

AEROSZOLOK ABSZORPCIÓS ÅNGSTRÖM- EXPONENSÉNEK ÉS MÉRETELOSZLÁSÁNAK MÉRÉSE – A FORRÁSAZONOSÍTÁS LEHETŐSÉGÉNEK VIZSGÁLATA

PhD értekezés tézisei

FILEP ÅGNES

Környezettudományi Doktori Iskola
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

Témavezetők:

Dr. Bozóki Zoltán – tudományos főmunkatárs

Dr. Ajtai Tibor – tudományos ügyintéző



Szeged

2012

1. Bevezetés

A légköri aeroszol kibocsátó forrásainak azonosítása a környezetkutatás egyik meghatározó témaköre napjainkban. A probléma fontosságát számos európai és nemzetközi egyezmény és határozat bizonyítja. A hatodik környezetvédelmi cselekvési program keretén belül elindított Tiszta levegőt Európának program (*Clean Air For Europe – CAFE Programme*) a legnagyobb egészségügyi veszélyt jelentő légszennyezőként kezeli a légköri aeroszolt. A program lehetőséget ad a bizonyítottan országhatáron kívüli források hozzájárulásának levonására az országos szennyezési értékből, egyúttal felszólítja a tagállamokat a kibocsátás forrásonkénti csökkentésére. Ezen feladatoknak megfelelően az aeroszolkutatásban is fokozatosan átteődik a hangsúly a mennyiségi analízisről a minőségre.

A Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportja 2003 óta folytat aeroszolkészlet minőségi analízisére vonatkozó kísérleteket. Ezen munkába csatlakoztam be 2006-ban diplomamunkásként.

A dolgozatomban bemutatott laboratóriumi és terepi mérések célja egy optikai elvű, valós idejű aeroszol forrásazonosító eljárás alapjainak kidolgozása volt. Munkám során azt vizsgáltam, hogy hogyan változik az aeroszol optikai abszorpciójának hullámhosszfüggése, ha változik méreteeloszlása, illetve kémiai összetétele, valamint azt, hogy ebből a változásból lehet-e következtetni a kibocsátó források egymáshoz viszonyított intenzitására. Vizsgálataimhoz egy saját fejlesztésű négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolkészlet (4 λ -PAS), valamint két kereskedelmi forgalomban kapható részecske méreteloszlásmérő műszert alkalmaztam (SMPS+OPC).

2. Célkitűzések

Korábbi eredményeink igazolták, hogy az általunk kifejlesztett négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolkészlet alkalmas a légköri aeroszol optikai abszorpciójának mérésére akár terepi körülmények között is [11]. Laboratóriumi kísérleteinkkel azt is bizonyítottuk, hogy a műszer, köszönhetően kiemelkedően széles mérési hullámhossztartományának, képes a különböző kémiai összetételű szén-aeroszolkészlet megkülönböztetésére [10].

Ezek alapján célul tűztem ki egy valós idejű, optikai elvű forrásazonosító eljárás alapjainak kidolgozását laboratóriumi és terepi körülmények között.

A kitűzött cél eléréséhez a következő részfeladatokat végeztem el:

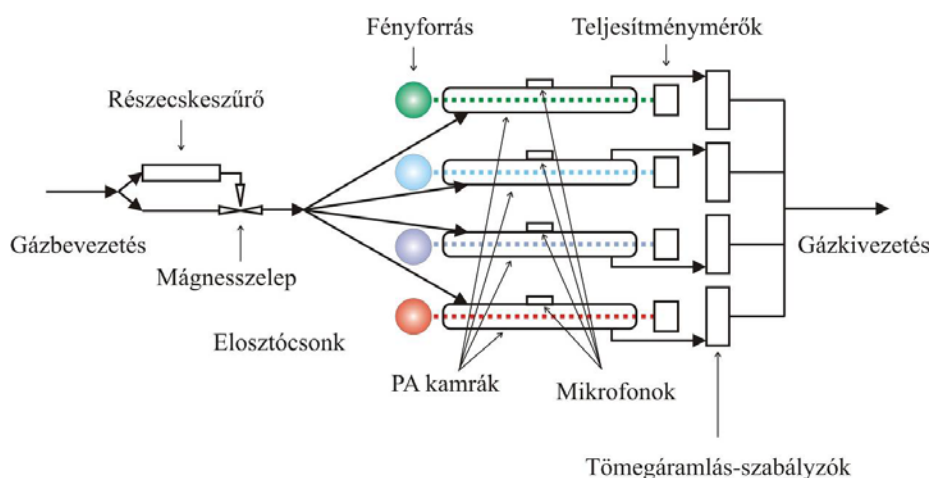
- Különböző méretű, mesterségesen generált pepszin aeroszol minták hullámhosszfüggő fajlagos abszorpciós együttható- és méreteloszlás spektrumainak meghatározása.
- A városi aeroszol két legfőbb antropogén forrásának (háztartási tüzelés és dízelüzemű közlekedés) egymáshoz viszonyított intenzitásának vizsgálata téli terepi mérés során.
- A légköri aeroszol vörösiszap-tartalmának laboratóriumi vizsgálata, hullámhosszfüggő optikai abszorpciós együtthatójának, elemösszetételének és méreteloszlásának meghatározása.
- A hullámhosszfüggő optikai abszorpciós együttható mérésének validálása standard aeroszolimta és a Mie-elmélet alkalmazásával.
- Légköri aeroszol optikai abszorpciós együtthatójának és méreteloszlásának vizsgálata speciális szennyezettségi körülmények között, a vörösiszap-tartalom valós idejű kimutatása.

3. Alkalmazott műszerek

Négy-hullámhosszú Fotoakusztikus Aeroszolimérő (4 λ -PAS)

Méréseim során egy saját fejlesztésű fotoakusztikus aeroszolimérőt használtam, melynek prototípusának leírása 2010-es publikációmban található [9]. A 4 λ -PAS különlegessége, hogy a részecskék optikai abszorpcióját azok természetes, diszpergált állapotában méri egyszerre négy hullámhosszon a közeli infravöröstől az UV hullámhossztartományig (1064, 532, 355, 266 nm). A speciális fényforrás egy frekvencianégyszerezett, aktív tükrös Nd:YAG lézer (Smaragd5M, JenOptik), melynek mind a négy harmonikusa egy-egy fotoakusztikus kamrában gerjesztő nyalábként szolgál. A frekvencianégyszerezés több lépcsőben valósul meg, három különböző nemlineáris kristály használatával (LBOI, LBOII és BBO). Az ábrán látható az aeroszolimérés speciális

feltételeinek megfelelően kialakított gázkezelés sematikus rajza

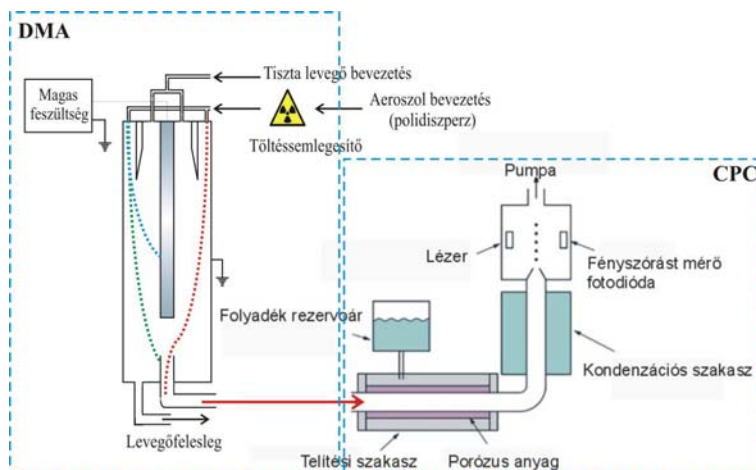


1. ábra: A négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő (4λ-PAS) sematikus rajza

A rendszerbe beépített mágnesszeleppel megoldható, hogy az elektronikai egység programozott időközönként elzárja a mintalevegő áramlásának útját, és a részecskeszűrőn keresztül irányítsa a PA kamrákba. Ezzel a módszerrel mérhetjük a léghöz összes nem aeroszol összetevőjének a mérési hullámhosszon való elnyelését, amellyel utólag korrigálhatjuk a mérést.

Pásztázó mozgékonyág szerinti részecske szeparátor

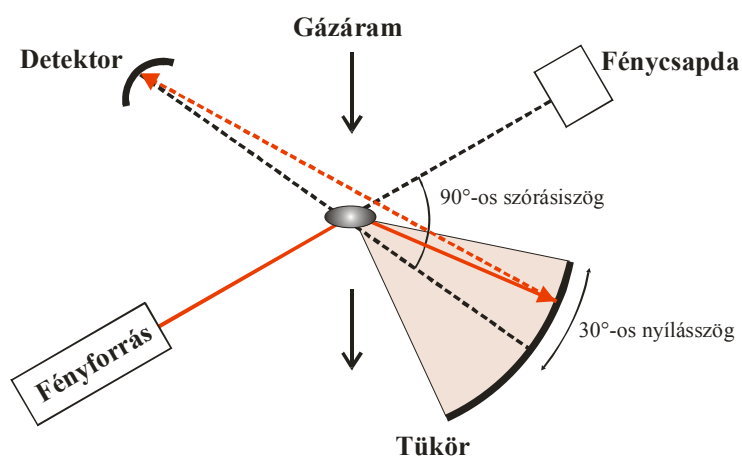
A pásztázó mozgékonyág szerinti részecske szeparátor (*Scanning Mobility Particle Sizer* – SMPS) ultrafinom részecskék mérettartományonként való számlálására alkalmas műszer együttes. Két fő részből áll: az elektromos mozgékonyág analízátorból (*Differential Mobility Analyzer* – DMA) és a kondenzációs részecskeszámlálóból (*Condensation Particle Counter* – CPC). A DMA méret szerint csoportosítja a részecskéket azok elektromos mozgékonyága szerint, az egyes osztályokat a feszültség változtatásával különíti el; a CPC pedig detektorként működik, és a részecskeszámlálást végzi. Méréseimhez Grimm 5400 SMPS+C rendszert használtam Vienna típusú M-DMA-val Grimm Aerosol Technik GMBH), 44 intervallumra osztva az 5,5 – 350 nm-es mérettartományt. A 2. ábrán látható a rendszer sematikus rajza.



2. ábra: Pásztázó mozgékonyág szerinti részecske szeparátor (SMPS) sematikus rajza

Optikai részecskeszámláló

Az aeroszol spektrométerek valójában optikai részecskeszámlálók (*Optical Particle Counter* – OPC), melyek az egyes részecskékről szóródó fényt detektálják, mialatt az áthalad egy lézernyalábon. Ismert geometria és áramlási viszonyok mellett a szórt fény intenzitásából meghatározható a részecske optikai átmérője, méreteloszlása és az aeroszol teljes koncentrációja. A 3. ábrán látható az általam használt Grimm 1.109-es OPC sematikus rajza.



3. ábra: Aeroszol spektrométer sematikus rajza

Ez a műszer 31 osztályba sorolva méri a 0,25 – 32 μm közötti mérettartományba eső részecskéket.

4. Új tudományos eredmények

1. Lézeres ablációval keltett hasonló alakú, ám eltérő méreteloszlású pepszin részecskék fajlagos abszorpciós együtthatóját határoztam meg a négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő-műszeren alapuló mérésekkel. A különböző méretű részecskék fajlagos abszorpciós együtthatói, valamint azok hullámhosszfüggése is szignifikáns eltérést mutat a vizsgált mérettartományon, amely eltérések oka magyarázatom szerint az optikai abszorpció részecskeméret függése. [2]
2. A fotoakusztikus mérések eredményeire alapozva meghatároztam a pepszin céltárgy lézeres ablációja során létrehozott részecskefelhő optikai abszorpciójából adódó árnyékoló hatását két szélsőséges esetet feltételezve. Számításaim szerint az első esetben, amikor a részecskekeltő lézerimpulzus időtartama alatti árnyékoló hatást vizsgáltam, azaz amikor még egy koncentrált felhő formájában helyezkednek el a részecskék közvetlenül a céltárgy felszíne felett, a céltárgyat elérő lézernyaláb (azaz a lézerimpulzus időben később érkező részének) intenzitáscsökkenése akár a 10 % értéket is elérheti. A másik esetben azonban, amikor a részecskefelhő már homogén módon tölti ki az ablációs kamra térfogatát, az árnyékoló hatás elhanyagolható. Az abláció által keltett aeroszol részecskék tömegkoncentrációja, amely mellett a kialakuló részecskefelhő árnyékoló hatását már figyelembe kell venni (azaz a bemenő teljesítménysűrűség 1 %-kal csökken) 5,91 illetve 7,52 g/m³-nek adódott 440 mJ/cm² illetve 660 mJ/cm² ablációs energiasűrűség mellett. [2]
3. A városi aeroszol főbb antropogén forrásokból származó összetevőinek optikai abszorpciós méréseken alapuló azonosíthatóságát vizsgáltam téli, terepi mérés során. Több esetben is legalább közepes korrelációt (azaz statisztikailag jelentős kapcsolatot) találtam a különböző hullámhossztartományokra meghatározott abszorpciós Ångström-exponensekből, a részecske méreteloszlás karakterisztikus módusainak számkoncentrációjából, a részecskék elemösszetételéből valamint a légszennyező gázok koncentrációjából képzett forrás specifikus arányok között. A magas korrelációs együtthatók bizonyítják, hogy a vizsgált komponensek azonos forráshoz köthetőek, és így alapjául szolgálhatnak egy *in-situ* forrásazonosító eljárás kidolgozásának. [4, 7]

4. Laboratóriumi körülmények között elvégeztem vörösiszap- és hematitminták aeroszol fázisú karakterizálását. Meghatároztam e két aeroszolfajta elemösszetételét, részecske méreteloszlását és hullámhosszfüggő optikai abszorpcióját a négy-hullámhosszú fotoakusztikus rendszer mérési hullámhosszain. A mért optikai abszorpciós adatok összevetéséből arra a következtetésre jutottam, hogy a vörösiszap abszorpciós spektrumában 1064, 532 és 355 nm hullámhosszakon, az egyébként a tömegkoncentrációban is jelentős hematit dominál. Ugyanakkor 266 nm hullámhosszon a vörösiszap, a hematittól eltérően kiemelkedően magas optikai abszorpciós együtthatóval rendelkezik. Ez az erős UV abszorpció minden valószínűség szerint a vörösiszap egy vagy több, a hematiton kívüli összetevőjének erős UV abszorpciójának következménye. A mérésekből levont következtetéseket Mie-elméletre alapozott modellszámításokkal támasztottam alá. [1, 3]
5. A vörösiszap katasztrófa sújtotta területen végzett terepi mérés során vizsgáltam a főbb antropogén eredetű aeroszol alkotókat, köztük az atipikusnak tekinthető vörösiszapport. A normál légszennyezettségi körülmények között is kimutatható korrelációk mellett egy eddig nem ismert, erős kapcsolatot találtam az 500 nm feletti átmérővel rendelkező részecskék mennyisége és a 266 nm-en mért optikai abszorpció között, mely a vörösiszappor jelenlétére utal. Ez az összefüggés további alapjául szolgálhat egy *in-situ* forrásazonosító eljárás kidolgozásának a vörösiszapszennyezettség vonatkozásában. [3, 5, 6]

5. Összefoglalás

Bár maguk a vizsgált aeroszol tulajdonságok (optikai abszorpciós együttható, abszorpciós Ångström-exponens és részecske méreteloszlás) bizonyítottan utalnak a szennyezés forrására, az általam javasolt aránypárok használata nem ismert a szakirodalomban. A laboratóriumi és terepi körülmények között is kimutatott igen magas korrelációs együttható értékek alátámasztják, hogy az általam javasolt eljárás alapjául szolgálhat egy *in-situ* forrásazonosító eljárás kidolgozásának.

A doktori értekezés alapját képező referált közlemények:

1. D. Czövek, Z. Novák, Cs. Somlai, T. Asztalos, L. Tiszlavicz, Z. Bozóki, T. Ajtai, N. Utry, **Á. Filep**, F. Bari, F. Peták (2011). Respiratory consequences of red sludge dust inhalation in rats.
Toxicology Letters 209, 113-120.
IF: 3,58
2. B. Hopp, G. Kecskeméti, T. Smausz, T. Ajtai, **Á. Filep**, N. Utry, A. Kohut, Z. Bozóki, G. Szabó (2012). Characterization of excimer laser ablation generated pepsin particles using multi-wavelength photoacoustic instrument.
Applied physics A, 107, 2, 429-435.
IF: 1,76
3. **Á. Filep**, T. Ajtai, N. Utry, M. D. Pintér, T. Nyilas, Sz. Takács, Zs. Máté, A. Gelencsér, A. Hoffer, M. Schnaiter, Z. Bozóki, G. Szabó (2012). Absorption spectrum of ambient aerosol and its correlation with size distribution in specific atmospheric condition after the red mud accident.
Aerosol and Air Quality Research, publikálásra elfogadva
IF: 2,827

Előadások és poszterek az értekezés témakörében:

4. T. Ajtai, M. Schnaiter, C. Linke, **Á. Filep**, N. Utry, Z. Bozóki, G. Szabó: Wavelength dependent Ångström exponent based source apportionment and its correlation with aerosol size distribution. EAC 2011, Manchester.
5. T. Ajtai, M. Schnaiter, C. Linke, **Á. Filep**, N. Utry, Z. Bozóki, G. Szabó: In-situ spectral characterisation of atmospheric aerosols after the red sludge disaster in Hungary during the autumn of 2010 based on our novel multi-wavelength photoacoustic instrument. EAC 2011, Manchester.

6. T. Ajtai, **Á. Filep**, N. Utry, M. Pintér, Z. Bozóki, G. Szabó: On the possibilities of on-line identification of red mud particle through its absorption spectrum. DKMT 2012, Szeged
7. T. Ajtai, **Á. Filep**, N. Utry, M. Pintér, Z. Bozóki, G. Szabó: Absorption Ångström exponent, and its correlation with other aerosol variables such as number size distribution, gas phase- and trace elements of the atmosphere. A field study. EAC 2012 Granada

Egyéb referált közlemények:

8. T. Ajtai, **Á. Filep**, A. Varga, G. Motika, Z. Bozóki and G. Szabó (2010). Ozone concentration monitoring photoacoustic system based on a frequency quadrupled Nd:YAG laser.
Applied Physics B: Lasers and Optics DOI: 10.1007/s00340-010-4174-8
IF: 2,24
9. T. Ajtai, **Á. Filep**, M. Schnaiter, C. Linke, M. Vragel, Z. Bozóki, G. Szabó, T. Leisner (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, 1020–1029.
IF: 2,447
10. T. Ajtai, **Á. Filep**, G. Kecskeméti, B. Hopp, Z. Bozóki, G. Szabó (2010) Wavelength dependent mass specific optical absorption coefficients of laser generated coal aerosols determined from multi-wavelength photoacoustic measurements.
Applied Physics A, DOI 10.1007/s00339-010-6068-3
IF: 1,76

11. T. Ajtai, **Á. Filep**, N. Utry, M. Schnaiter, C. Linke, Z. Bozóki, G. Szabó, T. Leisner (2011) Inter-comparison of optical absorption coefficients of atmospheric aerosols determined by a multi-wavelength photoacoustic spectrometer and an Aethalometer under sub-urban wintry conditions.

Journal of Aerosol Science, 42, 859-866.

IF: 2,447

Összes referált közlemény: 7

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 3

Összesített impakt faktor: 17,061

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 8,167

Összes idegen hivatkozás: 12

ebből az értekezéshez kapcsolódik: 1