

LÉZERGENERÁLT KOROM-AEROSZOLOK FOTOAKUSZTIKUS VIZSGÁLATA

Utry Noémi¹, Ajtai Tibor², Smausz Kolombán Tomi², Kecskeméti Gabriella¹, Tápai Csaba¹, Pintér Máté¹, Hopp Béla¹, Bozóki Zoltán²

¹Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

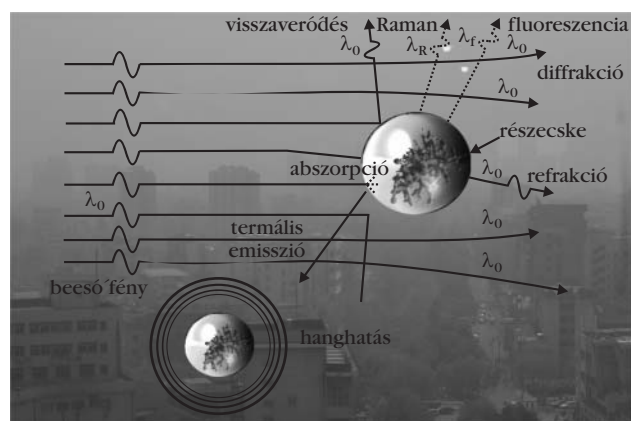
²Szegedi Tudományegyetem, MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport

Napjaink egyik, társadalmi és gazdasági vonatkozása miatt is jelentős kutatási területe az antropogén eredetű (emberi tevékenység következtében a légkörbe kerülő) légszennyezők klimatikus és emberi egészségre gyakorolt hatásának vizsgálatára irányul. Kezdetben a Föld és légkörének sugárzásos egyensúlyában bekövetkező változásokért kizárólag a 19. század derekától bekövetkező robbanásszerű ipari fejlődés következtében a légkörbe kerülő, hosszú életidejük miatt ott folyamatosan felhalmozódó, üvegházhatású gázokat tették felelőssé. Az antropogén eredetű, nem gázfázisú légszennyezők klimatikus hatására csak évtizedekkel később figyeltek fel a szakemberek. A légköri részecskék (aeroszolkok) a rájuk eső elektromágneses sugárzást szórhatják és elnyelhetik (közvetlen hatás). A szórás és a magasabb légrétegekben történő elnyelődés csökkenti a földfelszínre beérkező elektromágneses sugárzás nagyságát, ezáltal hűti, míg a felszín közeli abszorpció fűti a légkört. Az aeroszolkok a felhők szerkezeti és spektrálátviteli sajátosságait befolyásolva megváltoztatják azok életidejét és reflexió (fényvisszaverő) képességét is (közvetett hatás). Az első becslések az antropogén eredetű légköri részecskék sugárzásos egyensúlyt befolyásoló hatására a 80-as években készültek. Ezen becslések az akkor még a légkörben dominánsnak gondolt és gömb alakúnak feltételezett (elhanyagolható abszorpcióval rendelkező) szulfát aeroszolkok 2-3 K nagyságú globális, átlagos hőmérsékletcsökkentő hatását jelezték előre, ami összemérhető nagyságú a CO₂ gáz globális, átlagos hőmérsékletemelő hatásával. Míg az üvegházhatású gázok elsősorban az infravörös, addig az aeroszolkok a látható és az ultravioleta tartományban befolyásolják jelentősen a sugárzásos egyensúlyt. A szakirodalomban ekkor terjedt el az üvegházhatás analógiájára és némi ironikus áthallást megengedve a fehérházhatás kifejezés a légköri aeroszolkok klimatikus hatásának jellemzésére [1]. Ezek és az ezt követő kalkulációk közös jellemzője, hogy csak nagy bizonytalanság mellett meghatározottak. Az aeroszolkok sugárzásos egyensúlyra kifejtett hatásának számolásakor fellépő bizonytalanságok forrásai: a térbeli és időbeli koncentrációada-

tok hiányos ismerete, az aeroszolkok üvegházhatású gázokhoz képest rövid légköri tartózkodási ideje és epizodikus (például esővel történő) kimosódása, a spektrális sajátosságaik időbeni változása, illetve szórási koefficiensük jelentős függése a relatív páratartalomtól (RH). A legnagyobb bizonytalanságot azonban az a megközelítés okozta, hogy a légköri aeroszolkokat döntően szóró részecskéként írják le, elhanyagolva az abszorptív frakció járulékát. Csak az utóbbi évtizedekben kezdtek a légköri aeroszolkok tömegkoncentrációjában valóban elhanyagolható mennyiségű, de a darabszám-koncentrációban domináns, abszorpcióval rendelkező korom-nanorészecskék klimatikus hatásával intenzíven foglalkozni. Kiderült, hogy a légkör finomfrakcióját (< PM₁; az 1 µm-nél kisebb aerodinamikai átmérővel rendelkező aeroszolkok) meghatározóan kitevő korom-nanoaeroszolkok jelentősen befolyásolják a sugárzásos egyensúlyt. A legújabb (2013-ban megjelent), a korom-aeroszolkok klimatikus hatására vonatkozó tudományos összegzés szerint a korom a második legfontosabb antropogén eredetű légszennyező (csak a CO₂ gáznak van nagyobb klimatikus hatása) [2]. Fontossága ellenére a légköri aeroszolkok abszorpció, illetve a korom-aeroszolkok spektrális válaszárol a gyakorlatban is alkalmazható megbízható mérőmódszerek/mérőműszerek hiánya miatt keveset tudunk.

Jelenleg az egyetlen olyan méréses technikai eljárás, amely képes a légköri korom-aeroszolkok abszorpció választékán fényszórásra érzéketlen módon, in-situ (az aeroszolkok természetes állapotában történő) meghatározására, a fotoakusztikus spektroszkópia (1. ábra).

1. ábra. A fény-aeroszol kölcsönhatáskor fellépő fizikai folyamatok és a fotoakusztikus jelkeltés elve.



A 2013. évi Magyar Fizikus Vándorgyűlésen elhangzott előadás írott változata.

Jelen kutatás az OTKA (K 101905), TÁMOP-4.2.2A-11/KONV-2012-0060 és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047 projektek keretében készült. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

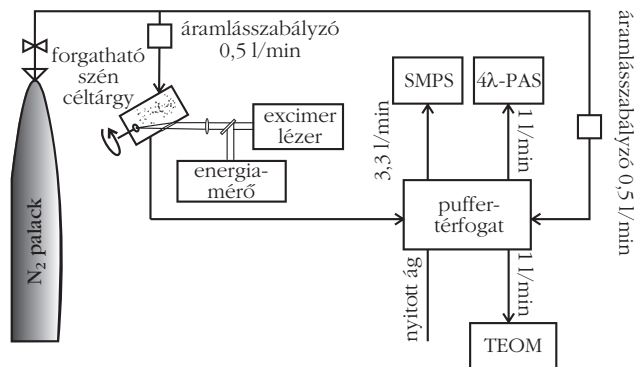
A légkörben lejátszódó fény-aeroszol kölcsönhatások közül csak az abszorpció kelt fotoakusztikus jelet, így a fotoakusztikus jelkeltés egyedülálló lehetőséget biztosít a légköri aeroszolok fényelnyelő képességének valós idejű, kvalitatív, keresztteffektusoktól mentes vizsgálatára. A fotoakusztikus jelkeltés elve röviden a következő: a mintatérben (jellemzően hengerrezonátorban) átvezetett aeroszolat tartalmazó gázelegyet (levegő) lézeresen gerjesztjük (kivilágítjuk). A gerjesztés során az aeroszolok abszorbeálják a rájuk eső elektromágneses sugárzás egy részét. Az elnyelt energia az aeroszol hőmérsékletének növelésére fordítódik, majd hővezetés révén átadódik a környezetének, aminek következtében megnő a hőmérséklet és a nyomás a mintatérben. Modulált (szaggatott) fénnel történő megvilágítás esetén a moduláció frekvenciájával megegyező nyomásingadozás (hang) lép fel, amit egy a rezonátorban elhelyezett mikrofon segítségével konvertálnak elektromos jellé. Mivel az energiaátadás véges idő alatt megy végbe, a nyomásingadozás (akusztikus hullám) periodicitása fáziskéséssel ugyan, de megegyezik a gerjesztő fény modulációs frekvenciájával, intenzitása pedig arányos a fényelnyelés mértékével, így a minta abszorpciós koeficiensével. A fotoakusztikus rendszerek válaszában ismert optikai abszorpciós koeficiensű abszorberekkel (gáz vagy aeroszol) történő kalibrálása lehetővé teszi, hogy ne csak arányosságot, hanem a mért minta (m^{-1}) dimenziójú optikai abszorpciós együtthatójának abszolút értékét is meghatározzuk a fotoakusztikus jelből.

Az utóbbi időben számos, főként mérési tapasztalatokon alapuló tudományos eredmény igazolta, hogy a korom-aeroszolok abszorpciós spektruma és kémiai összetétele között van összefüggés, és hogy ezt az összefüggést kihasználva a légköri korom-aeroszolok kémiai összetétele egy fizikai mennyiség (optikai abszorpció) több hullámhosszon történő mérésével azonosíthatóvá válik. Az abszorpciós spektrum jellemzése az *AAE* (abszorpciós Angström-exponens) karakterisztikus paraméter használatos.

$$\frac{\alpha_{abs}(\lambda_1)}{\alpha_{abs}(\lambda_2)} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-AAE},$$

ahol α_{abs} a vizsgált aeroszol (m^{-1}) dimenziójú abszorpciós együtthatója, λ a gerjesztés hullámhossza (nm), *AAE* pedig a dimenziómentes abszorpciós Angström-exponens. A helyzet tovább egyszerűsödik, ha figyelembe vesszük, hogy az egyes korom-aeroszoltípusok abszorpciós válasza az ultraibolya és a látható hullámhossztartományban a rövidebb hullámhosszak felé monoton növekvő, vagy gyorsuló ütemben monoton növekvő függvényvel írható le. Ebben az esetben ugyanis a spektrumon keresztüli összetétel-azonosítás feltétele a több hullámhosszú, lehetőleg UV hullámhosszakat is tartalmazó gerjesztés és a fotoakusztikus detektálás kombinációja.

Az MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoportjában fejlesztették ki az első olyan több hullámhosszú ger-

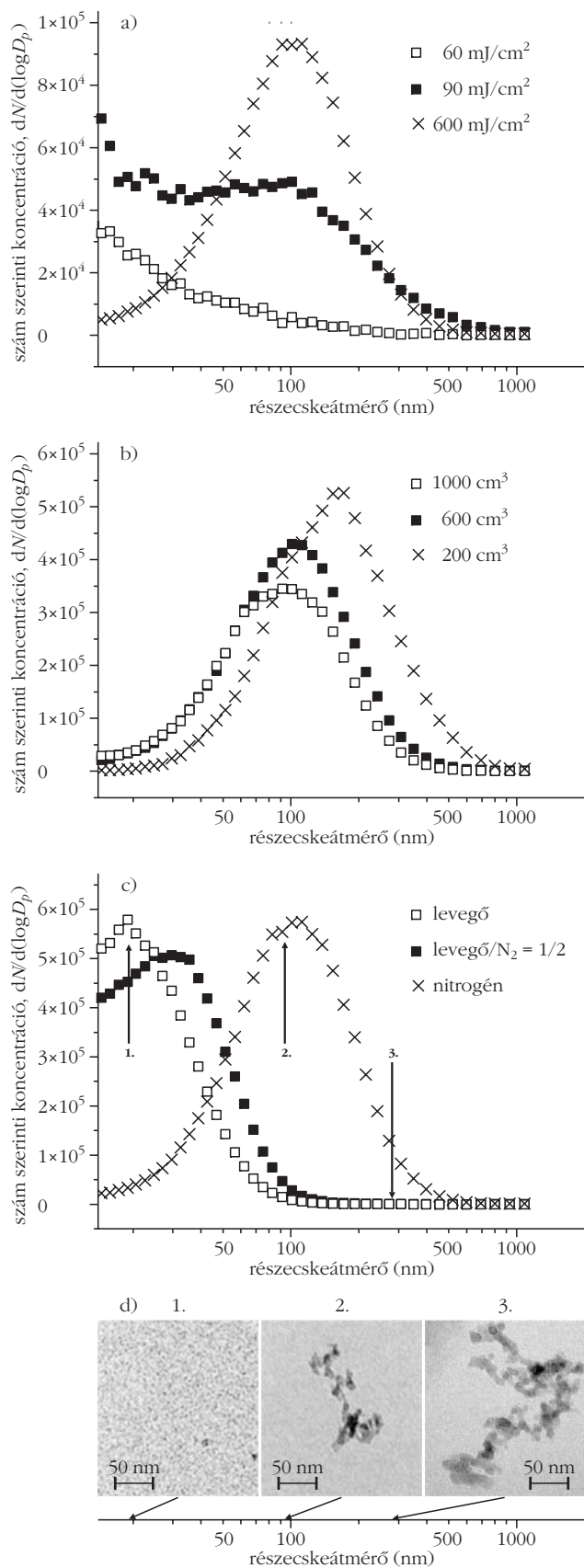


2. ábra. Lézeres ablációs mérési elrendezés koromgenerálásra. A generált koromrészecskék karakterizálására használt detektorok: 4λ-PAS (fotoakusztikus korommérő), SMPS (differenciális mozgékonyág szerinti részecskeszeptor + kondenzációs részecskeszámláló), TEOM (kúpos elemű oszcilláló mikromérleg).

jesztést is alkalmazó fotoakusztikus koromdetektort, amely a filteres mintavétel hibáitól mentesen képes a légköri korom-aeroszolok abszorpciós spektrumának in-situ mérésére a teljes klímareleváns és a fotokémiai aktív UV hullámhossztartományban, lehetővé téve nemcsak az *AAE*, hanem az *AAE* hullámhosszfüggésének a vizsgálatát is.

A légköri korom-aeroszolok spektrális válasza még rövid életidejük alatt is jelentősen változhat (változik is) a légkörben lejátszódó fizikai-kémiai kölcsönhatások következtében, így a közvetlen (légkörben történő) vizsgálatokból levont következtetések megbízhatósága erősen korlátozott. A spektrumban bekövetkező változások mögötti fizikai folyamatok jobb megértéséhez szükség van modell korom-aeroszolok laboratóriumi körülmények közötti generálására és vizsgálatára. Az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének Lézerablációs Kutatócsoportjában került kifejlesztésre és tesztelésre az első olyan koromgenerátor, amely képes a generált korom méretét, alakját, illetve a gázkörnyezet összetételét egymástól függetlenül, kontrollált módon befolyásolni (2. ábra).

Ebben az elrendezésben egy impulzusüzemű KrF excimer lézerekkel ($\lambda = 248$ nm, FWHM = 18 ns) abláljuk a forgatható mintatartóra rögzített szénmintákat és az így generált koromrészecske-halmazt az ablációs kamrán átvezetett gázárammal juttatjuk a detektorokba. A lézerimpulzus energiája, illetve a mintára jutó energiasűrűség változtatásával lehetőség van a generált részecskekeletkezés méreteloszlásának befolyásolására (3. ábra). A korom-aeroszolok fraktál aggregátumok, amelyek a koromképződés első fázisában keletkezett grafitos szerkezettel rendelkező gömbi részecskék ütközésével alakulnak ki (DLA, diffúzió limitált aggregáció). A 3. ábrán látható, hogy az impulzusenergia alacsonyabb értékeinél elsődleges részecskék (monomerek) képződése figyelhető meg (üres négyzettel jelölt görbe), majd az impulzusenergia növelésével beindul az aggregátumképződés, amelyet a teli négyzettel jelölt görbén látható „váll” jelez. Tovább emelve a KrF excimer lézer energiáját, az aggregátumok száma dominánssá válik az elsődleges részecskék rovására (csillaggal jelölt görbe). Az ablációs kamrán



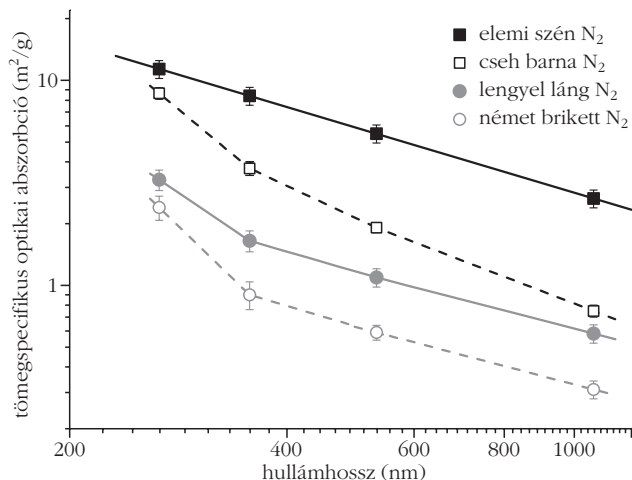
3. ábra. Az abláció működési paramétereinek – a) lézereenergia b) áramlási sebesség, c) háttérgáz-összetétel – hatása a generált részecskék méreteloszlására, illetve d) TEM (transzmissziós elektronmikroszkóp) felvételek a különböző méretű részecskékről.

átvezetett puffergáz áramlási sebességének a változtatásával a monomerek időegység alatti összekapcsolódási valószínűsége, így a fraktál aggregátumok morfológiája szintén befolyásolható lesz (3.b ábra). Az áramlási sebesség csökkentésével a részecskék kamrabeli tartózkodási ideje, illetve a monomerek szám szerinti koncentrációja is növekszik, mindez nagyobb ütközési valószínűséget eredményez, megnövelve a képződő aggregátumok számát és méretét. Végül a puffergázelegy összetételének változtatásával eltérő légköri körülmények modellezésére is van lehetőség ebben az elrendezésben (3.c ábra). Levegőben, tehát oxigén jelenlétében az ablált szénmennyiség egy része szén-monoxiddá alakul, a monomerek mérete nem éri el azt a határátméret, amelynek átlépése után a koaguláció (ütközés-együttmaradás) beindulhatna (üres négyzettel jelölt görbe). Csökkentve az oxigén arányát a puffergázban, a monomerek mérete növekedni kezd (teli négyzettel jelölt görbe), nitrogénben történő ablációnál pedig az aggregátumképződés válik dominánssá (csillaggal jelölt görbe).

A fent bemutatott kísérleti elrendezésben nagy tisztaságú elemi szén és különböző eredetű (kémiai összetételű) háztartási szénmintákból lézergenerált korom-aeroszlok abszorpciós spektrumát határoztuk meg az általunk kifejlesztett négy hullámhosszon működő fotoakusztikus koromgenerátor segítségével. A háztartási szén égetésénél keletkező korom-aeroszlok a fosszilis tüzelőanyagok égetése során keletkező korom-aeroszlok akár 50%-át is kitehetik [3], ami közel 20% hozzájárulást ad a sugárzásos egyensúly globális átlagos értékéhez. Fontossága ellenére a háztartási szén-aeroszlok spektrális sajátosságaival foglalkozó kutatások száma aránytalanul kevés, hovatovább a rendelkezésre álló adatok megbízhatósága több esetben kérdéses. Ennek valószínű oka, hogy a korom-aeroszlok emissziójának globális eloszlása igen változatos képet mutat. Kínában a háztartási szén égetésekor keletkezett korommennyiség a teljes korommennyiség 50%-át is elérheti [4], míg a fejlettebb gazdaságokban ez az érték lényegesen kisebb, így ott főként az ipari szén égetésekor keletkező korom-aeroszlok karakterizálására fektetik a hangsúlyt.

A 4. ábrán látható a háztartási szén-aeroszlok a fenti mérési elrendezésben fotoakusztikusan meghatározott abszorpciós spektruma, amely az első in-situ, a filteres mintavétel hibáitól mentes háztartási szén-aeroszol spektrum. Log-log reprezentációban a mért optikai abszorpciós koefficiensekre illesztett egyenesek meredeksége az adott hullámhossztartományhoz tartozó AAE értékeket reprezentálja. A különböző hullámhosszpárokhoz tartozó AAE értékeket az 1. táblázat tartalmazza.

Látható, hogy az elemi szénből generált korom-aeroszol – ami a frissen emittált dízelkorom modelljéül szolgál – AAE értéke közel 1, és a teljes mérési tartományban független a hullámhossztól. A szénmintákból generált korom-aeroszlok AAE értéke egy mástól eltérő, egynél nagyobb és hullámhosszfüggő értékkel rendelkeznek. Tehát bizonyítottuk, hogy az



4. ábra. Lézeres ablációval generált elemi szén és eltérő kémiai összetétellel rendelkező háztartásiszén-aeroszolok fotoakusztikusan mért abszorpciós spektruma.

UV tartományban végzett mérésekkel a korom-aeroszolok abszorpciós spektrumának a szerkezete is vizsgálható. Az eltérő kémiai összetétel az abszorpciós spektrum szerkezetében is megjelenik. Továbbá, mivel nem találtunk összefüggést a rövidebb és a hosszabb hullámhossztartományokban meghatározott *AAE* értékek között, feltételezhető, hogy nemcsak az *AAE*, de annak hullámhosszfüggése is összetétel-jellemző. A következő kísérleti feladat a kémiai összetétel és az abszorpciós spektrum jellemzésére használt

1. táblázat

Különböző hullámhosszpárokhoz tartozó *AAE* értékek

szénfajta	abszorpciós Angström-exponens (<i>AAE</i>)		
	266-355	355-532	532-1064
elemi szén	1,05	1,04	1,05
lengyel lángborsó	1,71	1,23	1,08
cseh barnaszén	2,01	1,60	1,31
német brikett	1,87	1,42	1,13

AAE értékek közötti összefüggések számszerűsítése. Amennyiben a most még csak munkahipotézisként kezelt fizikai-kémiai összefüggés valóban fennáll, a fenti mérési eredmények újszerű, a jelenlegieknél gyorsabb válaszidejű forrásazonosító eljárások kidolgozását teszik lehetővé.

Irodalom

1. S. E. Schwartz: The whitehouse effect – shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview. *J. Aerosol Sci.* 27/3 (1996) 359–382.
2. T. C. Bond et al.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118/11 (2013) 5380–5552.
3. T. C. Bond: *Light absorption by primary particles from fossil-fuel combustion: Implications for radiative forcing*. Ph. D. dissertation, Univ of Wash., Seattle, 2000.
4. Streets et al.: Black carbon emissions in China. *Atmosph. Environ.* 35 (2001) 4281–4296.