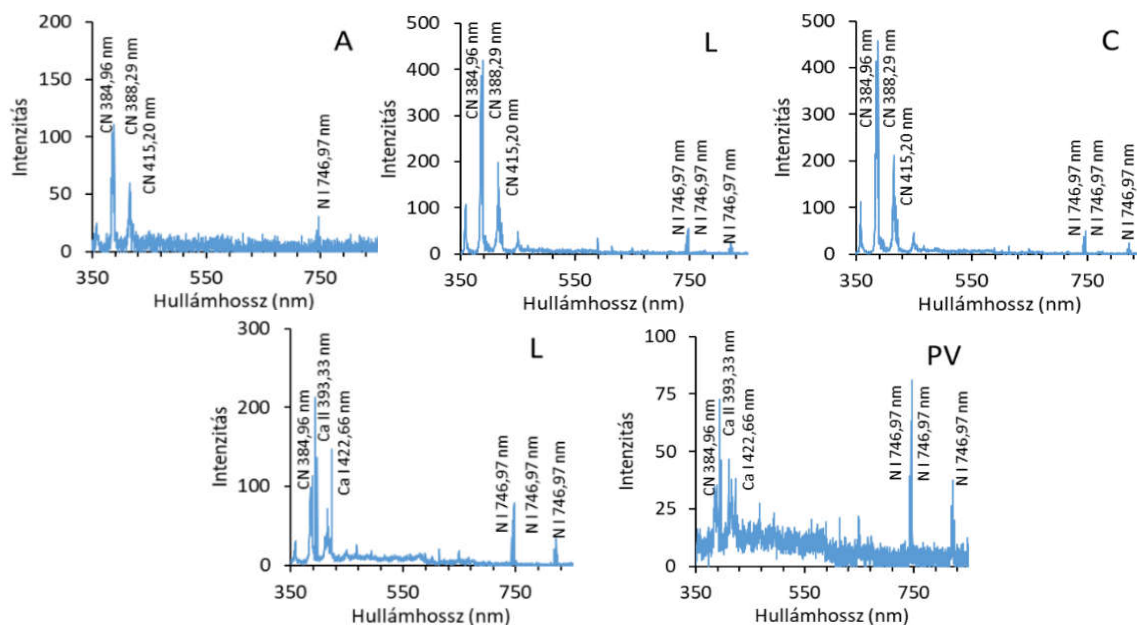
LDA		Ismert csoport					
		A	C	G	P	L	PV
Előjelzett csoport	A	92	0	0	0	0	0
	C	4	96	0	4	4	0
	G	4	0	96	0	0	0
	P	0	4	4	96	0	0
	L	0	0	0	0	92	0
	PV	0	0	0	0	4	100

4.6.2. táblázat: Tömbi szén aeroszolok lineáris diszkriminációs analízisének keresztvalidációs osztályozási táblázata [97].

A táblázat oszlopai a minták ismert csoportjait, a sorai pedig az LDA algoritmus által előjelzett csoportokat jelölik. A táblázat adatai azt fejezik ki, hogy az egyes ismert csoportok elemei közül az LDA milyen arányban sorolt a különböző előjelzett csoportokba [97]. A kanonikus változók számát ötre növelve, a variancia közel 100%-ban leírhatóvá vált. Az LDA keresztvalidációja során az első 5 kanonikus változóra számolt osztályozási táblázatban a diagonálistól eltérő elemek számai a helytelenül sorolt események százalékos

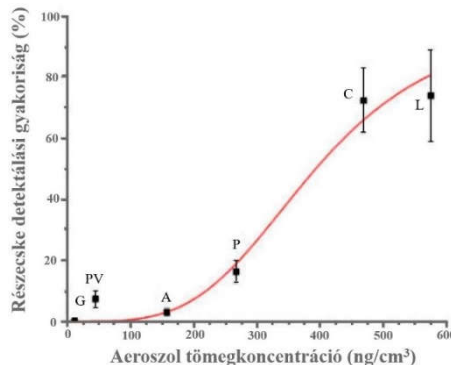
gyakoriságát mutatják. Az LDA-ra végzett keresztvalidáció eredménye igazolta, hogy a szénminták $\geq 90\%$ -os biztonsággal különböztethetők meg egymástól (4.6.2. táblázat).

A LIBS spektrumok alkalmazhatóságát korom aeroszolkok megkülönböztetésének vizsgálatához a kőszén minták lézeres ablációjával állítottam elő részecskéket az 4.1. alfejezetben részletesen ismertetett mérési elrendezésben (4.1.4. ábra). A lézer generált részecskehalmozatot a LIBS mérőkamrájába vezettem. Minden mintáról 4 másodperces késleltetési idővel és 500 impulzussal előállított egyedi LIBS spektrumot vettem fel. Az adatelemzéshez ezek átlagát használtam. A mérések atmoszférikus nyomáson és hőmérsékleten történtek. A korom aeroszolon felvett LIBS spektrumok a tömbi mintáéhoz képest kisebb intenzitásúak és kevésbé informatívak (kevesebb vonalat tartalmaztak) voltak. Mivel a spektrométer UV tartományában a spektrumok kevés használható információt hordoztak, a mérések kiértékelését így csak a látható hullámhossztartományban felvett spektrumokon végeztem el (4.6.4. ábra). Mivel nem minden a részecskehalmozatba fókuszált impulzus hozott létre mikroplazmát, egy spektrumot akkor tekintettem a részecskétől származónak, ha a CN biner molekulához köthető emissziós sáv alatti terület meghaladta a vakminta azonos sávjában felvett terület átlagának és háromszoros szórásának összegét [97]. A grafit aeroszolon kívül minden mintában sikerült megfelelő jel/zaj viszonytal rendelkező spektrumokat rögzíteni. A grafit aeroszol LIBS spektrumát így a 4.6.4. ábrán nem tüntettem fel. A részecske detektálási gyakoriságot a mért méreteloszlás adatokból, gömbi közelítést



4.6.4. ábra: Különböző szén aeroszolkok átlagolt LIBS spektrumai [97].

és $\rho_{\text{szén}} = 2,3 \text{ g/cm}^3$ sűrűségértéket alkalmazva határoztam meg (4.6.5. ábra). A mikroplazma térfogatát Carranza és Hann által közölt adatok alapján $6,54 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ -nek becsültem [98]. A legkisebb detektálható részecske tömegkoncentrációja $\sim 500 \text{ pg/mm}^3$ -nek adódott, azaz a

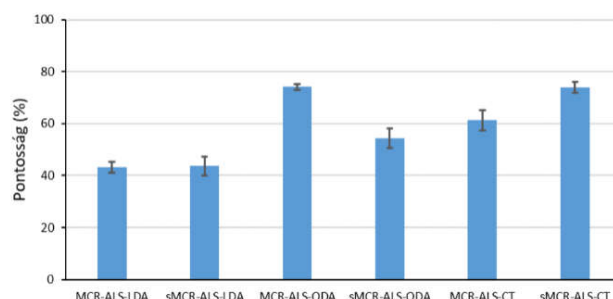


4.6.5. ábra: A részecske detektálási gyakorisága az aeroszol tömegkoncentráció függvényében [97].

legkisebb individuálisan detektálható részecske átmérő $2,3 \mu\text{m}$. Az adott beállítás mellett mért méreteloszlás spektrumokat és az illesztés karakterisztikus jellemzőit az 4.4. alfejezetben már ismertettem (4.4.1. ábra és 4.4.2. táblázat). A méreteloszlás mérések során a Pécs-vasasi barnaszén nem állt rendelkezésre, de a mért adatokból feltételezhető, hogy a PV méreteloszlás spektruma nem különbözik jelentősen a többi korom aeroszol méreteloszlás spektrumától. Mivel a generált részecske halmaz jellemzően $< 1 \mu\text{m}$ átmérőjű részecskékből áll, az észleléshez szükséges anyagmennyiséget a becsült plazma térfogatban eső nagyszámú részecske összessége szolgáltatta. A spektrumok megkülönböztetésére elsőként itt is a hasonlósági függvényeket használtam. Mivel a spektrumokban jelentős számú olyan hullámhossztartomány van, amelyik nem tartalmaz vonalat, a különbözőségeik hangsúlyozására csak a 344-366, 376-430, 460-488, 599-652, 730-757, 807-832 és 856-884 nm hullámhossztartományokat használtam. A hasonlósági függvények alkalmazása azonban nem vezetett kielégítő eredményre, így második lépésben a spektrumok megkülönböztetőségére három mintázatfelismerő algoritmust: LDA, négyzetes diszkriminációs analízis (quadratic discriminant analysis (QDA)), és klasszifikációs fa (Classification Tree (CT)) használtam. Az alkalmazott mintázatfelismerő algoritmusok leírása számos korábbi tanulmányban megtalálható [97,99-102], itt csak az alkalmazásuk eredményeit mutatom be. A szükséges spektrum redukciót a többváltozós görbelfelbontás alternáló legkisebb négyzetek módszerével (multivariate curve resolution least squares (MCL-ARS)) végeztem. A módszer alapja a következő összefüggéssel írható le:

$$X = T \cdot P^T + E, \quad (4.6.4)$$

ahol X a vizsgált minta spektrumait tartalmazó adatmátrix, T az ún. koncentráció mátrix, P az egyedi komponenseket tartalmazza, míg E a hibamátrix. Az MCL-ARS a spektrumok dimenziócsökkentését (adatredukció) az E hibamátrix négyzetösszegének minimalizálásával valósítja meg. A számításokat és az osztályozást először 40 véletlenszerűen kiválasztott részecske spektrumára végeztem el, majd mind a kiválasztást, mind pedig az osztályozást tizenötször megismételtem. A nyers és intenzitás normált spektrumokon végzett osztályozás átlagos pontosságát és az ismételt futtatások szórását a 4.6.6. ábra mutatja. A 4.6.6. ábráról



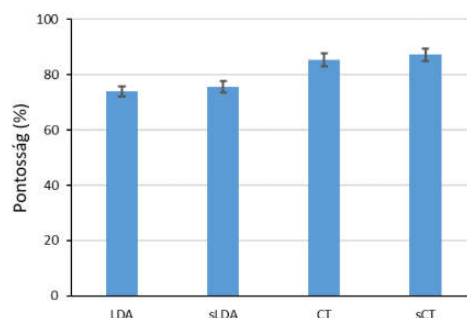
4.6.6. ábra: Az osztályozás pontossága és szórása az MCL-ALS módszerrel csökkentett adathalmazon. Az „s” előtag a spektrum skálázást jelöli [97].

leolvasható, hogy a legjobb eredményt a nyers spektrumon alkalmazott MCR-ALS-QDA (74,2%) és a skálázott spektrumon alkalmazott sMCR-ALS-CT (74%) algoritmusok, míg a legrosszabb eredményt az LDA (~45%) algoritmus adta. A skálázás alkalmazása a CT esetén javított, a QDA esetén rontott, míg az LDA esetén lényegében nem változtatott az osztályozás átlagos pontosságán. A sMCR-ALS-CT keresztvalidációs táblázatából jól látható, hogy a helytelen azonosítások jelentős része a lengyel és a cseh barnaszénből generált korom aeroszolokhoz köthető, azaz e két minta spektrumai mutatják a legnagyobb hasonlóságot és így a legkevésbé különböztethetők meg egymástól (4.6.3. táblázat).

sMCR-ALS-CT		Ismert csoport				
		A	C	P	L	PV
Előjelzett csoport	A	91,0±6,5	6,7±4,5	7,3±6,2	7,0±6,2	9,5±5,4
	C	0,5±1,9	64,2±9,2	25,8±6,5	2,0±3,4	0,8±2,2
	P	1,5±3,1	20,7±5,8	57,3±10,3	3,0±2,9	0,3±0,9
	L	2,5±3,7	4,2±3,9	2,3±2,6	75,3±10,7	6,3±6,1
	PV	4,5±6,2	4,3±3,5	7,2±4,7	12,7±5,5	83,0±8,8

4.6.3. táblázat: Az intenzitás normált, dimenziócsökkentett klasszifikációs fa (sMCR-ALS-CT) besorolási táblázata. A ± jel mögött megadott értékek az ismételt osztályozás szórását jelentik [97].

Következő lépésben az LDA és a CT algoritmusokra megvizsgáltam, hogy a teljes spektrum alkalmazása (a dimenziócsökkentő MCR-ALS algoritmus elhagyása a számolásból) javítja-e az osztályozás pontosságát (4.6.7. ábra). A változók számára előírt



4.6.7. ábra: Az intenzitás normált, dimenziócsökkentett klasszifikációs fa (sMCR-ALS-CT) besorolási táblázata. A $\pm$ jel mögött megadott értékek az ismételt osztályozás szórását jelentik [97].

korlátok a QDA algoritmus teljes adathalmazra történő futtatását nem tette lehetővé. A 4.6.6. és a 4.6.7. ábrák összehasonlításából jól látható, hogy mind az LDA, mind pedig a CT algoritmusok átlagos osztályozási pontossága jelentősen javult a dimenziócsökkentett esethez képest. Az sLDA esetén 75%-os, az sCT esetén pedig 87%-os átlagos besorolási pontosságot értem el. A spektrumok skálázása csak kis mértékben javította az osztályozás pontosságát, míg az ismételt futtatások szórásai minden esetben 2% körüli értéknek adódtak. A legjobb átlagos osztályozást biztosító sCT algoritmus keresztvalidációs táblázatának adataiból jól látható, hogy a kőszénhez hasonlóan a korom aeroszolkok esetén is a cseh és lengyel barnaszénből ablált részecskék LIBS spektrumai mutatják a legnagyobb hasonlóságot, és így a legkevésbé különböztethetőek meg egymástól (4.6.4. táblázat).

sCT		Ismert csoport				
		A	C	P	L	PV
Előjelzett csoport	A	98 $\pm$ 3,4	5,8 $\pm$ 3,9	9,7 $\pm$ 3,0	4,0 $\pm$ 3,1	4,7 $\pm$ 0,9
	C	2,0 $\pm$ 3,4	83,5 $\pm$ 7,5	14,8 $\pm$ 9,4	3,8 $\pm$ 3,5	0,3 $\pm$ 1,3
	P	0,0 $\pm$ 0,0	8,5 $\pm$ 6,3	72,7 $\pm$ 9,9	0,5 $\pm$ 1,4	0,0 $\pm$ 0,0
	L	0,0 $\pm$ 0,0	1,0 $\pm$ 1,6	1,8 $\pm$ 2,0	89,0 $\pm$ 4,4	2,3 $\pm$ 0,6
	PV	0,0 $\pm$ 0,0	1,2 $\pm$ 1,3	1,0 $\pm$ 1,3	2,7 $\pm$ 2,9	92,7 $\pm$ 1,1

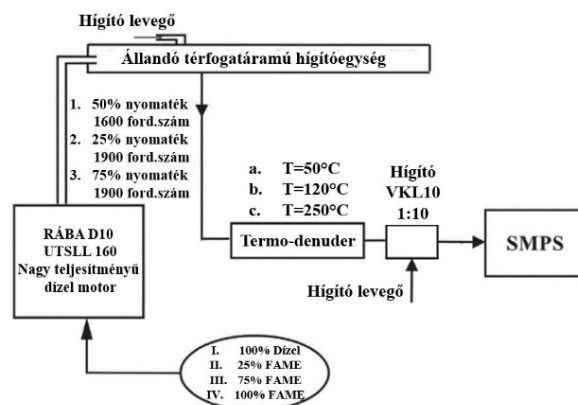
4.6.4. táblázat: Az intenzitás normált teljes LIBS spektrumokon futtatott CT algoritmus keresztvalidációs táblázata. A $\pm$ jelölések mögött megadott értékek az ismételt futtatások szórását jelölik [97].

Elsőként alkalmaztam lézer indukált plazma spektroszkópiát háztartási szenek és az égetésükkor keletkező korom aeroszolkok LIBS spektrumain keresztüli megkülönböztethetőségének vizsgálatára. A mérési eredményekkel igazoltam a LIBS diszkriminációs potenciálját kőszén és a korom aeroszolkokra. Demonstráltam, hogy megfelelő adatelőkészítéssel a háztartási szenek minőségi változása (adott mintától való eltérése) a hasonlósági függvények (LC, OI, QAD) alkalmazásával nagyobb, mint 80%-os átlagos biztonsággal jelezhető előre. Igazoltam továbbá, hogy az LDA algoritmus alkalmazásával az egyes tömbi szénminták osztályozásának átlagos pontossága meghaladja

a 90%-ot. Végül demonstráltam, hogy az ablált korom aeroszol típusok közel 90%-os átlagos biztonsággal különböztethetőek meg egymástól az intenzitás skálázott CT algoritmus alkalmazásával.

4.7. Dízel korom aeroszol méreteloszlásának és abszorpciós spektrumának vizsgálata

A belső égésű motor, dízel és biodízel üzemanyagokkal történő járatásakor keletkező korom részecskék vizsgálatát a Közlekedéstudományi és Logisztikai Intézet (KTI) laboratóriumában a 4.7.1. ábra szerinti mérési elrendezésben végeztem.



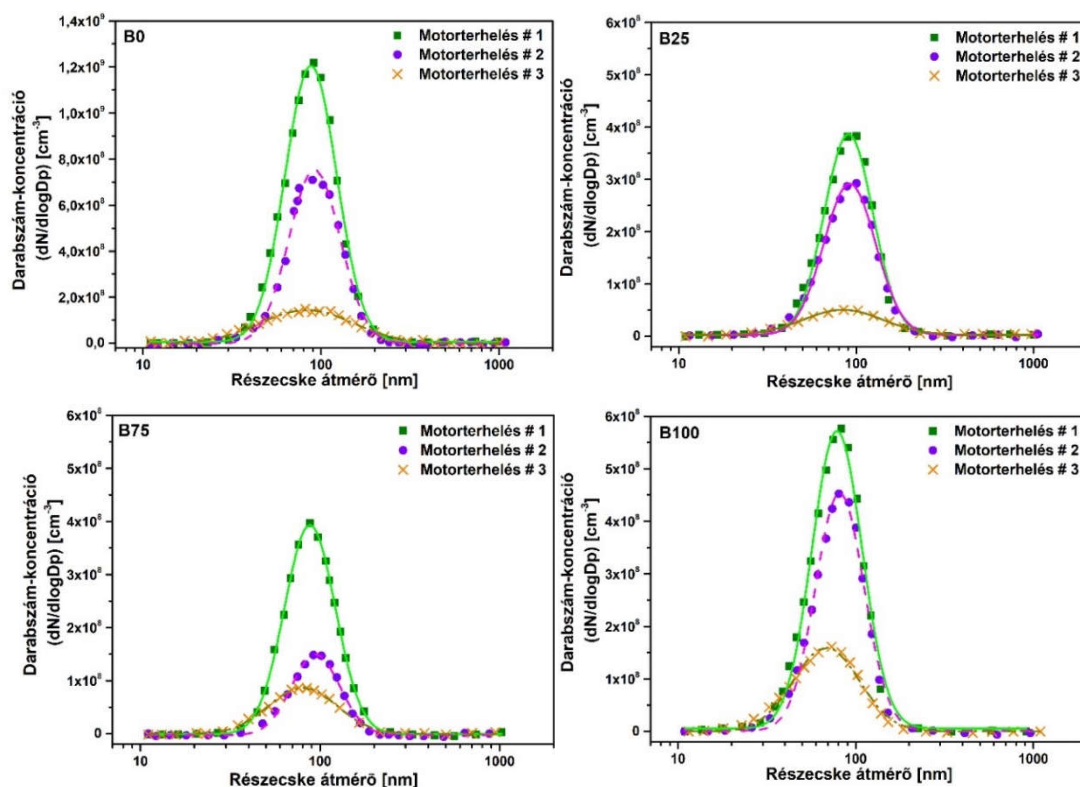
4.7.1. ábra: Mérési elrendezés dízel korom kibocsátás vizsgálatára.

A mérési elrendezésben a korom részecskéket nagy teljesítményű dízel motor (RÁBA D10 UTSL 160) eltérő összetételű dízel és biodízel üzemanyagok használatával, különböző motorterheléseken járatva állítottam elő. A mérések tisztán petróleum alapú (bioüzemanyagot nem tartalmazó) dízel (B0) és zsírsav-metil észter (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) biodízel üzemanyag (B100) és ezek különböző arányú keverékei (B25 és B75) alkalmazásával három eltérő motorterhelésen és három utókezelési hőmérsékleten történtek (4.7.1. táblázat), melyek közül 50 °C a referencia hőmérséklet.

Üzemanyag típus			
B0	B25	B75	B100
100% Dízel	25 % FAME	75%FAME	100 % FAME
Motorterhelés		Termo-denuder hőmérséklet	
1.	50% nyomaték 1600 fordulatszám	T1	50°C
2.	25% nyomaték 1900 fordulatszám	T2	120°C
3.	75% nyomaték 1900 fordulatszám	T3	250°C

4.7.1. táblázat: A mérések során alkalmazott üzemanyagtípusok, motorterhelések és utókezelési hőmérsékletek.

A korom részecskéket is tartalmazó kipufogógázt elsőként egy szabványos, állandó térfogatáramú hígítóegységen (Full Flow Constant Volume Sampling, (FF-CVD)) vezettük keresztül (UN ECE Vehicle Regulation no. 49 (Revision 2)). Az FF-CVD egységből kilépő aeroszol keveredési állapotának termális stabilitás szerinti vizsgálatát az általam tervezett és a mérési elrendezésbe épített ún. termo-denuder (TD) biztosította. A TD első moduljában a kipufogógázt adott hőmérsékletre fűtjük, ahol a részecskék alacsony termális stabilitású, illékony komponensei elpárolognak (ez az ún. részecske-gáz átmenet). A második modulban a gázfázisú összetevőket aktívszén közegben megkötjük. A TD kimenetén, vagyis a második modul után így az adott hőmérséklethez tartozó részecske állapot jelenik meg. A TD alkalmazása lehetővé teszi, hogy az adott hőmérséklethez tartozó részecske állapotot dinamikus egyensúlyi körülmények között vizsgáljuk. Az így előkezelt korom részecskéket egy ún. ejektoros, a részecskehalmoz eredeti méreteloszlását megtartó hígítóegységben (VKL10, Palas GmbH, Germany) 1:10 arányban tovább hígítottuk. A dízel korom aeroszol darabszám-koncentrációját és méreteloszlását SMPS (Grimm Vienna Type L-DMA + Grimm CPC 5.403) mérőműszerrel mértem. A referencia hőmérsékleten különböző összetételű üzemanyagok és eltérő motorterheléseken mért méreteloszlás spektrumokat a 4.7.2. ábra mutatja. A méreteloszlás spektrumok minden motorterhelés és üzemanyag típus



4.7.2. ábra: A referencia hőmérsékleten ($T = 50^\circ C$), különböző üzemanyag keverékek és motorterhelések esetén mért méreteloszlás spektrumok.

esetén log-normális eloszlásúak. A mérési pontokra illesztett görbék karakterisztikus jellemzőit (*CMD*, *GSD*, *TNC*) a 4.7.2. táblázatban foglaltam össze. A *CMD* minden esetben

Üzemanyag típus	Motorterhelés #1			Motorterhelés #2			Motorterhelés #3		
	<i>CMD</i> [nm]	<i>TNC</i> [cm ⁻³]	<i>GSD</i> [nm]	<i>CMD</i> [nm]	<i>TNC</i> [cm ⁻³]	<i>GSD</i> [nm]	<i>CMD</i> [nm]	<i>TNC</i> [cm ⁻³]	<i>GSD</i> [nm]
B0	98,7 ±0,55	4,51	73,7 ±0,48	107,6 ±0,57	2,80	84,8 ±0,45	125,1 ±3,13	1,03	132,9 ±1,70
B25	101,8 ±0,71	3,09	69,6 ±0,62	107,3 ±0,88	1,83	76,0 ±0,73	108,2 ±1,13	0,53	108,0 ±0,78
B75	106,3 ±0,68	2,16	75,3 ±0,56	105,3 ±0,57	1,21	72,5 ±0,55	106,9 ±0,87	0,34	91,0 ±0,66
B100	88,1 ±0,59	4,67	61,6 ±0,60	91,1 ±0,56	3,63	62,9 ±0,55	83,5 ±0,92	1,71	74,0 ±0,89

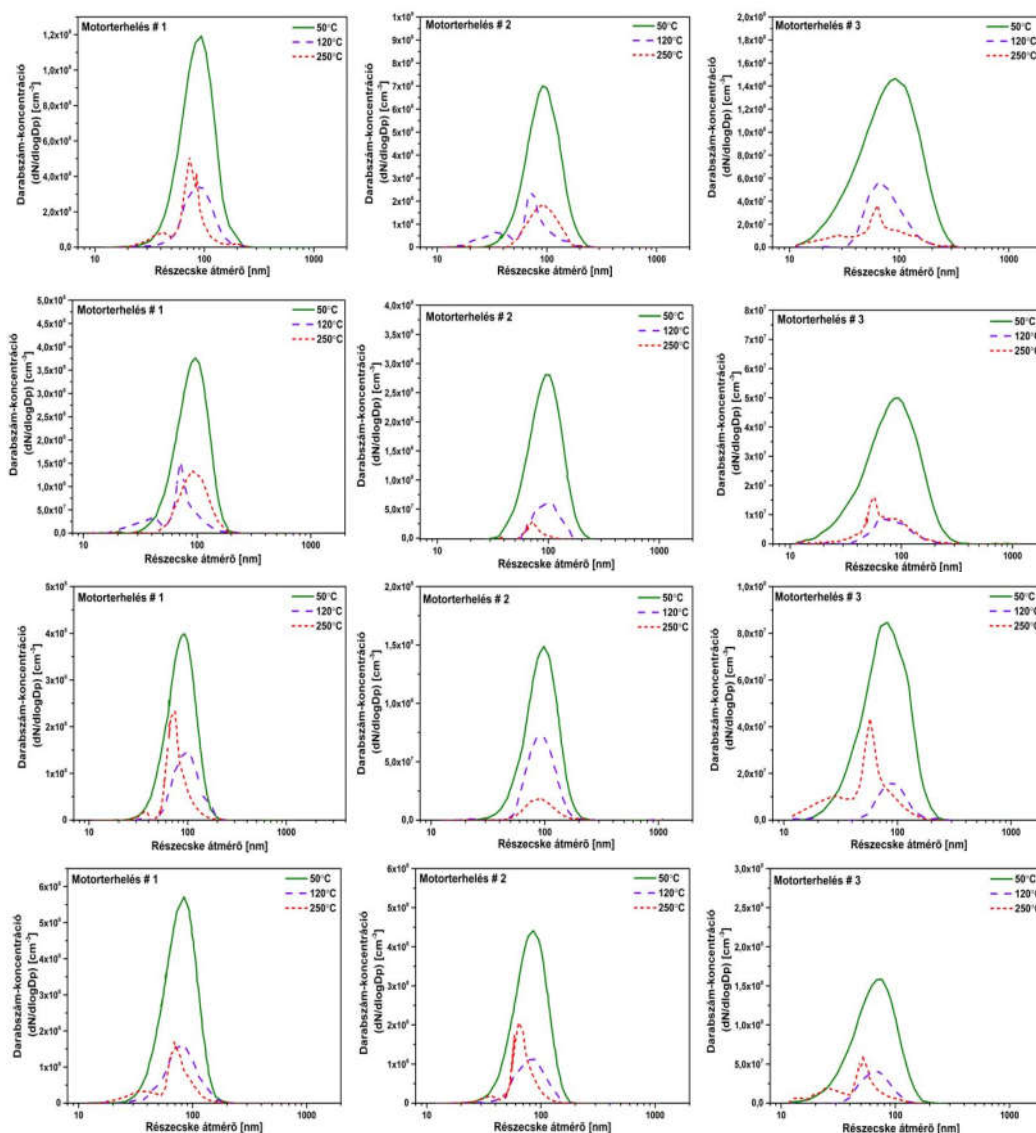
4.7.2. táblázat: A referencia hőmérsékleten, különböző üzemanyagok és motorterhelések esetén mért méreteloszlás spektrumok karakterisztikus jellemzői.

100 nm körüli értéknek adódott. A bioüzemanyag keverési arányának növelésével a *TNC* csökkent, ami összhangban van a korábbi mérési tapasztalatokkal [103]. Meglepő módon a tiszta bioüzemanyaggal (B100) történő járatáskor minden esetben magasabb *TNC* értéket mértünk, mint tiszta petroléum (B0) üzemanyag esetén. Az irodalomban korábban ilyen jelenséget nem figyeltek meg. Ennek oka természetesen lehet az is, hogy a bioüzemanyagok megengedett legmagasabb keverési aránya 10%, így ennél magasabb keverési arány mellett végzett mérések alig állnak rendelkezésünkre. A referencia hőmérsékleten végzett mérések után megvizsgáltam a hőkezelés hatását a generált aeroszol darabszám-koncentrációjára és méreteloszlására. A 120 °C-on és a 250 °C-on mért méreteloszlások karakterisztikus jellemzőit a 4.7.3. táblázatban foglaltam össze. A mért méreteloszlás görbéket a 4.7.3. ábrán mutatom be. 4.7.3 ábrából jól látható, hogy az 50 °C-on és a 120 °C-

Üzemanyag típus	<i>CMD</i> [nm]	<i>TNC</i> (*10 ⁹) [cm ⁻³]	<i>GSD</i> [nm]	Üzemanyag típus	<i>CMD</i> [nm]	<i>TNC</i> (*10 ⁹) [cm ⁻³]	<i>GSD</i> [nm]
Motorterhelés #1				Motorterhelés #1			
B0	95,66	1,22	65,84	Módus 1		Módus 2	
B25	99,25	0,97	64,17	B0	37,9	76,1	21,4
B75	104,22	1,11	67,49	B25	37,2	73,3	20,4
B100	85,08	1,24	56,86	B75	37,1	73,3	1,04
Motorterhelés #2				B100	34,9	73,0	23,4
B0	101,34	0,64	69,61	Motorterhelés #2			
B25	101,04	0,47	63,91	B0	36,6	75,4	0,76
B75	98,10	0,52	60,05	B25	34,6	72,1	0,89
B100	87,40	0,85	54,61	B75	-	94,7	0,90
Motorterhelés #3				B100	32,0	67,0	1,06
B0	80,09	0,23	60,64	Motorterhelés #3			
B25	85,73	0,095	57,51	B0	61,9	119,7	0,15
B75	94,68	0,12	58,15	B25	55,3	88,6	0,31
B100	72,06	0,32	46,34	B75	27,0	57,4	0,31
				B100	27,5	53,1	0,29

4.7.3. táblázat: A 120 °C-on (balra) és a 250 °C-on (jobbra) különböző motorterhelések és üzemanyagok alkalmazásával mért méreteloszlás spektrumok karakterisztikus jellemzői.

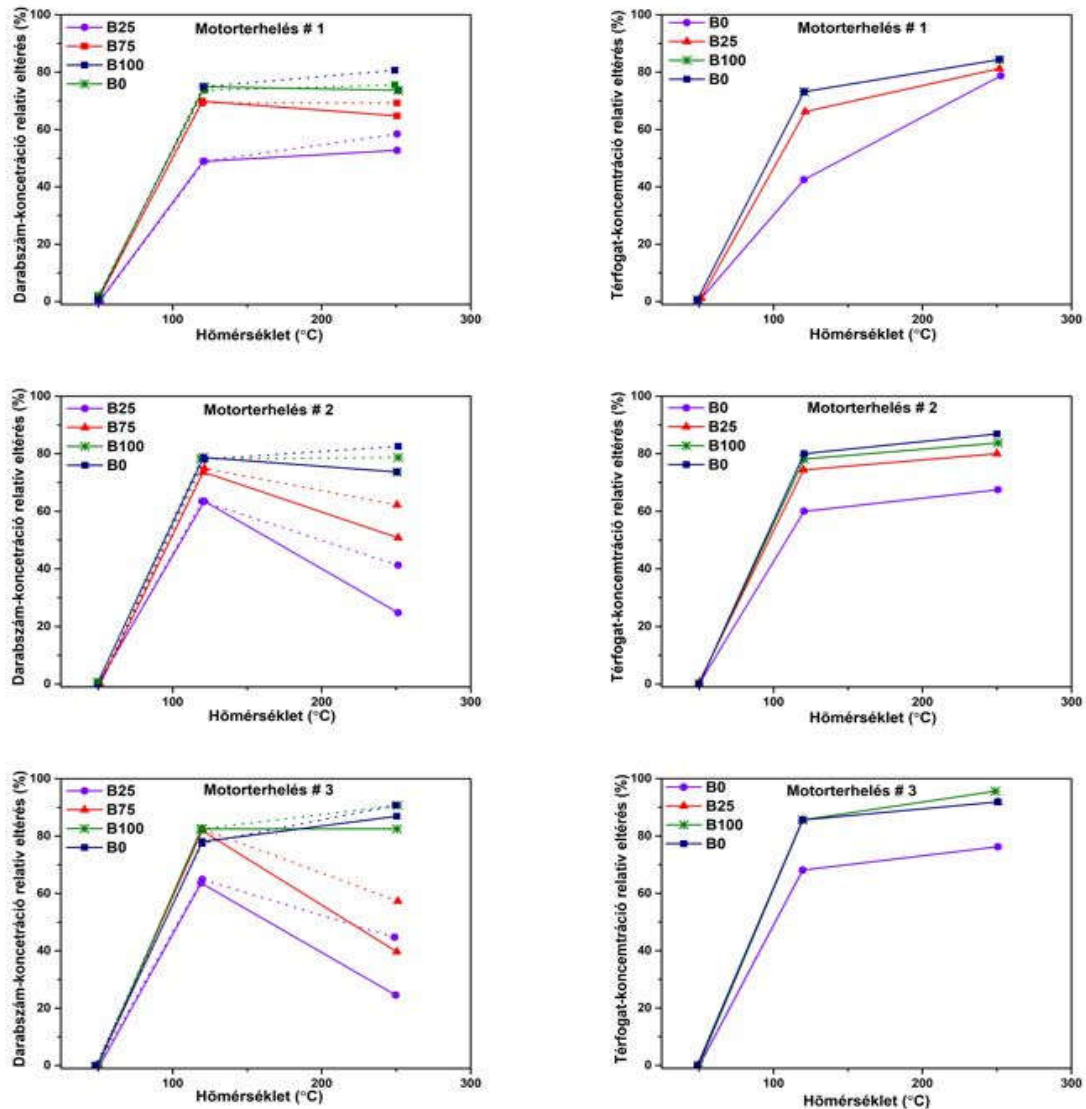
on mért méreteloszlások log-normális és unimodális, míg a 250 °C-on mért méreteloszlások, a B75 üzemanyagtól eltekintve, két módussal illeszthető ún. bimodális eloszlásúak. A 120 °C-on mért *TNC*, függetlenül az alkalmazott üzemanyag típusától és a motorterheléstől minden esetben kisebb, mint a referencia hőmérsékleten. Ugyanakkor az ezen a hőmérséklet



4.7.3. ábra: A különböző, motorterheléseken, üzemanyagok és utókezelési hőmérsékleteken mért méreteloszlás spektrumok.

átmeneten (50-120 °C) a részecskehalmoz karakterisztikus méretében (CMD) megfigyelhető változás a motorterhelés és az alkalmazott üzemanyag nem tendenciózus függvénye. A méreteloszlás spektrumokban megfigyelhető részecskeszám-koncentráció csökkenés és a részecske populáció eloszlásában bekövetkező változás a különböző motorterhelések és üzemanyagok alkalmazásakor keletkező részecskék eltérő kémiai refraktivitásával magyarázható [104,105]. A 250 °C-on mért bimodális eloszlás lehetséges magyarázata, hogy a TD első moduljában keletkező illékony molekulák egy része nem nyelődik el a második modul aktívszén csapdájában, és a hígítóegységben bekövetkező gyors hőmérsékletcsökkenés során ezekből a molekulákból homogén kondenzációval kisméretű, alacsony termális stabilitású részecskék keletkeznek. A méreteloszlás adatokból gömbi közelítést alkalmazva meghatároztam a dízel korom aeroszol teljes térfogatkonzentrációját

(total volume concentration, *TVC*). A *TNC* és a *TVC* adatokból kiszámoltam a különböző motorterheléseken 50 °C-on mért adatokhoz képest a magasabb hőmérsékleten fellépő részecskeveszteségek százalékos arányát (4.7.4. ábra). Az 50-120 °C hőmérséklet

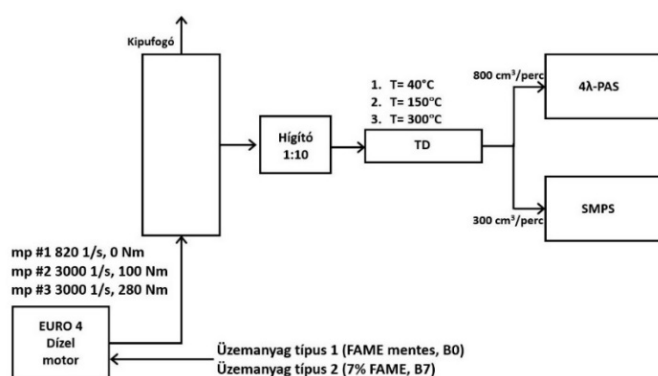


4.7.4. ábra: A különböző hőmérséklet átmenetekhez tartozó darabszám- és térfogat-koncentráció veszteségek az 50 °C-os referencia hőmérséklethez képest.

átmenetkor minden esetben jelentős, ~ 60-80% részecskeveszteséget tapasztaltam, ami az irodalmi adatokkal jó egyezést mutat [104,105]. A 120-250 °C hőmérséklet átmenetkor minden motorterhelés esetén a B0 és a B100 üzemanyagok használatakor fellépő részecskeveszteség elhanyagolható. A B25 és a B75 üzemanyagok esetén azonban 250 °C-on több részecskét mértem, mint 120 °C-on. A 250° C-on vélhetőleg rekondenzációval keletkező, a kisebb módusba eső részecskék kihagyása a részecskeveszteség számolásából ezen a tendencián nem változtatott (4.7.4. ábra szaggatott vonal). Az 50-120 °C hőmérséklet átmenethez tartozó, térfogatkoncentrációban számolt részecske veszteségek minden esetben

jelentős növekedést ($> 40\%$) mutattak. A $120-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet átmenetkor a részecskeveszteség a B0 üzemanyag esetén jelentősen ($> 40\%$), a többi üzemanyagtípus esetén kis mértékben ($< 10\%$) nőtt. A $120-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet emelkedéshez tartozó darabszám-koncentráció növekedés egy lehetséges magyarázata az egymáshoz gyengén kapcsolódó fraktál elemek magasabb hőmérsékleten bekövetkező fragmentációja [103].

A dízel korom aeroszol méreteloszlása és az abszorpciós spektruma közötti összefüggések vizsgálatára irányuló kísérleteimet a MOL százhalombattai telephelyén a 4.7.5. ábrán látható mérési elrendezésben végeztem. A mérési elrendezésben a korom részecskéket egy kétliteres hengertérfogatú, turbófeltöltős, EURO4 PC besorolású közös



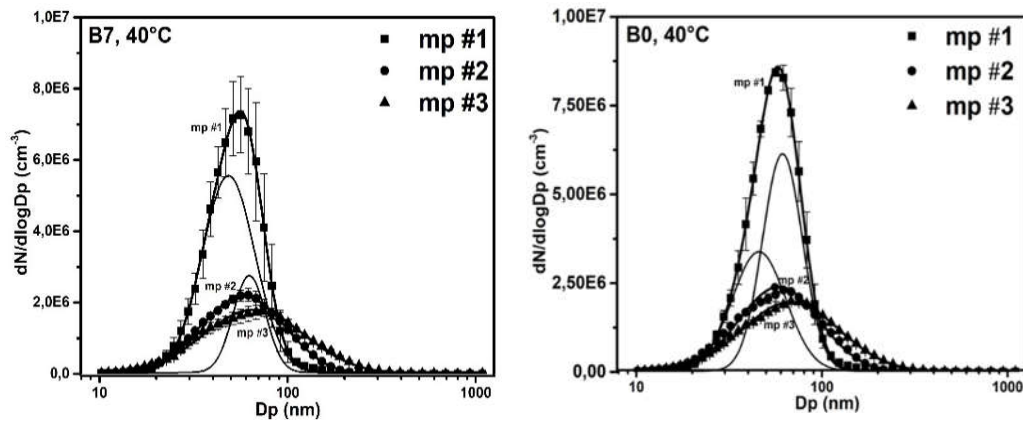
4.7.5. ábra: Mérési elrendezés a dízel korom aeroszolok méreteloszlásának és abszorpciós spektrumának vizsgálatához.

befecskendezésű dízelmotor állította elő. A mérések során a dízelmotort két, tisztán petróleum alapú FAME mentes (B0) és kereskedelmi forgalomban is kapható 7% FAME bioüzemanyag bekeverésű (B7) üzemanyagokkal, három különböző motorterheléseken járatam. A járatás során keletkezett részecskék méreteloszlás és abszorpciós spektrumát három előkezelési hőmérsékleten SMPS (Grimm Vienna Type L-DMA + Grimm CPC 5.403) és 4λ -PAS mérőműszerekkel mértem. A rekondenzációs folyamatok elkerülése érdekében a kipufogógázban elosztatott dízel részecskék hígítását (Palas GmbH, VKL10) a TD egység előtt végeztem. A mérési körülményeket a 4.7.4. táblázatban foglaltam össze.

Üzemanyag típus		Munkapont			TD hőmérséklet		
I	II	1	2	3	a	b	c
100% Dízel (B0)	7% FAME (B7)	0 Nm, 820 rpm	100 Nm, 3000 rpm	280 Nm, 3000 rpm	40°C	150°C	300°C

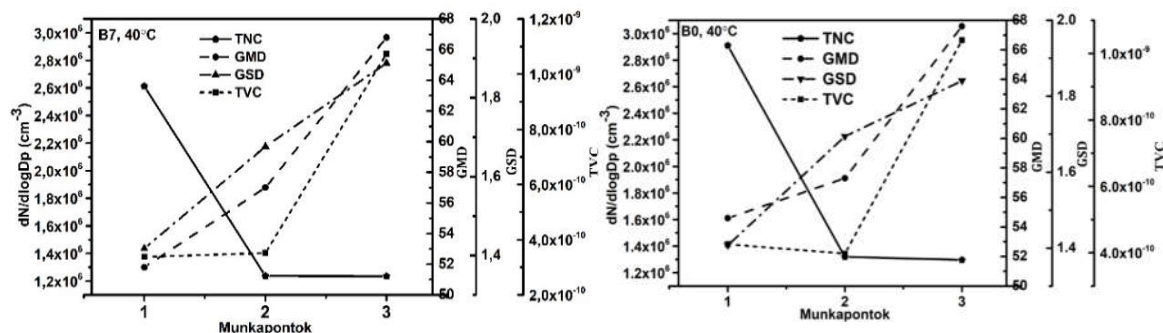
4.7.4. táblázat: A mérések során alkalmazott üzemanyagtípusok, motorterhelések és előkezelési (TD) hőmérsékletek.

A különböző üzemanyagok alkalmazásával eltérő motorterheléseken és $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ előkezelési hőmérsékleten keletkezett részecskahalmazok méreteloszlás spektrumait a 4.7.6. ábra mutatja. Az alapijáraton (l. 3.7.4. táblázat munkapont 1 (mp#1): 0 Nm, 800 rpm) és $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -



4.7.6. ábra: A B0 és a B7 üzemanyagok különböző motorterheléseken és 40 °C-on mért méreteloszlás spektrumai (szimbólumok) és az illesztett görbék (folytonos vonal).

on mért méreteloszlás spektrumok mindkét üzemanyag esetén két független módussal illeszthető ún. bimodális eloszlásúak. A bimodális eloszlás a fosszilis energiahordozók égetésekor keletkező részecskék kialakulási folyamataival magyarázható. A kisebb részecskék jellemzően illékony szerves összetevők heterogén kondenzációjával keletkező folyadékfázisú aeroszolok, míg a nagyobb részecskék döntően grafitos vagy turbosztatikus molekulaszervezettel rendelkező fraktál aggregátumok [104,105]. Ezt az osztályozást használva a 4.7.6. ábráról megállapítható, hogy B0 üzemanyag esetén, a referencia hőmérsékleten grafitos szerkezetű fraktálok, míg a B7 üzemanyag esetén az illékony szerves folyadék részecskék dominálnak. Magasabb motorterheléseken (mp#2 (100 Nm, 3000 rpm) és mp#3 (280 Nm, 3000 rpm)) és 40 °C hőmérsékleten függetlenül az alkalmazott üzemanyag típusától, a generált részecskehalmoz egymódusú (ún. unimodális eloszlású). A különböző motorterheléseken és 40 °C-on mért adatokból származtatott *TNC*, *TVC*, *GMD* és *GSD* mennyiségeket a 4.7.7. ábra mutatja. A mért méreteloszlás spektrumok



4.7.7. ábra: B0 és B7 üzemanyagok alkalmazásakor 40 °C-on, eltérő motorterheléseken mért *TNC*, *TVC*, *GSD* és *GMD* értékek.

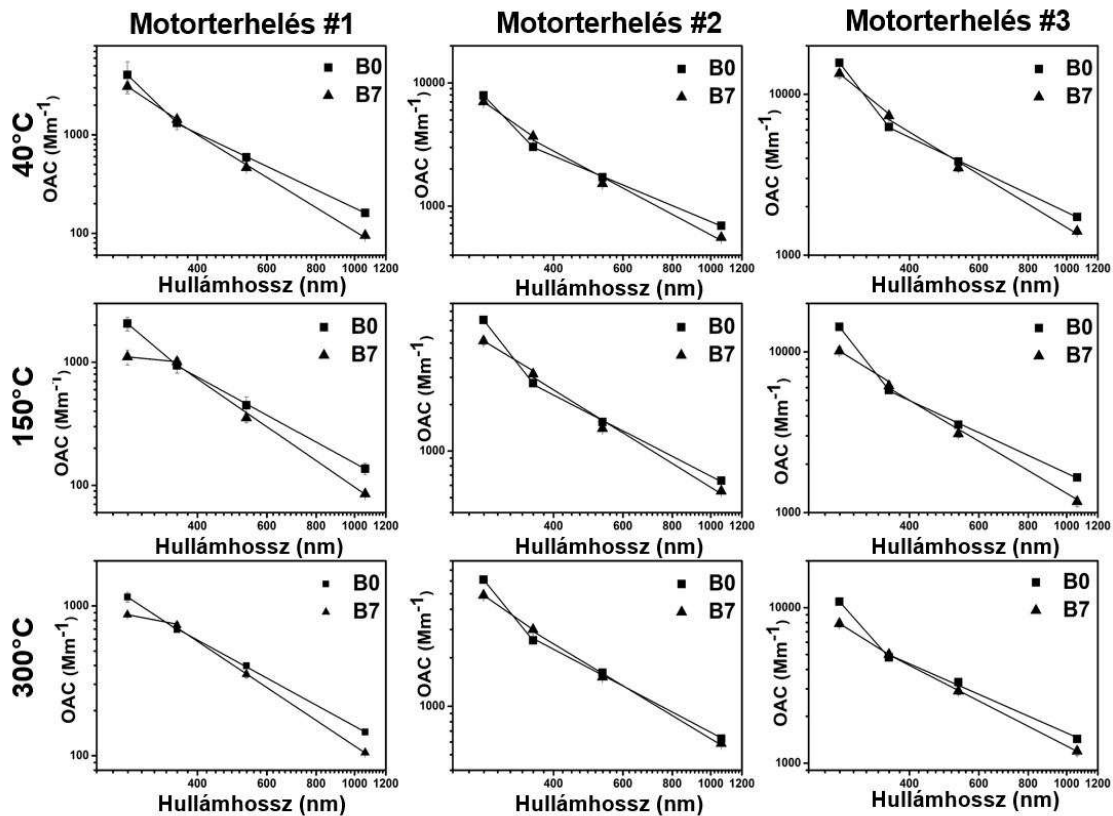
karakterisztikus jellemzőit (*TNC*, *TVC*, *GSD*, *GMD*) a 4.7.5. táblázatban foglaltam össze. Az 4.7.5. táblázat adataiból és a 4.7.7. ábráról látható, hogy a *TNC* az mp#1-mp#2 átmeneten jelentősen csökkenő, a mp#2-mp#3 átmeneten közel állandó, míg a darabszám-koncentráció

Motorterhelés (munkapont) #1.					
Üzemanyagtípus és hőmérséklet	TNC (*10 ⁶) [cm ⁻³]	GSD _N [nm]		GMD [nm]	TVC (*10 ⁻¹⁰) [cm ⁻³]
I.a	2,91	108,5	87 88,1	54,6	45,7 60,2
II.a	2,61	104,4	91 88,7	51,8	47,8 61,6
I.b	2,17	81,4		38,2	1,41
II.b	2,15	72,1		35,3	1,20
I.c	1,05	51,5		24,2	98,2
II.c	1,02	48,3		24	70,9
Motorterhelés (munkapont) #2.					
Üzemanyagtípus és hőmérséklet	TNC (*10 ⁶) [cm ⁻³]	GSD _N [nm]		GMD [nm]	TVC (*10 ⁻¹⁰)
I.a	1,32	165,6		57,3	3,98
II.a	1,24	160,8		57	3,52
I.b	1,09	166,8		55,1	3,15
II.b	0,98	171,9		55,5	2,98
I.c	0,98	163,4		54	2,59
II.c	0,91	169		55,2	2,66
Motorterhelés (munkapont) #3.					
Üzemanyagtípus és hőmérséklet	TNC (*10 ⁶) [cm ⁻³]	GSD _N [nm]		GMD [nm]	TVC (*10 ⁻¹⁰)
I.a	1,29	228,8		67,6	0,104
II.a	1,23	238,6		66,8	0,107
I.b	1,13	230,9		68,2	9,65
II.b	0,94	239,5		68,5	8,28
I.c	0,89	220,3		68	6,91
II.c	0,89	228,6		66,1	6,99

4.7.5. táblázat: Különböző motorterheléseken, üzemanyagokon és előkezelési hőmérsékleteken mért méreteloszlás spektrumok karakterisztikus jellemzői.

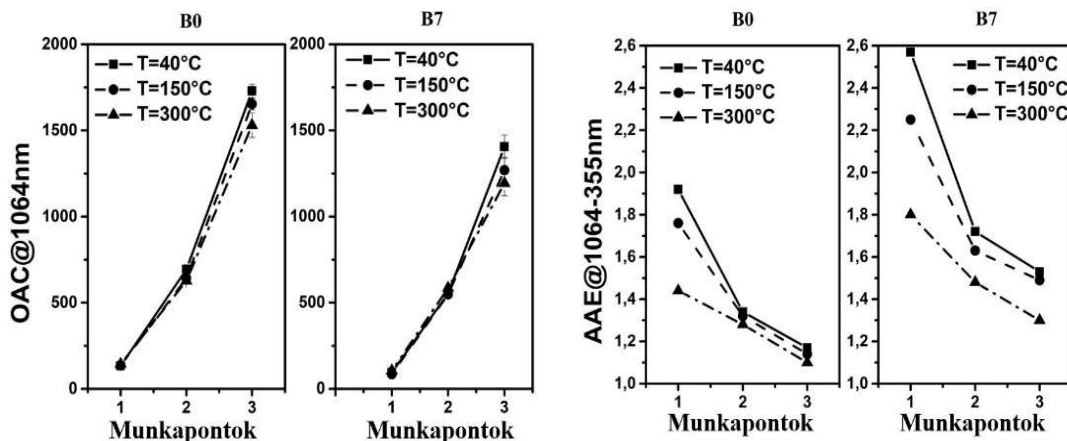
értékekből gömbi közelítéssel meghatározott *TVC* az mp#1-mp#2 átmeneten közel állandó, majd a mp#2-mp#3 átmeneten erősen növekvő értékeket vesz fel. A jelenség magyarázata az, hogy az egyes átmenetek során mind a *GMD*, mind pedig a *GSD* értékek, és így a generált részecskepopuláción belül a különböző méretű részecskék darabszám-koncentrációjának egymáshoz viszonyított aránya is változik. Magasabb hőmérsékleten, függetlenül az alkalmazott üzemanyag típusától és a motorterheléstől, a méreteloszlás spektrumok minden esetben log-normális eloszlásúak. A hőmérséklet növelésével a *TNC*, *GSD* és *GMD* értékek csökkennek (4.7.5. táblázat). A karakterisztikus méret (*CMD*) és az összdarabszám-koncentráció (*TNC*) csökkenése a hőmérséklet emelkedésével egyszerűen magyarázható. Adott hőmérsékleten a részecske és az őt körülvevő gázfázis termikus egyensúlyban van egymással. A hőmérséklet növelésével, a homogén kondenzációval keletkezett alacsony termális stabilitású szerves, illetve a részecske evolúció egy korábbi fázisában a magas termális stabilitással rendelkező korom aeroszol felületére kondenzálódott illékony szerves összetevők részben vagy teljesen elpárologhatnak. A két folyamat együttesen a részecskeszám csökkenését és a részecskepopuláció kisebb részecskék irányába történő eltolódását eredményezi. A különböző üzemanyagokkal, eltérő motorterheléseken és

hőmérsékleteken generált korom részecskék abszorpciós válaszát a 4λ-PAS mérőműszer működési hullámhosszain a 4.7.8. ábra mutatja. A kétszeres logaritmikus reprezentációban ábrázolt optikai abszorpció a 355-1064 nm hullámhossztartományban minden beállítás



4.7.8. ábra: B0 és B7 üzemanyagok alkalmazásával, eltérő motorterheléseken és hőmérsékleteken mért korom aeroszolok a 4λ-PAS mérőműszer működési hullámhosszain mért optikai abszorpciója.

mellett jól illeszthető egy egyenessel. Az AAE tehát ebben a hullámhossztartományban hullámhosszfüggetlen. A korom aeroszolok abszorpciója a rövidebb hullámhosszak felé folyamatosan növvő értékeket kell, hogy felvegyen [4,5]. A 266 nm-en mért *OAC* azonban több esetben nem tendenciózus módon tér el az illesztett egyenestől, ezért a 266 nm-en mért *OAC* adatokat a kiértékelések során nem vettem figyelembe. A B0 és a B7 üzemanyagok az 1064 és a 355 nm-es hullámhosszokon különböző beállítások mellett mért *OAC* és AAE adatait a 4.7.9. ábra mutatja. A különböző beállítások során mért *OAC* adatokat a 4.7.6. táblázat tartalmazza. Az ábráról látható, hogy a dízelmotor B0 üzemanyaggal történő járatásakor keletkező korom aeroszol 1064 nm-en mért *OAC* értéke minden beállítás mellett nagyobb, mint a B7 üzemanyaggal történő járatás esetén és hogy a #mp1-#mp2-#mp3 munkaponti átmenetek során az *OAC* egyre nagyobb értékeket vesz fel. A korom aeroszol szerves szén összetevőinek hatása a mért *OAC*-re az infravörös hullámhossztartományban elhanyagolható, míg az UV-közeli látható tartományban jelentős. Az 1064 nm-en mért *OAC* a korom aeroszol BC frakciójának nagyságával arányos mennyiség, így az egymást követő



4.7.9. ábra: A B0 és a B7 üzemanyagok felhasználásával eltérő beállítások mellett mért OAC (balra) és AAE adatok (jobbra).

Motorterhelés#1	T = 40°C		T = 150°C		T = 300°C	
	OAC Mm ⁻¹		OAC Mm ⁻¹		OAC Mm ⁻¹	
Hullámhossz [nm]	B0	B7	B0	B7	B0	B7
1064	160,61	94,89	135,94	84,87	143,71	104,83
532	591,56	461,76	448,41	352,97	398,51	309,53
355	1317,87	1592,26	943,24	1008,29	695,58	754,12
266	4056,96	3085,01	2057,57	1102,55	1147,07	872,71

Motorterhelés#2	T = 40°C		T = 150°C		T = 300°C	
	OAC Mm-1		OAC Mm-1		OAC Mm-1	
Hullámhossz [nm]	B0	B7	B0	B7	B0	B7
1064	692,75	555,09	642,64	549,15	627,32	585,69
532	1715,008	1521,33	1542,43	1397,34	1615,39	1516,73
355	3018,07	3670,05	2746,13	3302,59	2562,48	2989,15
266	7903,59	7011,83	7031,33	5152,49	6106,76	4887,41

Motorterhelés#3	T = 40°C		T = 150°C		T = 300°C	
	OAC Mm-1		OAC Mm-1		OAC Mm-1	
Hullámhossz [nm]	B0	B7	B0	B7	B0	B7
1064	1728,33	1404,91	1652,78	1269,22	1429,87	1193,27
532	3815,32	3380,44	3520,49	2883,21	3316,59	2909,44
355	6266,33	7547,74	5794,35	6529,58	4786,45	4991,13
266	15680,37	13416,83	14292,70	10112,74	10942,92	7900,88

4.7.6. táblázat: A különböző beállítások mellett a 4λ-PAS mérőműszer hullámhosszain mért OAC és AAE adatok.

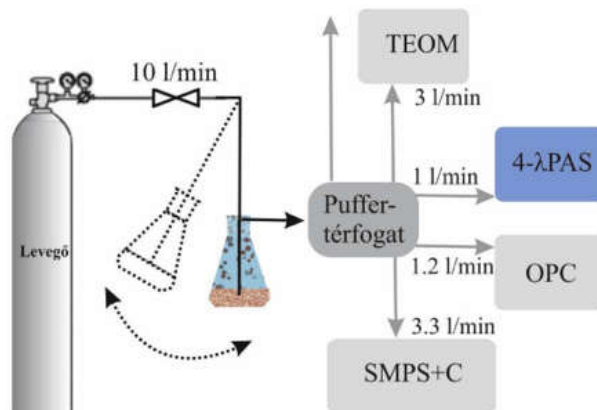
munkaponti átmenetek során fellépő OAC növekedés a növekvő BC kibocsátást jelzi. 1064 nm-en az #1 és a #2 munkapontokon és a 40 °C és 150 °C hőmérsékleteken mért OAC adatok mindkét üzemanyag típus esetén a hibahatáron belül azonosak, míg a #3 munkaponton a hőmérséklet növelésével csökkenő értékeket vesznek fel (4.7.9. bal oldali első ábra). Ez utóbbi jelenség a magasabb termális stabilitású, hőkezelés hatására 300 °C-on elpárolgó

szerves összetevők jelenlétére utal. A 355 nm-en mért *OAC* adatok minden beállítás mellett magasabb értékeket vesznek fel, de hasonló tendenciát mutatnak, ami a szerves összetevők magasabb fajlagos abszorpciós koefficiensével magyarázható a közeli-látható hullámhossztartományban. A mért *AAE*-re mindkét üzemanyag és mindhárom hőmérséklet esetén a motorterhelés növelésével csökkenő értékeket mértem. Az *AAE* intenzív fizikai mennyiség, nem függ a mért aeroszolelegy tömegkoncentrációjától, és a Rayleigh tartományba eső aeroszol esetén döntően a kémiai összetétel függvénye. A magas *AAE* érték a szerves (BrC) frakció, míg az alacsony *AAE* érték a szervesetlen (BC) frakció dominanciáját jelzi. Az előkezelési hőmérséklet növelése, függetlenül az alkalmazott üzemanyag típusától és a motorterheléstől, szintén csökkenő *AAE* értékeket mutat. Az *AAE*-re mindkét üzemanyag használatakor #1 munkaponton mértem a legnagyobb különbséget, ami azt jelzi, hogy az #1 motorterhelésnél (alapjárat) az égetés hatásfoka alacsony, a generált korom aeroszol nagy mennyiségben tartalmaz különböző termális stabilitású szerves összetevőket. Tekintettel arra, hogy a mért *OAC* a térfogatkoncentrációval és így a tömegkoncentrációval is arányos mennyiség a 4.7.7. és a 4.7.9. ábrák összevetéséből megállapítható, hogy a #2 munkaponton mért, az #1 munkaponton mérttel közel azonos *TVC* (*TMC*) lényegesen nagyobb mennyiségben tartalmaz BC aeroszolókat. Hasonlóan az mp#2-mp#3 átmenetkor az *OAC* nagyobb mértékben nő, mint a *TVC*, azaz a #3 munkaponton generált korom aeroszolhalmaz arányaiban nagyobb mennyiségben tartalmaz BC aeroszolókat, mint a #2 munkaponton generált részecske halmaz. Tekintettel arra, hogy az *AAE* a korom aeroszolókat *EC/OC* arányával skálázható, intenzív fizikai mennyiség, a 4.7.7. és a 4.7.9. ábrák összevetése megmutatja, hogy a különböző motorterheléseken előállított részecske halmazoknak nemcsak a mennyisége, de kémiai összetétele is változik. Pl. az #1 és a #2 munkapontokon közel azonos mennyiségben előállított korom aeroszolókat *EC/OC* aránya jelentősen eltér egymástól.

A fent bemutatott mérési eredményekkel elsőként igazoltam, hogy a dízelmotor tiszta biodízel üzemanyaggal (B100) történő járatásakor keletkező korom aeroszolókat darabszám-koncentrációja magasabb, mint a tisztán petróleum alapú (B0) üzemanyaggal történő járatásakor keletkező korom aeroszolókat darabszám-koncentrációja. Több-hullámhosszú fotoakusztikus mérőműszerrel elsőként vizsgáltam a bioüzemanyag spektrális válaszára gyakorolt hatását. A fent bemutatott mérési eredményekkel demonstráltam a párhuzamosan végzett méreteloszlás és a több-hullámhosszú fotoakusztikus mérések alkalmazhatóságát a dízel korom kibocsátás mennyiségi és minőségi jellemzésére.

4.8. Ásványi por aeroszol és összetevők abszorpciós válaszáinak vizsgálata

Az ásványi por összetevők abszorpciós spektrumának vizsgálatát a 4.8.1. ábra szerinti mérési elrendezésben valósítottam meg.



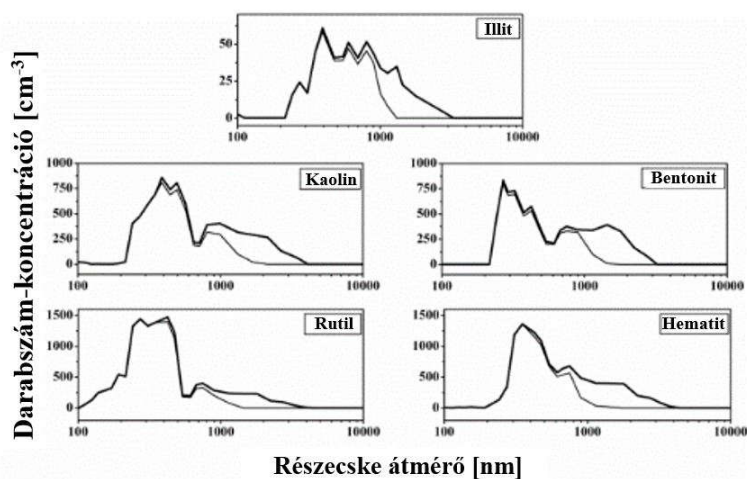
4.8.1. ábra: Mérési elrendezés ásványi por összetevők abszorpciós spektrumának aeroszol fázisú vizsgálatához.

Az ásványi aeroszol mintákat egy automatikus rázólapra rögzített, atmoszférikus levegővel átfújt felporzóegységgel állítottam elő. A részecskehalmaz abszorpciós spektrumát 4λ-PAS, méreteloszlását a $< 1 \mu\text{m}$ mérettartományban (SMPS), a $> 0,5 \mu\text{m}$ mérettartományban optikai részecskeszámláló (optical particle counter, OPC, Grimm PAS 1.109), a tömegkoncentrációját TEOM (TEOM1400a) mérőműszerekkel mértem. A mintavételt egy $\sim 4,5 \text{ dm}^3$ térfogatú puffertér fogaton keresztül valósítottam meg. A mérések atmoszférikus nyomáson és normál hőmérsékleten történtek. A méréseket illit, kaolin, hematit, kvarc, bentonit, rutil és mészkő mintákon végeztem. A minták forrásait, kémiai és ásványi összetételét a 4.8.1. táblázatban foglaltam össze.

Vizsgált minta	Illit		Kaolin		Betonit		Kvarc	Hematit	Rutil	Mészkő
Lelőhely	Füzérradvány Magyarország		Zettlitz Németország		Mád Magyarország		-	Reanal Private Ltd. Magyarország	Bayer AG	Pilis Magyarország
Ásványi összetétel	illit mont.	75, 5, 14, 1, 4%	kaolinit 90%, csillám, kvarc nyomokban		mont. kvarc földpát	86, 3, 5%	kvarc 99%	Hematit >95%	98% rutil	CaCO ₃
Kémiai összetétel	SiO ₂	47,5	MgO	0,27	SiO ₂	63,8				
	Al ₂ O ₃	29,0	CaO	0,29	Al ₂ O ₃	16,0				
	Fe ₂ O ₃	1,2	SiO ₂	46,9	Fe ₂ O ₃	5,0				
	CaO	1,8	Al ₂ O ₃	37,4	CaO	2,4				
	MgO	3,0	Fe ₂ O ₃	0,65	MgO	1,2				
	K ₂ O	6,8	K ₂ O	0,84	K ₂ O	0,8	SiO ₂ >99%	Fe ₂ O ₃ >95%	98%TiO ₂	-
	Na ₂ O	1,1	Na ₂ O	0,44	Na ₂ O	1,1				
	szárítási veszteség	8,5	TiO ₂	0,18	TiO ₂	0,6				
teljes	98,9%	H ₂ O	12,95	szárítási veszteség	8,9					
		teljes	99,92%	teljes	99,8%					

4.8.1. táblázat: A vizsgált minták forrásai, kémiai és ásványi összetétele.

A különböző mérési elven alapuló két mérőműszer (SMPS, OPC) átfedő mérettartományában a mért adatok a mérőműszerek hibahatárain belül tértek el egymástól, így az átfedő mérettartományban a két mérőműszer által mért adatok átlagát használtam. A méreteloszlás adatok alapján megállapítottam, hogy a generált részecskehalmaz nagy számban tartalmaz nagyobb, mint 600 nm átmérőjű részecskéket (4.8.2. ábra).



4.8.2. ábra: A vizsgált minták mért (szürke vonal) és a 4 λ -PAS mérőműszerbe jutó részecskevesztesség korrigált (fekete vonal) méreteloszlás spektrumai.

Az eltérő térfogatáramigényű mérőműszerek egyidejű mintavételezése során az egyes mérőműszerek mintaterébe ezért eltérő méreteloszlású és darabszám-koncentrációjú részecskék kerülhetnek. A mérőműszerek mintaterébe jutó aeroszolhalmaz valós darabszám-koncentrációjának és méreteloszlásának meghatározásához elvégeztem a méreteloszlás spektrumok részecskevesztesség korrekcióját. A méretfüggő korrekciós faktorok meghatározásához a Max Planck Institute által nyilvánosan elérhető részecskevesztesség modellező programot használtam [106]. A 4 λ -PAS mérőműszerbe jutó aeroszolhalmaz részecskevesztesség korrigált méreteloszlás spektrumát szintén a 4.8.2. ábrán tüntettem fel. A vizsgált minták fajlagos abszorpciós koefficienseit (MAC) a 4 λ -PAS hullámhosszain mért OAC és a párhuzamosan mért TEOM adatokból a részecskevesztesség korrekció figyelembevételével határoztam meg. A számolás eredményeit a 4.8.2. táblázatban foglaltam össze. A komplex törésmutató képzetes részét (k), a mért OAC és a részecskevesztesség korrigált méreteloszlás adatokból, gömbi közelítést és ún. inverz Mie-algoritmust használva határoztam meg [107,108]. Az inverz Mie-algoritmus a kiindulásként megadott, irodalmi törésmutató adat, és a részecskevesztesség korrigált méreteloszlás adatok felhasználásával első lépésben meghatározza az optikai abszorpciót. Másodszor, a számolt OAC értéket összehasonlítja a mért OAC értékkel, ezután a bemeneti k értéket addig iterálja,

Vizsgált minta	MAC [m ² /g]			
	λ_1 266 nm	λ_2 355 nm	λ_3 532 nm	λ_4 1064 nm
Illit	$1,0 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-4}$
Kaolin	$4,8 \times 10^{-1} \pm 7 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-1} \pm 3 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$
Bentonit	$3,1 \times 10^{-1} \pm 6 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3} \pm 9 \times 10^{-4}$
Hematit	$5,3 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-1}$	$5,4 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-2} \pm 8 \times 10^{-2}$
Rutil	$3,5 \times 10^{-1} \pm 5 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$
Kvarc	$1 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-3}$	$5,8 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-4}$
Mészke	$5,3 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-3} \pm 7 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-5}$

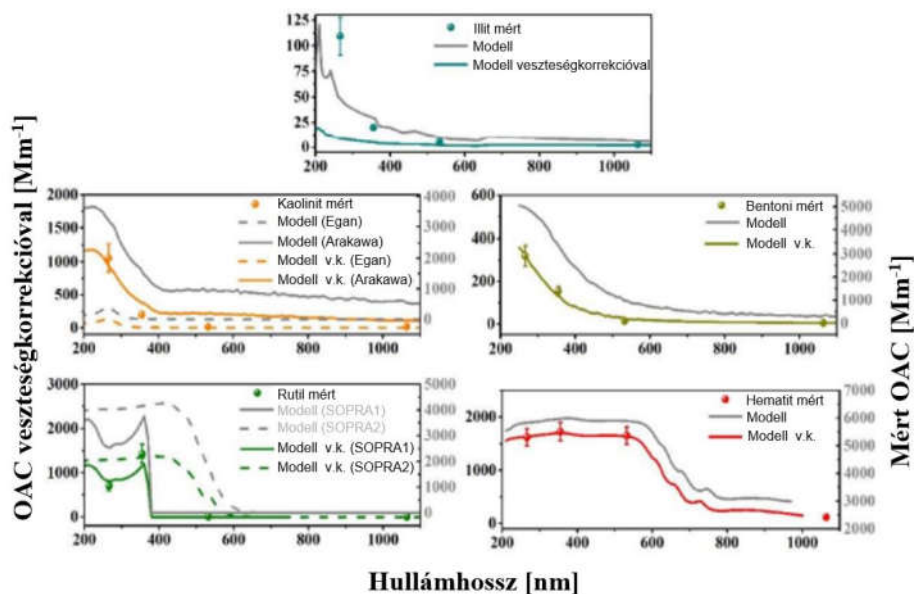
4.8.2. táblázat: A vizsgált minták fajlagos abszorpciós koefficiensei a 4λ-PAS mérőműszer hullámhosszain.

amíg a mért és a számolt *OAC* közötti különbség kisebb nem lesz 0,5%-nál. A fotoakusztikus módszerrel meghatározott és az irodalmi *k* értékeket a fotakusztikus mérőműszer hullámhosszain a 4.8.3. táblázatban foglaltam össze. A táblázat az irodalmi *n* értékeket is tartalmazza. A táblázat adataiból megállapítható, hogy a bentonit, a rutil és a hematit esetén az általam meghatározott és az irodalomban található adatok hibahatáron belüli egyezést,

Vizsgált minta		λ_1 266 nm		λ_2 355 nm		λ_3 532 nm		λ_4 1064 nm	
		n	k	n	k	n	k	n	k
Illit	irodalmi é. ¹	1,42	$2,0 \times 10^{-3}$	1,41	$1,5 \times 10^{-3}$	1,41	$8,3 \times 10^{-4}$	1,39	$1,2 \times 10^{-3}$
	származtatott		$1,1 \times 10^{-2}$		$1,7 \times 10^{-3}$		$7,0 \times 10^{-4}$		8×10^{-4}
Kaolin	irodalmi é. ²	1,67	$4,0 \times 10^{-2}$	1,61	$9,1 \times 10^{-3}$	1,57	$6,3 \times 10^{-3}$	1,56	$5,9 \times 10^{-3}$
	származtatott		$4,2 \times 10^{-2}$		$6,2 \times 10^{-3}$		$7,0 \times 10^{-4}$		$9,0 \times 10^{-4}$
Bentonit	irodalmi é. ²	1,64	$3,2 \times 10^{-2}$	1,58	$2,4 \times 10^{-2}$	1,54	$2,4 \times 10^{-3}$	1,52	$1,1 \times 10^{-3}$
	származtatott		$3,1 \times 10^{-2}$		$2,5 \times 10^{-2}$		$2,0 \times 10^{-3}$		$1,3 \times 10^{-3}$
Hematit	irodalmi é. ³	1,94	$1,25 \times 10^0$	2,37	$1,07 \times 10^0$	3,14	$5,5 \times 10^{-1}$	2,69	$2,0 \times 10^{-2}$
	származtatott		$1,26 \times 10^0$		$1,1 \times 10^{-0}$		$5,5 \times 10^{-1}$		$2,4 \times 10^{-2}$
Rutil	irodalmi é. ⁴	2,31	$1,2 \times 10^0$	3,17	$8,4 \times 10^{-1}$	3,05	0	2,74	0
	származtatott		$1,1 \times 10^0$		$1,0 \times 10^{-1}$		$1,2 \times 10^{-4}$		$1,6 \times 10^{-4}$
Kvarc	irodalmi é. ⁵	1,60		1,57		1,55		1,54	
	származtatott		$6,5 \times 10^{-3}$		$4,1 \times 10^{-3}$		$2,3 \times 10^{-3}$		$3,1 \times 10^{-3}$
Mészke	irodalmi é. ⁵	1,68		1,63		1,61		1,59	
	származtatott		$3,0 \times 10^{-3}$		$2,6 \times 10^{-3}$		$4,8 \times 10^{-4}$		$6,0 \times 10^{-4}$

4.8.3. táblázat: A vizsgált minták a mért adatokból származtatott és az irodalmi *k* értékei. A táblázat a számolásnál felhasznált irodalmi *n* értékeket is tartalmazza. Az irodalmi értékek az alábbi közleményekből származnak: ¹Egan and Hilgeman (1979) [108]; ²Arakawa et al., (1997) [109]; ³Querry et al., (1985) [110]; ⁴Sopra 2, ⁵Ghosh (1999) [111,112].

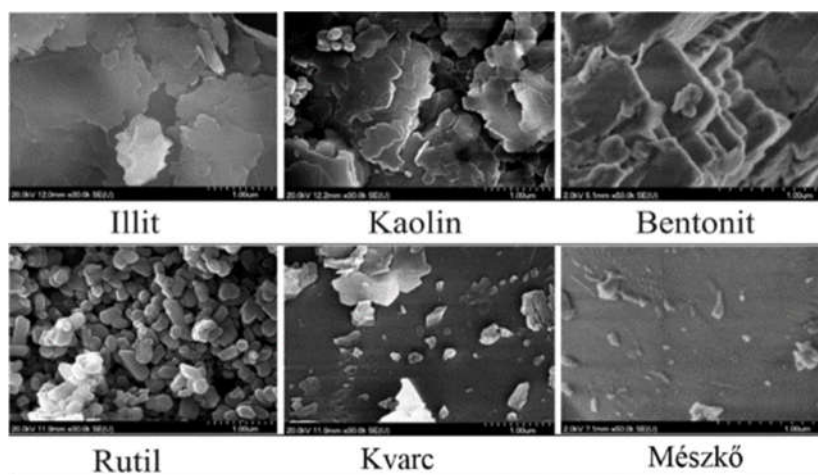
míg a többi minta esetén, egyes hullámhosszakon jelentős eltérést mutatnak. A mért *OAC* adatok irodalmi adatokkal való összehasonlító elemzéséhez az irodalmi törésmutató adatokból a részecskevesztesség korrigált méreteloszlás adatokat, gömbi közelítést és a Mie-algoritmust alkalmazva, a 266-1064 nm hullámhossztartományra meghatároztam a mérési körülményekre adaptált irodalmi *OAC* értékeket. Az így meghatározott és az általam mért *OAC* adatokat a 4.8.3. ábra mutatja. Az irodalmi adatok tömbi vagy vékonyréteg mintákon,



4.8.3. ábra: A vizsgált minták mért és modellezett OAC adatai. A szimbólumok a mért adatokat, a szürke görbék a méreteloszlás, míg a színes görbék a részecskeveszteség korrigált méreteloszlás adatak alapján számolt OAC adatokat jelölik. A rutil és a kaolin minták esetén a szaggatott vonal a módosított Sopra adatokat jelöli (lásd a szövegben).

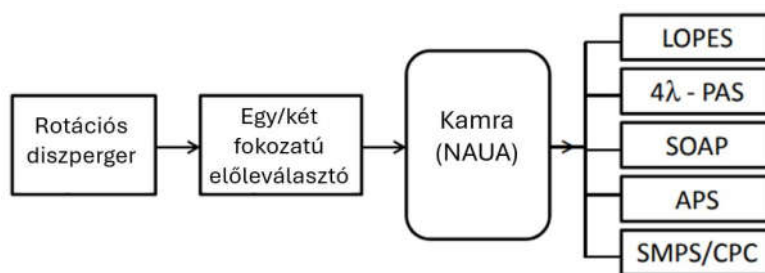
eltérő minta-előkezeléssel, illetve közvetett és eltérő mérési módszerekkel, míg az általam mért adatok aeroszol fázisban, azonos minta-előkezeléssel és közvetlen (fotoakusztikus) mérési módszerrel kerültek meghatározásra. Az összehasonlítás elsődleges célja így nem az adatok vagy a Mie-model validálása, hanem a különböző minta-előkezelési és mérési módszerek alkalmazásához köthető eltérések feltárása volt. A mért és az irodalmi adatok minden minta esetén egy nagyságrenden belüli egyezést mutatnak. A bentonit esetén annak fő összetevőjére a montmorillonit vékonyréteg minta transzmissziós mérésén alapuló Arakawa által közölt [109], míg hematit esetén a Query és mtsai. által tömbi mintán végzett diffúziós reflexiómérésén alapuló adatsort használtam az összehasonlításhoz [110]. A minta anizotrópiáját az ordinárius és az extraordinárius sugarakhoz tartozó törésmutatók súlyozott átlagolásával vettem figyelembe [113]. A bentonit és a hematit mintákkal a fotoakusztikusan mért részecskeveszteség korrigált adatok nagyon jó egyezést mutatnak. A kaolinit minta esetén két, az Arakawa vékony réteg minták transzmissziós és az Egan, vékonyréteg minták diffúz szórásának mérésén alapuló irodalmi adatsort használtam [108,109]. A két adatsor egymástól és a mért (referencia) adatsortól is jelentős eltérést mutat (4.8.3 ábra). Ennek egyik lehetséges magyarázata az Egan által használt mérőműszer alacsony detektálási határfoka a 400 nm alatti hullámhossztartományban [109]. Ezt a magyarázatot megerősíti, hogy a saját részecskeveszteség korrigált mérési eredményeim ebben a hullámhossztartományban sokkal jobb egyezést mutattak az Arakawa által közölt adatsorral,

amely a látható-közeli infravörös hullámhossztartományban a fotoakusztikusan mért értékeknél magasabb értékeket vesz fel. Ez utóbbi állítás azzal magyarázható, hogy ebben a tartományban a gerjesztés hullámhossza meghaladja a vizsgált vékonyréteg vastagságát, ami a rétegen belüli többszörös visszaverődésen keresztül a törésmutató képzetes részének felülbecsléséhez vezet [109,114]. A rutil mintánál a SOPRA N&K adatbázisból [http://www.soprasa.com/more/database.asp] származó, vékonyréteg minták elipszometriás mérésével meghatározott két (SOPRA1 és SOPRA2) adatsort használtam az összehasonlításhoz. A két adatsor közötti jelentős eltérés azt mutatja, hogy a minta eredete és/vagy a minta-előkezelések közötti eltérések még ugyanazon mérési elv alkalmazása esetén is jelentős különbségekhez vezethetnek. A SOPRA2 adatsor ugyanakkor jó egyezést mutat a fotoakusztikusan mért részecskeveszteség korrigált eredményekkel. Az illit minta esetén Egan és Hilgeman préselt tablettán és vékonyrétegen reflexió és diffúz transzmisszió mérésekkel meghatározott adatsorait használtam. A 400 nm alatti eltérés ebben az esetben is az alkalmazott detektor alacsony fotonszámlálási hatékonyságával magyarázható [109,114]. Végül a vizsgált mintákról pásztázó elektron mikroszkóppal (SEM) készült felvételek (4.8.4. ábra) jól mutatják, hogy a mért részecskék (a rutil kivételével, amely kompakt morfológiájú) változatos alakokkal és szabálytalan morfológiával rendelkeznek, ami rámutat a Mie-algoritmusban alkalmazott gömbi közelítés alkalmazhatóságának korlátjára.



4.8.4. ábra: A vizsgált részecskék SEM felvételei.

Különböző forrásból származó ásványi por aeroszolok komplex törésmutatójának meghatározására irányuló vizsgálataimat a Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Meteorology and Climate Research, Atmospheric Aerosol Research laboratóriumában, a 4.8.5. ábrán látható mérési elrendezésben végeztem. A vizsgált minták felporzását egy szintetikus levegővel hajtott rotációs diszpergerrel (Palas, RGB 1000) valósítottam meg. Egy kétfokozatú előleválasztó biztosította, hogy a 3,7 m³ térfogatú



4.8.5. ábra: Mérési elrendezés vázlatos sablonképe ásványi por aeroszolok komplex törésmutatójának meghatározásához.

légkörszimulációs kamrába (NAUA) a generált aeroszolhalmaz $< 1,2 \mu\text{m}$ aerodinamikus átmérőjű részecskéi kerüljenek. Az ásványi por aeroszolok egyenletes eloszlását folyamatos légkeveréssel biztosítottuk. A méréseket öt különböző helyszínen gyűjtött szaharai pormintákon végeztük. A minták forrásait és a röntgen diffrakcióval meghatározott kémiai összetételét a 4.8.4. táblázatban foglaltam össze.

Oxidok	Burkina Faso		Kairó 2		SAMUM B1		SAMUM B2		SAMUM B3	
	wt%	szórás	wt%	szórás	wt%	szórás	wt%	szórás	wt%	szórás
SiO ₂	74,13	0,06	55,2	0,08	70,77	0,04	59,31	0,05	65,52	0,02
Al ₂ O ₃	14,05	0,38	7,7	0,01	8,51	0,01	14,56	0,07	10,02	0,01
CaO	0,22	0,01	24,3	0,05	7,85	0,01	8,30	0,03	7,54	0,02
MgO	<0,1		2,9	0,03	2,90	0,01	4,38	0,03	2,55	0,01
Fe ₂ O ₃	8,39	0,02	4,5	0,02	4,01	0,01	6,33	0,10	5,19	0,04
K ₂ O	0,39	0,01	1,18	0,003	2,27	0,01	2,99	0,01	1,96	0,01
Na ₂ O	<0,5		1,1	0,18	<0,5		<0,5		<0,5	
P ₂ O ₅	0,05	0,01	0,2	0,01	0,13	0,01	0,16	0,01	0,12	0,01
TiO ₂	1,24	0,02	1,4	0,07	1,14	0,06	1,30	0,02	1,56	0,01
Szárítási veszteség	8,38		19,1		8,64		12,55		8,25	

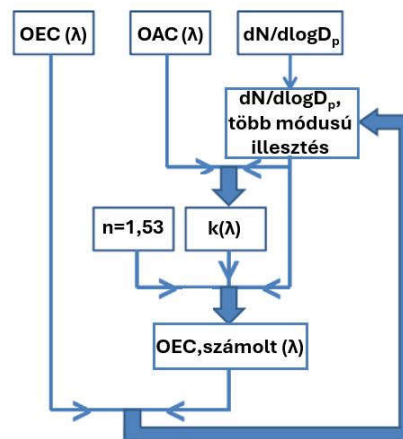
4.8.4. táblázat: A vizsgált szaharai por aeroszol minták forrásai és a röntgen diffrakcióval meghatározott elemösszetételük.

A generált ásványi por aeroszol extinkcióját egy extinkciós spektrométerrel (LOPES, Long-Path Extinction Spectrometer) a 230-1000 nm hullámhossztartományban 2,5 nm-es felbontással mértem [115]. A minták abszorpcióját abszorpciós spektrométerrel (SOAP, Spectral Optical Absorption Spectrometer) és 4λ-PAS mérőműszerrel határoztam meg. A SOAP készülék a filteren felhalmozott aeroszolt egy deutérium/halogén lámpával világítja meg (Avantes, model AvaLight-DHS-DUV) és a minta transzmisszióját és reflexióját a 200-960 nm hullámhossztartományban 10 nm-es felbontással, optikai spektrométerrel méri (Control Development Inc., CDI2DMPP-UV-VIS). A rövidebb hullámhosszakon fellépő bizonytalanságok miatt csak a 305-955 nm-en mért adatokat használtam. A vizsgált minták méreteloszlását a 14-820 nm elektrosztatikus mobilitás átmérő tartományban SMPS (SMPS,

TSI), a 0,523-19,80 μm aerodinamikus átmérő tartományban aerodinamikus részecskeszámláló (Aerodynamic Particle Sizer, APS, TSI) mérőműszerekkel határoztam meg. Az SMPS által mért mobilitás ekvivalens átmérő (d_m) és a nem gömbi részecske térfogatekvivalens átmérője (d_v) között az ún. dinamikus alak faktor (χ) teremt kapcsolatot: $d_m = d_v/\chi$. A d_v az APS által mért aerodinamikus átmérőből (d_{ae}) a részecske sűrűsége (ρ_p) és a dinamikus alakfaktor ismeretében a következő összefüggéssel határozható meg:

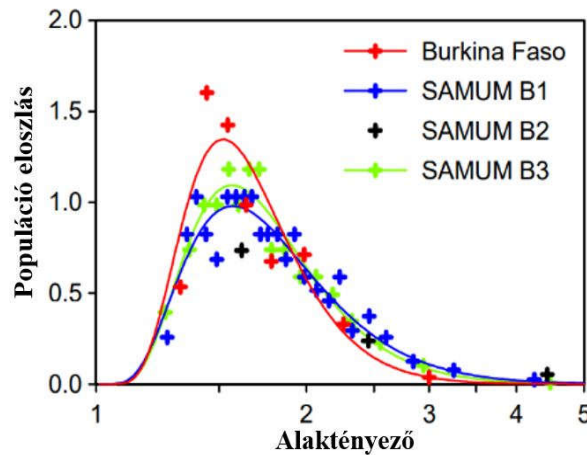
$$d_v = \sqrt{\frac{\chi}{\rho_p}} d_{ae}. \quad (4.8.1.)$$

A ρ_p átlagos értékét az egyes minták összetételének és az összetevők irodalmi sűrűségértékének a figyelembevételével határoztam meg. Az SMPS és az APS átfedő mérettartományában mért adatokból a 4.8.1. egyenlet felhasználásával minden mintára kiszámolt dinamikus alakfaktor 1,17 és 1,35 értékek között változott, ami jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal [116]. A komplex törésmutató képzetes részének meghatározására a párhuzamosan mért méreteloszlás, abszorpciós és extinkciós adatokból forgási ellipszoid közelítést alkalmazva a 4.8.6. ábrán látható sémájú paraméter kereső, inverz algoritmust használtam. A forgási ellipszoid alaktényezőjét (ε) a horizontális és a vertikális szimmetria



4.8.6. ábra: Az inverz problémamegoldó algoritmus folyamatábrája az ásványi por aeroszol komplex törésmutatójának meghatározásához.

tengelyek arányaival jellemeztem. Négy reprezentatív minta SEM képeinek elemzésével kapott alaktényező eloszlását a 4.8.7. ábra mutatja. A SEM képek analízisével kapott alaktényező 3 és 0,25 közé estek. A számításokat ebben a tartományban logaritmikusan egyenlő távolságra eső 25 alaktényezőre végeztem el. Az optikai abszorpciós és szórási koefficienseket 0,02-50 tartományban minden alaktényezőre 88 logaritmikusan egyenlő távolságra eső ekvivalens gömbi térfogat méret paraméterre ($x_v = \pi d_v/\lambda$), az 1,3-1,7



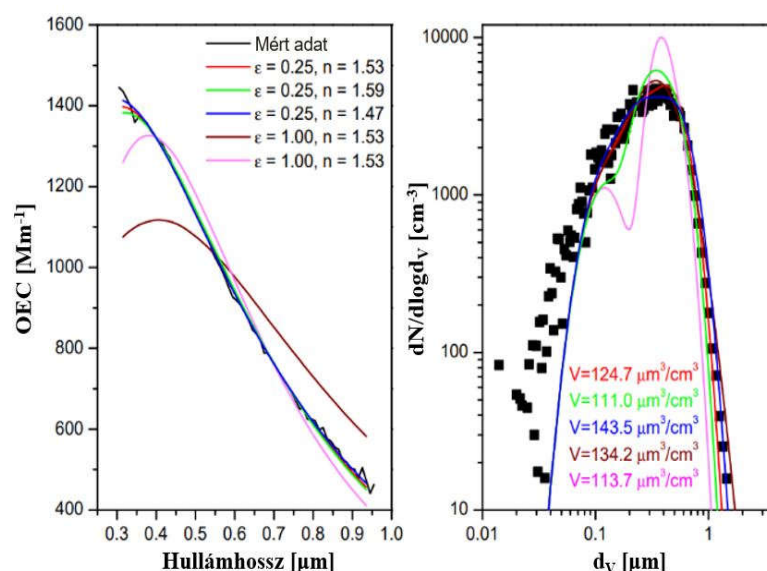
4.8.7. ábra: A minták ellipszis alaktényezőjének populáció eloszlása és a mért adatokra illesztett görbék. A SAMUM B2 mintán nem állt rendelkezésre elég adat az illesztéshez.

tartományban 11 egyenlő távolságra eső valós, és a 0,0001-0,1 tartományban 15 egyenlő távolságra eső képzetes törésmutatóra határoztam meg (14520 egyedi kalkuláció). Az inverz problémát megoldó algoritmusban a komplex törésmutató képzetes része a számolt és a négy egymástól függetlenül mért fizikai mennyiség: a hullámhosszfüggő extinkciós és abszorpciós koeficiensek, a méreteloszlás, és az alaktényező populáció eloszlásából a következő algoritmus felhasználásával került meghatározásra. A komplex törésmutató feltételezett valós (n_{ini}) és képzetes (k_{ini}) részét egy adott hullámhosszon megadva, a mért méreteloszlás és alaktényező populáció adatokból meghatároztam a méret és alak átlagolt abszorpciós ($OAC_{számolt}(n_{ini}, k_{ini})$) és extinkciós ($OEC_{számolt}(n_{ini}, k_{ini})$) koeficienseket. Ezután az adott hullámhosszra a mért és a szimulált adatokat felhasználva a következő összefüggés alapján meghatároztam az OAC és az OEC adatok kombinált súlyozott négyzetes középértéket:

$$RMS_{OAC+OEC}(n, k) = \left[\frac{OAC_{mért}(n, k) - OAC_{számolt}(n, k)}{OAC_{számolt}(n, k)} \right]^2 + \left[\frac{OEC_{mért}(n, k) - OEC_{számolt}(n, k)}{OEC_{számolt}(n, k)} \right]^2. \quad (4.8.2.)$$

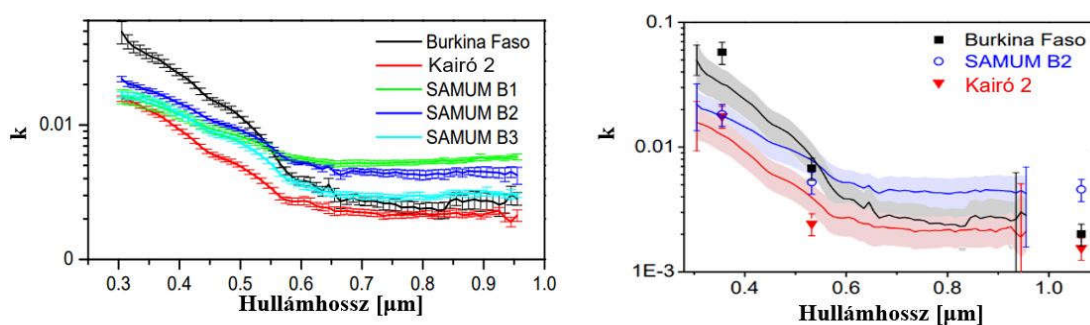
Végül az így kapott $RMS_{OAC+EOC}$ -t minimalizálva határoztam meg a valós n és k adatokat. Figyelembe véve, hogy az abszorpciós spektrum a k , míg az extinkciós spektrum gyengén abszorbeáló részecskék esetén döntően az n által meghatározott, az alkalmazott algoritmus jó lehetőséget teremt az n és a k értékek pontos meghatározására. Az így kapott n adatok azonban hasonló összetételű (SAMUM B1, SAMUM B2, SAMUM B3) minták esetén is jelentősen eltértek egymástól és az irodalmi adatoktól is, ami a χ és a ρ_p , az irodalomban jól dokumentált, az SMPS és az APS adatokból történő meghatározásához köthető bizonytalanságokkal magyarázható [117]. Tekintettel arra, hogy az n a különböző ásványi por aeroszokok esetén a látható tartományban hullámhosszfüggetlen és függetlenül az

ásványi por aeroszol kémiai összetételétől jól definiált, az általam alkalmazott inverz problémát megoldó algoritmusban a Müller és munkatársai által javasolt $n = 1,35 \pm 0,006$ értéket használtam a számolásokhoz [118]. A mért extinkciós spektrum adatait így nem az n meghatározására, hanem a mért méreteloszlás adatok méréséhez köthető bizonytalanságok minimalizálására alkalmaztam. A mért abszorpciós és extinkciós adatokat felhasználva, az inverz problémamegoldó eljárás menete a következő volt. Első lépésben minden mért méreteloszlás spektrumot két vagy három log-normális eloszlású módussal illesztettem, majd adott, hullámhosszfüggetlen, $n = 1,35$ valós és kezdeti hullámhosszfüggő képzetes törésmutató értékeket és az illesztett méreteloszlás adatokat felhasználva, kiszámoltam a méretátlagolt extinkciós spektrumot. A komplex törésmutató képzetes részét az adott hullámhosszon a mért méreteloszlás és a SOAP/4 λ -PAS mérőműszerekkel mért abszorpciós adatokból az 4.8.2. egyenlet első tagjának (RMS_{OAC}) minimalizálásával határoztam meg. Ezt követően a független módusok karakterisztikus paramétereit (CMD és GSD) addig változtattam, amíg a mért és a számolt extinkciós spektrum között a legjobb egyezést nem kaptam. A TNC értékek mért paraméterek, azokat nem változtattam az iteráció során. Az így módosított méreteloszlás spektrumot használtam a k paraméter további optimalizálására, majd a módosított k értéket felhasználva az újabb méreteloszlás paramétereit a mért és a számolt extinkciós spektrum közötti különbség további minimalizálásával határoztam meg. Az inverz problémamegoldó algoritmus minden lépésében ún. downhill simplex



4.8.8. ábra: A SAMUM B3 mintán mért extinkciós (bal oldali ábra, fekete vonal) és a mért méreteloszlás spektrum (jobb oldali ábra, fekete négyzet) és a különböző alakfaktorokra és valós törésmutató értékekre kapott számolási eredmények (színes vonalak). A jobb oldali ábrán a méreteloszlás spektrumokhoz tartozó összterfogatok (TVC) is fel vannak tüntetve.

optimizációs algoritmust használtam. Az alakfaktor különböző n értékek mellett kifejtett hatását az extinkciós spektrumra a 4.8.8. ábra mutatja. A 4.8.8. ábráról jól látható, hogy a méreteloszlás adatokból a nyújtott alakú ($\varepsilon = 0,25$) részecskékre számolt extinkciós spektrumok még jelentősen eltérő bemeneti valós törésmutató adatok esetén is jó egyezést, míg a gömbi részecske ($\varepsilon = 1$) feltételezést alkalmazva jelentős eltérést mutatnak a mért adatokhoz képest. Gömbi részecskéket feltételezve az optimalizált méreteloszlás spektrumok is jelentős eltérést mutatnak a mért adatoktól. Az alakfaktor SEM képek elemzéséből kapott eloszlása a kompakt, közel gömbi részecske alak dominanciáját jelezte előre (4.8.7. ábra), ami ellentmondásban van a szimuláció eredményével. Ennek az ellentmondásnak egy lehetséges magyarázata, hogy a részecskék nem random orientációval csapódnak be a szubsztrátra, így a kétdimenziós SEM kép elemzéséből nyert alakfaktorok alkalmazhatósága a valós, random orientációjú, háromdimenziós részecskékre jelentős bizonytalanságot eredményez [119]. A legjobb közelítést minden esetben az elnyújtott ($\varepsilon = 0,25$) szferoid közelítésre kaptam, így az inverz problémamegoldó eljárásban is ezt az értéket és nem a SEM képek elemzéséből kapott eloszlás spektrumot használtam. Megjegyzem, hogy a mért és az optimalizált öszztérfogot $\varepsilon = 0,23$ és $\varepsilon = 1$ közelítést használva minden esetben $\sim 10\%$ eltérést mutatott. Az inverz problémamegoldó algoritmus $k(\lambda)$ értékei $\varepsilon = 0,23$ és $\varepsilon = 1$ közelítést használva, szintén hasonló mértékben ($\sim 9\%$) tértek el egymástól, míg az $n = 1,35 \pm 0,006$ bemeneti paraméterhez köthető, az öszztérfogatban és a $k(\lambda)$ számolásakor megjelenő bizonytalanság $\sim 13\%$ -nak adódott. Az algoritmus által kapott $k(\lambda)$ értékeket és hibahatárokat a vizsgált mintákra a 4.8.9. ábra mutatja.



4.8.9. ábra: A vizsgált minták a mért méreteloszlás és a SOAP adatokból az inverz problémamegoldó algoritmus által számolt $k(\lambda)$ függvénye (balra) és három minta a SOAP és a 4λ -PAS adataiból meghatározott $k(\lambda)$ adatai (jobbra).

A SOAP adatainak felhasználásával a különböző ásványi por aeroszol mintákra számolt k adatokat és a hozzájuk tartozó bizonytalanságokat a 4.8.5. táblázatban foglaltam össze. A 4.8.9. ábrából jól látható, hogy a nagyobb, mint 600 nm hullámhossztartományban

λ [nm]	Burkina Faso		Kairó 2		SAMUM B1		SAMUM B2		SAMUM B3	
	k	Δk	k	Δk	k	Δk	k	Δk	k	Δk
305	0,0495	0,0206	0,0157	0,0043	0,0164	0,0058	0,022	0,0061	0,0168	0,0048
355	0,0321	0,0098	0,0125	0,0034	0,0142	0,0046	0,0178	0,0048	0,0152	0,0043
405	0,0233	0,0067	0,0089	0,0024	0,0117	0,0037	0,0142	0,0038	0,0119	0,0033
455	0,0151	0,0043	0,006	0,0016	0,0093	0,0028	0,0107	0,0028	0,0087	0,0024
505	0,011	0,0031	0,0048	0,0013	0,0081	0,0024	0,009	0,0023	0,0071	0,002
555	0,0061	0,0018	0,0033	0,0009	0,0065	0,0019	0,0066	0,0017	0,0049	0,0014
605	0,0039	0,0012	0,0027	0,0008	0,0056	0,0015	0,0052	0,0013	0,0035	0,001
655	0,003	0,001	0,0023	0,0007	0,0051	0,0014	0,0045	0,0012	0,0031	0,0009
705	0,0027	0,0008	0,0022	0,0006	0,0052	0,0015	0,0044	0,0012	0,003	0,0008
755	0,0026	0,0009	0,0022	0,0006	0,0053	0,0014	0,0045	0,0013	0,0029	0,0008
805	0,0024	0,0008	0,0022	0,0006	0,0053	0,0014	0,0042	0,0013	0,0029	0,0008
855	0,0028	0,0009	0,0022	0,0006	0,0054	0,0015	0,0045	0,0013	0,0031	0,0009
905	0,0027	0,001	0,0022	0,0007	0,0056	0,0015	0,0045	0,0014	0,0032	0,0001
955	0,0028	0,0009	0,0021	0,0006	0,0057	0,0016	0,0042	0,0016	0,003	0,0008

4.8.5. táblázat: Az inverz problémamegoldó algoritmussal a SOAP mért adataiból származtatott k adatok és bizonytalanságaik.

minden minta alacsony és közel hullámhosszfüggetlen, míg a kisebb, mint 600 nm-es hullámhossztartományban folytonosan emelkedő optikai abszorpcióval rendelkezik. A 600 nm alatti emelkedő optikai abszorpció értékek a minták hematit tartalmához köthetők. A hematit jelentős és a rövidebb hullámhosszak felé folytonosan emelkedő fajlagos optikai abszorpcióval rendelkezik a 600 nm alatti hullámhossztartományban [120]. A 4.8.9. ábrán a fent említett szimuláció és a SOAP mérőműszer filteren felhalmozott részecskék szórásához köthető bizonytalanságait is figyelembe vettem [121]. A nagyobb, mint 600 nm hullámhossztartományban az algoritmus által számolt k értékekhez tartozó bizonytalanságok a hosszabb hullámhosszak felé nőnek és több minta esetén meghaladják a számolt értékek változékonyságát. Tekintettel arra, hogy a vizsgált minták méreteloszlása és alakja erős hasonlóságot mutat, a szórás a kalkulált k értékekre egy szisztematikus eltolódást és nem az értékek egymáshoz viszonyított változását kellene, hogy okozza. Felmerült, hogy a nagyobb, mint 600 nm hullámhossztartományban a számolt k értékekben bekövetkező relatív eltérések a SOAP mérőműszer a részecskék szórásához köthető mérési bizonytalanságaihoz köthető. Kihasználva, hogy az aeroszol fotoakusztikus spektroszkópia érzéketlen a részecskék szórására, a k értékeket három mintán a 4 λ -PAS mérőműszer hullámhosszain mért adatokkal is meghatároztam (4.8.9. ábra). Az 4.8.9. ábrán a folytonos vonalak és a sátozott területek a SOAP mérőműszer által mért adatokból, míg a mérési pontok a 4 λ -PAS mérőműszer hullámhosszain mért adatokból származtatott k , valamint az azokhoz tartozó mérési bizonytalanságokat jelölik. Az ábrán a SOAP mérőműszer legkisebb és legnagyobb

hullámhosszán (305 és 950 nm) a származtatott k értékekhez tartozó mérési bizonytalanságokat szintén feltüntettem. Összehasonlítva a SOAP 950 nm-en és a 4 λ -PAS 1064 nm-en mért adataiból származtatott k értékeket láthatjuk, hogy ezek hasonló trendet mutatnak: $k(\text{SAMUM B2}) \gg k(\text{Burkina Faso}) \gg k(\text{Kairo 2})$, azaz a k változását a > 600 nm hullámhossztartományban egyértelműen a minták abszorpciójában fellépő különbségek okozzák. A < 600 nm hullámhossztartományban a 4 λ -PAS mérőműszer 532 és 355 nm hullámhosszain számolt k értékek azonban ellentétes tendenciát mutatnak a SOAP ugyanezen hullámhosszon mért értékeivel. A kalkuláció eredménye 532 nm-en magasabb, míg 355 nm-en alacsonyabb k értékeket adott, mint a SOAP adatok alkalmazása esetén.

Több-hullámhosszú fotoakusztikus mérésekkel aeroszolfázisban elsőként határoztam meg ásványi por összetevők fajlagos abszorpciós együtthatóját az UV-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban. A fenti mérési eredményekkel elsőként igazoltam a gázfázisban optikai abszorpcióra kalibrált fotoakusztikus mérőmódszer alkalmazhatóságát alacsony fajlagos abszorpcióval rendelkező ásványi aeroszol alkotók abszorpciós spektrumának pontos és megbízható meghatározására. Az irodalmi adatok saját mérési körülményeimre adoptált értékeinek felhasználásával elsőként végeztem összehasonlító elemzést a tömb és az aeroszolfázisban mért OAC adatokra. A mérési eredmények igazolták, hogy a részecskeveszteség korrigált aeroszolfázisú mérések jó egyezést mutatnak a különböző eredetű, mintaelőkészítésű és eltérő mérési módszerekkel tömbfázisban mért abszorpciós adatokkal. Igazoltam, hogy a fotoakusztikus mérési módszer alkalmas a tömbi és a részecske fázisú mérések eredményeinek kvantitatív összehasonlítására, ha az összehasonlítás azonos mintán, azonos mintaelőkészítéssel és mérési módszerrel történik. Módosított inverz problémamegoldó algoritmust alkalmazva határoztam meg az ásványi por aeroszol komplex törésmutatójának képzetes részét. A számolásokkal igazoltam, hogy a SEM képek elemzéséből meghatározott alakfaktorok populáció eloszlását a szubsztrátra beeső részecskék orientációja torzítja és hogy a vizsgált szabálytalan formájú ásványi por részecskék jól közelíthetők elnyújtott szferoiddal ($\varepsilon = 0,3$). Független, fotoakusztikus mérésekkel továbbá, hogy a gyengén abszorbeáló > 600 nm-es hullámhossztartományban a számolt k értékek nem a SOAP mérőműszer részecskeszóráshoz köthető bizonytalanságaihoz köthetők.

5. Összefoglalás

A dolgozatban bemutatott kísérleti eredmények a légköri korom és ásványi por részecskék fotoakusztikusan mért abszorpciós spektrumának kvantitatív jellemzése, az abszorpciós spektrum és a részecskék fizikai-kémia tulajdonságai közötti összefüggések feltárása, a fosszilis tüzelőanyagok égetésekor keletkező korom aeroszolkok kontrollált laboratóriumi körülmények közötti előállítás, valamint a kibocsátó források spektrális alapú azonosítása témakörök köré csoportosultak.

1. Több-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszol mérőműszerrel elsőként határoztam meg légköri és kontrollált laboratóriumi körülmények között előállított korom aeroszol részecskék abszorpciós együtthatóit a klímareleváns ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban és elsőként igazoltam az *AAE* hullámhosszfüggését légköri, kőszén és HULIS aeroszol részecskéken [1,2,3]. Párhuzamosan végzett abszorpció és méreteloszlás mérések adatainak felhasználásával elsőként igazoltam, hogy az *AAE* napi ingadozása a kibocsátó források intenzitásában bekövetkező változásokkal magyarázható [3].

2. Különböző mérési helyszíneken és eltérő meteorológiai körülmények között végzett terepi mérésekkel elsőként mutattam ki összefüggést a légköri korom aeroszol részecskék *AAE*, és a párhuzamosan mért fizikai-kémiai jellemzőkből képzett N_{100}/N_{20} , LG/TC, OC_{wb}/EC_{kl} közvetlen, a felporzáshoz köthető K/Fe, K/Ca, K/Si, valamint a gázfázisú CO/NO_x közvetett nyomjelzők között [3]. Szintén elsőként mutattam ki összefüggést légköri aeroszol ökototoxicitása és az *AAE* napszakos ingadozása között [4].

3. Elsőként demonstráltam az impulzus lézer abláció alkalmazhatóságát légköri korom aeroszol standardok és a háztartási kőszén égetésének kontrollált laboratóriumi körülmények közötti előállítására és modellezésére [1,5]. Meghatároztam a lézergenerált korom aeroszolkok karakterisztikus tulajdonságait a generálási paraméterek függvényében. Igazoltam, hogy a nagy tisztaságú monolitikus grafit tömb lézeres gerjesztésével keltett aeroszolkok abszorpciós válaszuk, karakterisztikus méretük, morfológiájuk és molekulaszervezetük tekintetében jól modellezik a légköri BC és a dízel korom aeroszolkokat [5]. A mért és az irodalmi adatokat felhasználva elvégeztem a légköri korom részecskék laboratóriumi modellezésére rutinszerűen alkalmazott szikrakisülésen és gázkeverékek égetésén, valamint az általam javasolt lézeres abláción alapuló módszerek és az általuk

generált korom részecskék sajátosságainak összehasonlító elemzését [6]. Demonstráltam az általam javasolt lézeres gerjesztésen alapuló koromgenerálás egyedi sajátosságait [5,6].

4. Az általam kifejlesztett lézeres koromgenerálási eljárást és fotoakusztikus méréseket alkalmazva elsőként határoztam meg különböző forrásból származó háztartási szén aeroszol részecskék fajlagos abszorpciós koeficienseit és hullámhosszfüggő *AAE* értékeit az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban [1]. Elsőként mutattam ki összefüggést a tömbi szénminták és a belőlük generált korom aeroszol kémiai összetétele, fűtőértéke és a spektrális válasza között [7].

5. Városi környezetben, ahol a korom aeroszol domináns kibocsátó forrásai a közlekedés és a fűtés elsőként dolgoztam ki a méreteloszlás és az abszorpciós spektrum egyidejű mérésén alapuló módszert a kibocsátó források tömegkoncentrációjának valós idejű meghatározására [8]. Elsőként mutattam be valós idejű, a méreteloszlás és az abszorpciós spektrum egyidejű mérésén alapuló eljárást a kibocsátó források *AAE* értékének meghatározására [8].

6. Elsőként és sikeresen demonstráltam a lézer indukált plazma spektroszkópia alkalmazhatóságát a háztartási szén és a korom aeroszol diszkriminatív analízisére [9]. Igazoltam, hogy a hasonlósági függvények (LC, OI, SSD) > 80-os biztonsággal képesek előrejelezni az adott referencia minta kémiai összetételében bekövetkező változásokat és hogy az LDA algoritmus alkalmazásával a szénminták > 90% biztonsággal különböztethetők meg egymástól [9]. Igazoltam, hogy a háztartási szenekből lézeres gerjesztéssel előállított korom aeroszol részecskék közel 90%-os átlagos biztonsággal különböztethetők meg egymástól az intenzitás skálázott CT-algoritmus alkalmazásával [10].

7. Sikeresen demonstráltam a több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságát a dízel korom részecskék abszorpciós válaszána vizsgálatára [11]. Elsőként mutattam ki, hogy a dízelmotor tiszta bioüzemanyaggal (100% FAME) történő járatásakor keletkező korom aeroszol részecskék darabszám-koncentrációja nagyobb, mint a tisztán petróleum alapú üzemanyaggal történő járatáskor keletkező korom részecskék darabszám-koncentrációja [11]. Fotoakusztikus mérésekkel elsőként vizsgáltam a bioüzemanyag bekeverés a generált korom részecskehalmoz abszorpciós válaszára gyakorolt hatását. Sikeresen demonstráltam a párhuzamosan mért méreteloszlás és abszorpciós adatok alkalmazhatóságát a dízel korom részecskék motorterhelés és előkezelési hőmérséklet átmenetekkor fellépő minőségi változásának vizsgálatára [12].

8. Sikeresen és elsőként demonstráltam a több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságát gyengén abszorbeáló ásványi por összetevők abszorpciós spektrumának vizsgálatára az ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban [13]. A mért adatokat a mérési körülményekre adoptált irodalmi adatokkal összehasonlítva igazoltam, hogy az aeroszol fázisban fotoakusztikusan, és a tömbfázisban vagy vékonyrétegen, különböző minta-előkezelési protokollok és mérési módszerek alkalmazásával mért optikai abszorpciós koefficiensek közötti jellemzően jó egyezést, és hogy az egyes mintákon és hullámhossztartományokban fellépő eltérések a legtöbb esetben jól magyarázhatók az alkalmazott mérési módszerek adott hullámhossztartományban fellépő mérési bizonytalanságaival [13]. Nemzetközi együttműködés keretein belül igazoltam a módosított inverziós algoritmus alkalmazhatóságát különböző forrásból származó ásványi por részecskék a komplex törésmutató képzetes tagjának a meghatározására [14]. Igazoltam, hogy a SEM képek kontrasztviszonyainak vizsgálatából származtatott alakfaktorok alkalmazása jelentős bizonytalanságot okoz a számítások eredményeiben és hogy a vizsgált ásványi por részecskék alakja minden minta esetén jól közelíthető egy elnyújtott szferoiddal ($\varepsilon = 0,3$) [14]. Sikeresen demonstráltam, hogy az általam alkalmazott inverziós algoritmusban a mért extinkciós spektrum felhasználható a méreteloszlás spektrum karakterisztikus paramétereinek (*CMD*, *GMD*) optimalizációjára [14].

Az értekezés alapját képező tudományos közleményeim:

1. **Ajtai, T.**, Filep, Á., Kecskeméti, G., Hopp, B., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2011). Wavelength dependent mass-specific optical absorption coefficients of laser generated coal aerosols determined from multi-wavelength photoacoustic measurements. *Applied Physics A*, 103, 1165-1172. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6068-3>
2. Utry, N., **Ajtai, T.**, Filep, Á., Pintér, M. D., Hoffer, A., Bozoki, Z., & Szabó, G. (2013). Mass specific optical absorption coefficient of HULIS aerosol measured by a four-wavelength photoacoustic spectrometer at NIR, VIS and UV wavelengths. *Atmospheric environment*, 69, 321-324. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.003>
3. Utry, N., **Ajtai, T.**, Filep, Á., Pintér, M., Török, Z., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2014). Correlations between absorption Angström exponent (AAE) of wintertime ambient urban aerosol and its physical and chemical properties. *Atmospheric environment*, 91, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.047>
4. Pintér, M., Utry, N., **Ajtai, T.**, Kiss-Albert, G., Jancsek-Turóczi, B., Imre, K., Palágyi, A., Manczinger, L., Vágvolgyi, C., Horváth, E., Kováts, N., Gelencsér, A., Szabó, G. and Bozóki, Z. (2017). Optical Properties, Chemical Composition and the Toxicological Potential of Urban Particulate Matter. *Aerosol Air Qual. Res.* 17: 1515-1526. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.09.0395>.

5. **T. Ajtai**, N. Utry, M. Pintér, G. Kiss-Albert, R. Puskás, Cs. Tápai, G. Kecskeméti, T. Smausz, B. Hopp, Z. Bozóki, Z. Kónya, and G. Szabó. (2015). Microphysical properties of carbonaceous aerosol particles generated by laser ablation of a graphite target. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(3), 1207-1215. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.09.0395>
6. **Ajtai, T.**, Kohut, A., Raffai, P., Szabó, G., & Bozóki, Z. (2022). Controlled laboratory generation of atmospheric black carbon using laser excitation-based soot generator: From basic principles to application perspectives: A review. *Atmosphere*, 13(9), 1366. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1207-2015>
7. Máté Pintér, **Tibor Ajtai**, Gergely Kiss-Albert, Diána Kiss, Noémi Utry, Patrik Janovszky, Dávid Palásti, Tomi Smausz, Attila Kohut, Béla Hopp, Gábor Galbács, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Gábor Szabó, Zoltán Bozóki (2018). Thermo-optical properties of residential coals and combustion aerosols. *Atmospheric environment*, 178, 118-128. <https://doi.org/10.3390/atmos13091366>
8. **Ajtai, T.**, Utry, N., Pintér, M., Major, B., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2015). A method for segregating the optical absorption properties and the mass concentration of winter time urban aerosol. *Atmospheric Environment*, 122, 313-320. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.036>
9. A. Metzinger, D. J. Palásti, É. Kovács-Széles, **T. Ajtai**, Z. Bozóki, Z. Kónya, and G. Galbács, Qualitative Discrimination Analysis of Coals Based on Their Laser-Induced Breakdown Spectra, *Energy & Fuels* 2016 30 (12), 10306-10313, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02279>
10. D.J. Palásti, A. Metzinger, **T. Ajtai**, Z. Bozóki, B. Hopp, É. Kovács-Széles, G. Galbács, Qualitative discrimination of coal aerosols by using the statistical evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy data, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 153, 2019, Pages 34-41, ISSN 0584-8547, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.01.009>.
11. **T. Ajtai**, M. Pintér, N. Utry, G. Kiss-Albert, G. Gulyás, P. Pusztai, R. Puskás, Á. Bereczky, Gy. Szabados, G. Szabó, Z. Kónya, Z. Bozóki, Characterisation of diesel particulate emission from engines using commercial diesel and biofuels, *Atmospheric Environment*, Volume 134, 2016, Pages 109-120, ISSN 1352-2310, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.046>.
12. **Ajtai, T.**, Utry, N., Pintér, M., Abdul R., Kurilla, B., Sárossy, G., Deák, L., Baladincz, J., Raffai, P., Szabó, G and Zoltán Bozóki, The investigation of diesel soot emission using instrument combination of multi-wavelength photoacoustic spectroscopy and scanning mobility particle sizer. *Sci Rep* 14, 2254 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52832-8>.
13. Utry, N., **Ajtai, T.**, Pintér, M., Tombácz, E., Illés, E., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2015). Mass-specific optical absorption coefficients and imaginary part of the complex refractive indices of mineral dust components measured by a multi-wavelength photoacoustic spectrometer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(1), 401-410. <https://doi.org/10.5194/amt-8-401-2015>
14. Wagner, R., **Ajtai, T.**, Kandler, K., Lieke, K., Linke, C., Müller, T., Schnaiter, M., and Vragel, M.: Complex refractive indices of Saharan dust samples at visible and near UV wavelengths: a laboratory study, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2491–2512, <https://doi.org/10.5194/acp-12-2491-2012>

Az eredmények lehetséges hasznosítása:

A bemutatott kísérleti eredményekkel igazoltam az általunk kifejlesztett több-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő berendezés alkalmazhatóságát a légköri széntartalmú aeroszokok abszorpciós spektrumának pontos és megbízható meghatározására a klímareleváns ultraibolya-látható-közeli infravörös hullámhossztartományban. A bemutatott eredmények igazolták továbbá, hogy a különböző forrásból származó széntartalmú aeroszokok abszorpciós spektrumának széles hullámhossztartományban történő meghatározásával újszerű lehetőség nyílt a kibocsátó források valós idejű meghatározására. A légköri korom aeroszol részecskék abszorpciós válasza és a méreteloszlás spektrumuk módusszerkezete között általam kimutatott összefüggés lehetővé tette a kibocsátó források forrásspecifikus *AAE* értékének valós idejű meghatározását. A feltárt összefüggésre alapozva kidolgoztam egy új spektrális alapú forrásazonosító eljárást a kibocsátó források tömegkoncentrációjának valós idejű azonosítására.

Az *AAE* és egyéb forrásspecifikus jellemzők között általam feltárt és számszerűsített összefüggések egyértelműen igazolják a több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságát a levegőminőség valós idejű monitorozására.

Elsőként alkalmaztam lézer ablációs eljárást széntartalmú aeroszol standardok kontrollált laboratóriumi körülmények közötti előállítására. Az általam kidolgozott eljárás újszerű és nagy flexibilitású lehetőséget teremt a korom aeroszol standardok változatos méretű és morfológiájú előállítására és a szilárd fázisú fosszilis energiahordozók égetési körülményeinek reprodukálható és kontrollált laboratóriumi körülmények közötti modellezésére.

A háztartási köszén minták kémiai összetétele, minőségi besorolási osztálya, fűtőértéke és a belőlük előállított széntartalmú aeroszokok abszorpciós válasza között általam feltárt összefüggések újszerű lehetőséget teremtenek a beszállított köszénminták akár valós idejű osztályozására, így megteremtve a valós idejű, helyszíni minőségbiztosítási alkalmazását a bemutatott eljárásnak.

Igazoltam, hogy a köszén és a belőlük lézeres ablációval előállított széntartalmú aeroszokok LIBS spektrumai jó ismételhetőségűek, és az adott minőségi besorolású széntípusra jellemzők. Bizonyítottam, hogy az általam alkalmazott három hasonlósági függvény (LC, OI, QAD) > 80%-os, míg a lineáris diszkriminációs analízis (LDA) > 90%-

os bizonyossággal képes a mintákban bekövetkező minőségi változás és az egyes minták azonosítására. A módszer így lehetőséget teremt arra, hogy pl. egy futószalag mellé telepített LIBS rendszer automatikusan monitorozza az égetéshez használt kőszénminták minőségében bekövetkező változásokat, és hogy bemeneti paramétereket szolgáltatson az optimális égetési körülmények meghatározására.

A dízel korom aeroszolok fotoakusztikus vizsgálatára irányuló kutatásaim igazolták továbbá a több-hullámhosszú fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságát a kibocsátás valós idejű minőségi analízisére és így lehetőséget teremtenek az emissziós alapú környezetbarát üzemanyag-fejlesztéseket támogató kutatások végzésére.

Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretném megköszönni dr. Szabó Gábor akadémikusnak, hogy 2001-ben lehetőséget biztosított számomra, hogy a Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus kutatócsoportjában folytassam a munkám, és hogy mindvégig támogatta, hogy megvalósítsam az elképzeléseimet. Külön szeretném megköszönni neki azt a pozitív, támogató légkört és sok szakmai támogatást, ami a legnehezebb problémák megoldását is elősegítette. Pályafutásom alatt egyetlen olyan esetre sem emlékszem, amikor hiába kértem volna tőle tanácsot, segítséget.

Szeretném megköszönni doktori témavezetőmnek, dr. Bozóki Zoltán professzornak, a Fotoakusztikus kutatócsoport vezetőjének, hogy az érdeklődésemet az aeroszol fotoakusztikus kutatások felé irányította, és hogy az elképzeléseimet mindvégig és ma is támogatta, támogatja.

Köszönöm Dr. Hopp Béla professzornak a lézer ablációs kísérletek során nyújtott hatékony szakmai segítségét és hogy tanszék- és intézetvezetőként folyamatosan támogatott az elképzeléseim megvalósításában.

Köszönettel tartozom Galbács Gábor professzornak a LIBS mérések során felmerült problémák megoldásában és az eredmények feldolgozásában nyújtott hatékony segítségéért.

Köszönöm közvetlen munkatársaimnak, PhD hallgatóimnak: Filep Ágnes, Utry Noémi, Pintér Máté Dániel, Kun-Szabó Fruzsina, Abdul Rahman, Kurilla Boldizsár, Hodovány Szabolcs, hogy munkájukkal hozzájárultak, hogy a kutatási ötleteim a gyakorlatban is megvalósuljanak. Továbbá hálával és köszönettel tartozom a tanszék minden dolgozójának azért a támogató környezetért, amiben örömmel és hatékonyan lehetett dolgozni.

Külön szeretném megköszönni Hopp Bélának, Horváth Lászlónak és Szakáll Miklósnak, hogy idejüket és energiájukat rááldozva többször átnézték a dolgozatot és számos fontos javítást javasoltak.

Hivatkozások

1. S. Fuzzi, U. Baltensperger, K. Carslaw, S. Decesari, H. Denier van der Gon, M. C. Facchini, D. Fowler, I. Koren, B. Langford, U. Lohmann, E. Nemitz, S. Pandis, I. Riipinen, Y. Rudich, M. Schaap, J. G. Slowik, D. V. Spracklen, E. Vignati, M. Wild, M. Williams, and S. Gilardoni (2015). Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmospheric chemistry and physics*, 15(14), 8217-8299.
2. Contini, D., Lin, Y. H., Hänninen, O., & Viana, M. (2021). Contribution of aerosol sources to health impacts. *Atmosphere*, 12(6), 730.
3. T. C. Bond, S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. DeAngelo, M. G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P. K. Quinn, M. C. Sarofim, M. G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S. K. Guttikunda, P. K. Hopke, M. Z. Jacobson, J. W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J. P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S. G. Warren, C. S. Zender. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of geophysical research: Atmospheres*, 118(11), 5380-5552.
4. Andreae, M. O., & Gelencsér, A. (2006). Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(10), 3131-3148.
5. Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., & Arnott, W. P. (2009). Aerosol light absorption and its measurement: A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11), 844-878.
6. Cape, J. N., Coyle, M., & Dumitrean, P. (2012). The atmospheric lifetime of black carbon. *Atmospheric Environment*, 59, 256-263.
7. Choobari, O. A., Zawar-Reza, P., & Sturman, A. (2014). The global distribution of mineral dust and its impacts on the climate system: A review. *Atmospheric Research*, 138, 152-165.
8. Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., & Adams, P. (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric environment*, 34(25), 4215-4240.
9. Paisi, N., Kushta, J., Pozzer, A., Violaris, A., & Lelieveld, J. (2024). Health effects of carbonaceous PM_{2.5} compounds from residential fuel combustion and road transport in Europe. *Scientific Reports*, 14(1), 1530.
10. Rohr, A., & McDonald, J. (2016). Health effects of carbon-containing particulate matter: focus on sources and recent research program results. *Critical Reviews in Toxicology*, 46(2), 97-137.
11. World Health Organization. (2007). Health relevance of particulate matter from various sources: report on a WHO workshop, Bonn, Germany 26-27 March 2007 (No. EUR/07/5067587). Copenhagen: WHO Regional Office for Europe.
12. Twomey, S. J. A. E. (1974). Pollution and the planetary albedo. *Atmospheric Environment* (1967), 8(12), 1251-1256.
13. Albrecht, B. A. (1989). Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245(4923), 1227-1230.

14. G. Myhre, D. Shindell, F.-M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestedt, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura, H. Zhang (2014). Anthropogenic and natural radiative forcing. *Climate Change 2013-The Physical Science Basis*, 659-740.
15. A. Petzold, J. A. Ogren, M. Fiebig, P. Laj, S.-M. Li, U. Baltensperger, T. Holzer-Popp, S. Kinne, G. Pappalardo, N. Sugimoto, C. Wehrli, A. Wiedensohler, and X.-Y. Zhang (2013). Recommendations for reporting "black carbon" measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16), 8365-8379.
16. Pöschl, U. (2003). Aerosol particle analysis: challenges and progress. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 375, 30-32.
17. Jasper F. Kok, Trude Storelvmo, Vlassis A. Karydis, Adeyemi A. Adebisi, Natalie M. Mahowald, Amato T. Evan, Cenlin He & Danny M. Leung (2023). Mineral dust aerosol impacts on global climate and climate change. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4(2), 71-86.
18. Nousiainen, T. (2009). Optical modeling of mineral dust particles: A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(14-16), 1261-1279.
19. Chen, W., Venables, D. S., & Sigrist, M. W. (Eds.). (2021). *Advances in Spectroscopic Monitoring of the Atmosphere*. Elsevier.
20. Evans, L. B., Chen, J. C., & Churchill, S. W. (1964). Scattering of electromagnetic radiation by infinitely long, hollow, and coated cylinders. *JOSA*, 54(8), 1004-1007.
21. Fuller, K. A. (1995). Scattering and absorption cross sections of compounded spheres. III. Spheres containing arbitrarily located spherical inhomogeneities. *JOSA A*, 12(5), 893-904.
22. Fuller, K. A. (1994). Scattering and absorption cross sections of compounded spheres. I. Theory for external aggregation. *JOSA A*, 11(12), 3251-3260.
23. Draine, B. T., & Flatau, P. J. (1994). Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *Josa a*, 11(4), 1491-1499.
24. Singham, S. B., & Bohren, C. F. (1987). Light scattering by an arbitrary particle: a physical reformulation of the coupled dipole method. *Optics Letters*, 12(1), 10-12.
25. Volakis, J. L., Chatterjee, A., & Kempel, L. C. (1994). Review of the finite-element method for three-dimensional electromagnetic scattering. *JOSA A*, 11(4), 1422-1433.
26. Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., Ehlers, K. M., & Arnott, W. P. (2011). Absorption Ångström coefficient, brown carbon, and aerosols: basic concepts, bulk matter, and spherical particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(3), 1217-1225.
27. Lack, D. A., Lovejoy, E. R., Baynard, T., Pettersson, A., & Ravishankara, A. R. (2006). Aerosol absorption measurement using photoacoustic spectroscopy: Sensitivity, calibration, and uncertainty developments. *Aerosol science and technology*, 40(9), 697-708.
28. Andreae, M. O. (2001). The dark side of aerosols. *Nature*, 409(6821), 671-672.
29. Alvarez, R. J., Caldwell, L. M., Wolyn, P. G., Krueger, D. A., McKee, T. B., & She, C. Y. (1993). Profiling temperature, pressure, and aerosol properties using a high spectral resolution lidar employing atomic blocking filters. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 10(4), 546-556.

30. Piironen, P., & Eloranta, E. W. (1994). Demonstration of a high-spectral-resolution lidar based on an iodine absorption filter. *Optics letters*, 19(3), 234-236.
31. Esselborn, M., Wirth, M., Fix, A., Tesche, M., & Ehret, G. (2008). Airborne high spectral resolution lidar for measuring aerosol extinction and backscatter coefficients. *Applied optics*, 47(3), 346-358.
32. Goldsmith, J. E. M., Blair, F. H., Bisson, S. E., & Turner, D. D. (1998). Turn-key Raman lidar for profiling atmospheric water vapor, clouds, and aerosols. *Applied Optics*, 37(21), 4979-4990.
33. Campillo, A. J., & Lin, H. B. (1981, September). Photothermal spectroscopy of aerosols. In *Laser Spectroscopy for Sensitive Detection* (Vol. 286, pp. 24-32). SPIE.
34. Ajtai, T., Filep, Á., Schnaiter, M., Linke, C., Vragel, M., Bozóki, Z., Szabó G., & Leisner, T. (2010). A novel multi-wavelength photoacoustic spectrometer for the measurement of the UV-vis-NIR spectral absorption coefficient of atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 41(11), 1020-1029.
35. Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., ... & Baltensperger, U. (2010). Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(2), 457-474.
36. Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., & Baltensperger, U. (2003). Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34(10), 1445-1463.
37. Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., & Koponen, I. K. (2007). A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(10), 1214-1222.
38. Arnott, W. P., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., & Ogren, J. A. (2005). Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength aethalometer: Evaluation with a photoacoustic instrument and 3-wavelength nephelometer. *Aerosol Science and Technology*, 39(1), 17-29.
39. Arnott, W. P., Moosmüller, H., Rogers, C. F., Jin, T., & Bruch, R. (1999). Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: instrument description. *Atmospheric Environment*, 33(17), 2845-2852.
40. W. P. Arnott, H. Moosmüller, P. J. Sheridan, J. A. Ogren, R. Raspet, W. V. Slaton, J. L. Hand, S. M. Kreidenweis, J. L. Collett Jr. (2003). Photoacoustic and filter-based ambient aerosol light absorption measurements: Instrument comparisons and the role of relative humidity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D1), AAC-15.
41. Ajtai, T., Hodovány, S., Schnaiter, M., Szabó, G., & Bozóki, Z. (2023). Absorption based size characterisation of aerosol by using photoacoustic spectroscopy. *Atmospheric Environment*, 119772.
42. Utry, N., Ajtai, T., Pintér, M., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2014). Wavelength-dependent optical absorption properties of artificial and atmospheric aerosol measured by a multi-wavelength photoacoustic spectrometer. *International Journal of Thermophysics*, 35, 2246-2258.

43. Petzold, A., & Niessner, R. (1996). Photoacoustic soot sensor for in-situ black carbon monitoring. *Applied Physics B*, 63, 191-197.
44. Ajtai, T., Filep, Á., Kecskeméti, G., Hopp, B., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2011). Wavelength dependent mass-specific optical absorption coefficients of laser generated coal aerosols determined from multi-wavelength photoacoustic measurements. *Applied Physics A*, 103, 1165-1172.
45. Utry, N., Ajtai, T., Filep, Á., Pintér, M. D., Hoffer, A., Bozoki, Z., & Szabó, G. (2013). Mass specific optical absorption coefficient of HULIS aerosol measured by a four-wavelength photoacoustic spectrometer at NIR, VIS and UV wavelengths. *Atmospheric environment*, 69, 321-324.
46. Utry, N., Ajtai, T., Filep, Á., Pintér, M., Török, Z., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2014). Correlations between absorption Angström exponent (AAE) of wintertime ambient urban aerosol and its physical and chemical properties. *Atmospheric environment*, 91, 52-59.
47. Utry, N., Ajtai, T., Pintér, M., Tombácz, E., Illés, E., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2015). Mass-specific optical absorption coefficients and imaginary part of the complex refractive indices of mineral dust components measured by a multi-wavelength photoacoustic spectrometer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(1), 401-410.
48. Ajtai, T., Utry, N., Pintér, M., Major, B., Bozóki, Z., & Szabó, G. (2015). A method for segregating the optical absorption properties and the mass concentration of winter time urban aerosol. *Atmospheric Environment*, 122, 313-320.
49. Ajtai, T., Kiss-Albert, G., Utry, N., Tóth, Á., Hoffer, A., Szabó, G., & Bozóki, Z. (2019). Diurnal variation of aethalometer correction factors and optical absorption assessment of nucleation events using multi-wavelength photoacoustic spectroscopy. *Journal of Environmental Sciences*, 83, 96-109.
50. Ajtai, T., Utry, N., Pintér, M., Rahman, A., Kurilla, B., Sárossy, G., ... & Bozóki, Z. (2024). The investigation of diesel soot emission using instrument combination of multi-wavelength photoacoustic spectroscopy and scanning mobility particle sizer. *Scientific Reports*, 14(1), 2254.
51. Lewis, K., Arnott, W. P., Moosmüller, H., & Wold, C. E. (2008). Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual-wavelength photoacoustic instrument. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D16).
52. Voight, S., Orphal, J., & Burrows, J. P. (2002). The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO₂ in the 250-800 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149, 1-7.
53. Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., & Martinon, L. (2009). Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. *Atmospheric Environment*, 43(22-23), 3640-3644.
54. Bond, T. C. (2001). Spectral dependence of visible light absorption by carbonaceous particles emitted from coal combustion. *Geophysical research letters*, 28(21), 4075-4078.
55. Bergstrom, R. W., Russell, P. B., & Hignett, P. (2002). Wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: Predictions and results from the TARFOX

- experiment and implications for the aerosol single scattering albedo. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 59(3), 567-577.
56. Központi Statisztikai Hivatal Szegedi Igazgatósága (2007) Szeged népességének demográfiai és lakáshelyzete, ISBN 978-963-235-145-2.
 57. Wehner, B., & Wiedensohler, A. (2003). Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(3), 867-879.
 58. Bond, T. C., Covert, D. S., Kramlich, J. C., Larson, T. V., & Charlson, R. J. (2002). Primary particle emissions from residential coal burning: Optical properties and size distributions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D21), ICC-9.
 59. Rissler, J., Vestin, A., Swietlicki, E., Fisch, G., Zhou, J., Artaxo, P., & Andreae, M. O. (2006). Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(2), 471-491.
 60. Heintzenberg, J. (1994). Properties of the log-normal particle size distribution. *Aerosol Science and Technology*, 21(1), 46-48.
 61. Schafer, K., Emeis, S., Hoffmann, H., & Jahn, C. (2006). Influence of mixing layer height upon air pollution in urban and sub-urban areas. *Meteorologische Zeitschrift*, 15(6), 647-658.
 62. Petzold, A., Schloesser, H., Sheridan, P. J., Arnott, W. P., Ogren, J. A., & Virkkula, A. (2005). Evaluation of multiangle absorption photometry for measuring aerosol light absorption. *Aerosol science and technology*, 39(1), 40-51.
 63. A. Hoffer, A. Gelencsér, P. Guyon, G. Kiss, O. Schmid, G. P. Frank, P. Artaxo, and M. O. Andreae (2006). Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11), 3563-3570.
 64. Dinar, E., Riziq, A. A., Spindler, C., Erlick, C., Kiss, G., & Rudich, Y. (2008). The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (CRD-AS). *Faraday discussions*, 137, 279-295.
 65. Fine, P. M., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. (2002). Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States. *Environmental science & technology*, 36(7), 1442-1451.
 66. Hans Puxbaum, Alexandre Caseiro, Asunción Sánchez-Ochoa, Anne Kasper-Giebl, Magda Claeys, András Gelencsér, Michel Legrand, Susanne Preunkert, Casimiro Pio (2007). Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D23).
 67. Pachon, J. E., Weber, R. J., Zhang, X., Mulholland, J. A., & Russell, A. G. (2013). Revising the use of potassium (K) in the source apportionment of PM_{2.5}. *Atmospheric Pollution Research*, 4(1), 14-21.
 68. Emma Hedberg, Adam Kristensson, Michael Ohlsson, Christer Johansson, Per-Åke Johansson, Erik Swietlicki, Vaclav Vesely, Ulla Wideqvist, Roger Westerhol (2002). Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove. *Atmospheric Environment*, 36(30), 4823-4837.

69. Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., & Vesely, V. (2004). Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment*, 38(5), 657-673.
70. Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Kreisberg, N. M., Stolzenburg, M. R., & Hering, S. V. (1999). On-road measurement of fine particle and nitrogen oxide emissions from light-and heavy-duty motor vehicles. *Atmospheric Environment*, 33(18), 2955-2968.
71. J. Sandradewi, A. S. H. Prévôt, M. R. Alfarra, S. Szidat, M. N. Wehrli, M. Ruff, S. Weimer, V. A. Lanz, E. Weingartner, N. Perron, A. Caseiro, A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, L. Wacker, Urs Baltensperger (2008). Comparison of several wood smoke markers and source apportionment methods for wood burning particulate mass. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8(2), 8091-8118.
72. Saurer, M., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Sandradewi, J., Baltensperger, U., & Siegwolf, R. T. W. (2009). The influence of traffic and wood combustion on the stable isotopic composition of carbon monoxide. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(9), 3147-3161.
73. Sandra Török, Vilhelm B. Malmborg, Johan Simonsson, Axel Eriksson, Johan Martinsson, Manu Mannazhi, Joakim Pagels & Per-Erik Bengtsson (2018). Investigation of the absorption Ångström exponent and its relation to physicochemical properties for mini-CAST soot. *Aerosol Science and Technology*, 52(7), 757-767.
74. Ess, M. N., & Vasilatou, K. (2019). Characterization of a new miniCAST with diffusion flame and premixed flame options: Generation of particles with high EC content in the size range 30 nm to 200 nm. *Aerosol Science and Technology*, 53(1), 29-44.
75. F.P. Hagen, A. Rinkenburger, J. Günther, H. Bockhorn, R. Niessner, R. Suntz, A. L. oukou, D. Trimis, C. Haisch (2020). Spark discharge-generated soot: Varying nanostructure and reactivity against oxidation with molecular oxygen by synthesis conditions. *Journal of Aerosol Science*, 143, 105530.
76. Malmborg, V., Eriksson, A., Gren, L., Török, S., Shamun, S., Novakovic, M., ... & Pagels, J. (2021). Characteristics of BrC and BC emissions from controlled diffusion flame and diesel engine combustion. *Aerosol Science and Technology*, 55(7), 769-784.
77. Alfè, M., Gargiulo, V., De Luca, O., Rudolf, P., Zhang, B., Sabia, P., & De Joannon, M. (2021). Easy tuning of nanotexture and N doping of carbonaceous particles produced by spark discharge. *Carbon Trends*, 5, 100134.
78. Burtscher, H. (2019). Application of a Spark Discharge Generator for Production of Combustion-Like Aerosols. In *Spark Ablation* (pp. 421-445). Jenny Stanford Publishing.
79. T. Ajtai, N. Utry, M. Pintér, G. Kiss-Albert, R. Puskás, Cs. Tápai, G. Kecskeméti, T. Smausz, B. Hopp, Z. Bozóki, Z. Kónya, and G. Szabó. (2015). Microphysical properties of carbonaceous aerosol particles generated by laser ablation of a graphite target. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(3), 1207-1215.

80. Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731-1742.
81. Tumolva, L., Park, J. Y., Kim, J. S., Miller, A. L., Chow, J. C., Watson, J. G., & Park, K. (2010). Morphological and elemental classification of freshly emitted soot particles and atmospheric ultrafine particles using the TEM/EDS. *Aerosol Science and Technology*, 44(3), 202-215.
82. Ajtai, T., Kohut, A., Raffai, P., Szabó, G., & Bozóki, Z. (2022). Controlled laboratory generation of atmospheric black carbon using laser excitation-based soot generator: From basic principles to application perspectives: A review. *Atmosphere*, 13(9), 1366.
83. Schnaiter, M., Horvath, H., Möhler, O., Naumann, K. H., Saathoff, H., & Schöck, O. W. (2003). UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 34(10), 1421-1444.
84. Richard H. Moore, Luke D. Ziemba, Dabrina Dutcher, Andreas J. Beyersdorf, Kevin Chan, Suzanne Crumeyrolle, Timothy M. Raymond, Kenneth L. Thornhill, Edward L. Winstead & Bruce E. Anderson (2014). Mapping the operation of the miniature combustion aerosol standard (Mini-CAST) soot generator. *Aerosol Science and Technology*, 48(5), 467-479.
85. Liousse, C., Penner, J. E., Chuang, C., Walton, J. J., Eddleman, H., & Cachier, H. (1996). A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D14), 19411-19432.
86. Máté Pintér, Tibor Ajtai, Gergely Kiss-Albert, Diána Kiss, Noémi Utry, Patrik Janovszky, Dávid Palásti, Tomi Smausz, Attila Kohut, Béla Hopp, Gábor Galbács, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Gábor Szabó, Zoltán Bozóki (2018). Thermo-optical properties of residential coals and combustion aerosols. *Atmospheric environment*, 178, 118-128.
87. R. M. Healy, J. Sciare, L. Poulain, M. Crippa, A. Wiedensohler, A. S. H. Prévôt, U. Baltensperger, R. Sarda-Estève, M. L. McGuire, C.-H. Jeong, E. McGillicuddy, I. P. O'Connor, J. R. Sodeau, G. J. Evans, and J. C. Wenger (2013). Quantitative determination of carbonaceous particle mixing state in Paris using single-particle mass spectrometer and aerosol mass spectrometer measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(18), 9479-9496.
88. Sandradewi, Jisca, Andre SH Prévôt, Sönke Szidat, Nolwenn Perron, M. Rami Alfarra, Valentin A. Lanz, Ernest Weingartner, and U. R. S. Baltensperger. (2008). Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environmental science & technology*, 42(9), 3316-3323.
89. Peter Zotter, Hanna Herich, Martin Gysel, Imad El-Haddad, Yanlin Zhang, Griša Močnik, Christoph Hüglin, Urs Baltensperger, Sönke Szidat, and André S. H. Prévôt (2017). Evaluation of the absorption Ångström exponents for traffic and wood burning in the Aethalometer-based source apportionment using radiocarbon measurements of ambient aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(6), 4229-4249.
90. Miriam Elser, Carlo Bozzetti, Imad El-Haddad, Marek Maasikmets, Erik Teinmaa, Rene Richter, Robert Wolf, Jay G. Slowik, Urs Baltensperger, and André S. H.

- Prévôt (2016). Urban increments of gaseous and aerosol pollutants and their sources using mobile aerosol mass spectrometry measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(11), 7117-7134.
91. Johan Martinsson, Hafiz Abdul Azeem, Moa K. Sporre, Robert Bergström, Erik Ahlberg, Emilie Öström, Adam Kristensson, Erik Swietlicki, and Kristina Eriksson Stenström (2017). Carbonaceous aerosol source apportionment using the Aethalometer model–evaluation by radiocarbon and levoglucosan analysis at a rural background site in southern Sweden. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(6), 4265-4281.
92. Jereb, B., Batkovič, T., Herman, L., Šipek, G., Kovše, Š., Gregorič, A., & Močnik, G. (2018). Exposure to black carbon during bicycle commuting–alternative route selection. *Atmosphere*, 9(1), 21.
93. Lei Zhang , Zhi-Yu Hu, Wang-Bao Yin, Dan Huang, Wei-Guang Ma, Lei Dong, Hong-Peng Wu, Zhi-Xin Li, Lian-Tuan Xiao & Suo-Tang Jia (2012). Recent progress on laser-induced breakdown spectroscopy for the monitoring of coal quality and unburned carbon in fly ash. *Frontiers of Physics*, 7, 690-700.
94. Yuan, T., Wang, Z., Lui, S. L., Fu, Y., Li, Z., Liu, J., & Ni, W. (2013). Coal property analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(7), 1045-1053.
95. Gaft, M., Dvir, E., Modiano, H., & Schone, U. (2008). Laser induced breakdown spectroscopy machine for online ash analyses in coal. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(10), 1177-1182.
96. Mateo, M. P., Nicolas, G., & Yanez, A. (2007). Characterization of inorganic species in coal by laser-induced breakdown spectroscopy using UV and IR radiations. *Applied Surface Science*, 254(4), 868-872.
97. Palásti Dávid Jenő, Doktori értekezés, Szegedi Tudományegyetem (2022) Teljesítménynövelő technikák és analitikai módszerek fejlesztése a lézer indukált plazma spektroszkópiában. <https://doktori.bibl.u-szeged.hu/id/eprint/11291/>
98. Carranza, J. E., & Hahn, D. W. (2002). Plasma volume considerations for analysis of gaseous and aerosol samples using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(11), 1534-1539.
99. Wisbrun, R., Schechter, I., Niessner, R., Schroeder, H., & Kompa, K. L. (1994). Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 66(18), 2964-2975.
100. Pearson, K. (1901). LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science*, 2(11), 559-572.
101. A. Rácz, D. Bajusz, K. Héberger: Applied Chemoinformatics: Achievements and Future opportunities, Chapter 9, *Chemometrics in Analytical Chemistry*, editors: T. Engel, J. Gastieger, Wiley and Sons (2018).
102. Borosy, A. P., Héberger, K., Horvai Gy, K. I., Lengyel, A., Paksy, L., Rajkó, R., & Szepesváry, P. (2001). Sokváltozós adatelemzés (kemometria).
103. T. Ajtai, M. Pintér, N. Utry , G. Kiss-Albert , G. Gulyás , P. Pusztai , R. Puskás, Á. Bereczky , Gy. Szabados, G. Szabó , Z. Kónya , Z. Bozóki (2016). Characterisation of diesel particulate emission from engines using commercial diesel and biofuels. *Atmospheric Environment*, 134, 109-120.

104. Burtcher, H. (2005). Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Journal of Aerosol Science*, 36(7), 896-932.
105. Cheng, M. D. (2013). Classification of volatile engine particles. *Aerosol and Air Quality Research*, 13(5), 1411-1422.
106. Von der Weiden, S. L., Drewnick, F., & Borrmann, S. J. A. M. T. (2009). Particle Loss Calculator—a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2(2), 479-494.
107. Pascal Guyon, Olivier Boucher, Bim Graham, Jens Beck, Olga L. Mayol-Bracero, Gregory C. Roberts, Willy Maenhaut, Paulo Artaxo, Meinrat O. Andreae (2003). Refractive index of aerosol particles over the Amazon tropical forest during LBA-EUSTACH 1999. *Journal of Aerosol Science*, 34(7), 883-907.
108. Egan, W. G., & Hilgeman, T. W. (1980). *Optical Properties of Inhomogeneous Materials: Applications to Geology, Astronomy, Chemistry, and Engineering*. J. Opt. Soc. Am, 70(11).
109. Arakawa, E. T., Tuminello, P. S., Khare, B. N., Millham, M. E., Authier, S., & Pierce, J. (1997). Measurement of optical properties of small particles (No. ORNL/CP-95872; CONF-9706222-). Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States).
110. Querry, M. R. (1985). Optical constants. Contractor report.
111. SOPRA N&K database,. URL: <http://www.sopra-sa.com/more/database.asp>.
112. Ghosh, G. (1999). Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals. *Optics communications*, 163(1-3), 95-102.
113. Mogili, P. K., Yang, K. H., Young, M. A., Kleiber, P. D., & Grassian, V. H. (2007). Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components: Broadband IR-UV extinction spectra. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D21).
114. McNeil, L. E., & French, R. H. (2000). Multiple scattering from rutile TiO₂ particles. *Acta materialia*, 48(18-19), 4571-4576.
115. Linke, C., Möhler, O., Veres, A., Mohácsi, Á., Bozóki, Z., Szabó, G., & Schnaiter, M. (2006). Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11), 3315-3323.
116. A. Schladitz, T. MÜLLER, N. Kaaden, A. Massling, K. Kandler, M. Ebert, S. Weinbruch, C. Deutscher & A. Wiedensohler (2009). In situ measurements of optical properties at Tinfou (Morocco) during the Saharan Mineral Dust Experiment SAMUM 2006. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 61(1), 64-78.
117. Reid, J. S., Jonsson, H. H., Maring, H. B., Smirnov, A., Savoie, D. L., Cliff, S. S., Reid, E. A., Livingston, J. M., Meier, M. M., Dubovik, O., and Tsay, S. C (2003). Comparison of size and morphological measurements of coarse mode dust particles from Africa. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D19).
118. Müller, T., Schladitz, A., Massling, A., Kaaden, N., Kandler, K., & Wiedensohler, A. (2009). Spectral absorption coefficients and imaginary parts of refractive indices of Saharan dust during SAMUM-1. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 61(1), 79-95.

119. R. Wagner, T. Ajtai, K. Kandler, K. Lieke, C. Linke, T. Müller, M. Schnaiter, and M. Vragel (2012). Complex refractive indices of Saharan dust samples at visible and near UV wavelengths: a laboratory study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(5), 2491-2512.
120. Sokolik, I. N., & Toon, O. B. (1999). Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D8), 9423-9444.
121. Müller, T., Schladitz, A., Kandler, K., & Wiedensohler, A. (2011). Spectral particle absorption coefficients, single scattering albedos and imaginary parts of refractive indices from ground based in situ measurements at Cape Verde Island during SAMUM-2. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 63(4), 573-588.