

Pannon Egyetem  
Mérnöki Kar  
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**A légekőri kátránygömbök keletkezési mechanizmusa és tulajdonságai**

DOI:10.18136/PE.2020.757

Készítette:

**Tóth Ádám**

Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék

Témavezető:

**Dr. Hoffer András**, *tudományos főmunkatárs*  
MTA-PE Levegőkémiai Kutatócsoport

Veszprém  
2020

## A LÉGKÖRI KÁTRÁNYGÖMBÖK KELETKEZÉSI MECHANIZMUSA ÉS TULAJDONSÁGAI

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem  
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében

Levegőkörnyezet tudományágban

Írta: TÓTH ÁDÁM

Témavezető: DR. HOFFER ANDRÁS

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....  
DR. HOFFER ANDRÁS  
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: **Dr. Horváth László** igen / nem

.....  
DR. HORVÁTH LÁSZLÓ  
(bíráló)

Bíráló neve: **Dr. Salma Imre** igen / nem

.....  
DR. SALMA IMRE  
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján ..... %-ot ért el.

Veszprém, .....

.....  
DR. PADISÁK JUDIT  
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése: ..... ( ..... %)

Veszprém, .....

.....  
DR. PADISÁK JUDIT  
(az EDHT elnöke)

**FORMATION MECHANISM AND PROPERTIES OF ATMOSPHERIC TAR BALLS**

Thesis for obtaining a PhD degree in the Doktoral School of Chemistry and Environmental Sciences of  
the University of Pannonia

in the branch of Atmospheric Environmental Sciences

Written by **ÁDÁM TÓTH**

Supervisor: **ANDRÁS HOFFER PHD**

propose acceptance (yes / no)

.....  
**ANDRÁS HOFFER PHD**  
(supervisor)

As reviewer, I propose acceptance of the thesis:

Name of Reviewer: **Dr. László Horváth**      yes / no

.....  
**LÁSZLÓ HORVÁTH DSC**  
(reviewer)

Name of Reviewer: **Dr. Imre Salma**      yes / no

.....  
**IMRE SALMA DSC**  
(reviewer)

The PhD-candidate has achieved ..... % at the public discussion.

Veszprém, .....

.....  
**JUDIT PADISÁK DSC**  
(Chairman of the Committee)

The grade of the PhD Diploma ..... ( ..... %)

Veszprém, .....

.....  
**JUDIT PADISÁK DSC**  
(Chairman of UDHC)

# TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT .....	6
ABSTRACT.....	8
ABSTRAKT .....	9
1. BEVEZETÉS .....	10
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	12
2.1. A légköri sugárzáselnyelés.....	12
2.2. Az éghajlatváltozás .....	18
2.3. Széntartalmú aeroszol .....	24
2.3.1. Korom ( <i>Black Carbon</i> ).....	26
2.3.2. Látható fényt abszorbeáló szerves anyagok ( <i>Brown Carbon</i> ).....	34
2.3.2.1. Légköri humuszszerű anyagok (HULIS).....	37
2.3.2.2. Légköri kátránygömbök .....	43
3. CÉLKITŰZÉS .....	48
4. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK.....	50
4.1. A modell légköri kátránygömbök laboratóriumi előállítása és vizsgálata .....	50
4.1.1. A kiindulási anyag (fakátrány) előállítása.....	50
4.1.2. A légköri kátránygömbök keletkezési mechanizmusának vizsgálatához alkalmazott laboratóriumi rendszer.....	51
4.1.3. A modell légköri kátránygömbök optikai és átfogó kémiai vizsgálatához összeállított rendszerek .....	53
4.1.4. Alkalmazott analitikai módszerek .....	57
4.1.4.1. TEM-EDS .....	57
4.1.4.2. CHNS/O elemanalízis.....	57
4.1.4.3. FT-IR spektroszkópia .....	58
4.1.4.4. Raman-spektroszkópia.....	59
4.1.4.5. Py-GC-MS .....	59
4.1.4.6. OC/EC analízis .....	60

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK .....	61
5.1. A léggömbök képződésének feltételezett keletkezési mechanizmusa .....	61
5.1.1. A keletkezési mechanizmus értelmezése a részecskék vizsgálati eredményeinek ismeretében.....	62
5.2. A modell léggömbök optikai tulajdonságai.....	69
5.2.1. A tömegabszorpciós együttható meghatározása.....	73
5.2.2. Az abszorpciós Ångström-exponens meghatározása .....	75
5.2.3. A komplex törésmutató meghatározása .....	77
5.2.4. A modell léggömbök optikai tulajdonságai szélesebb hullámhossz-tartományban .....	78
5.3. A modell léggömbök átfogó kémiai vizsgálata .....	85
5.3.1. CHNS/O elemzés .....	85
5.3.2. FT-IR spektroszkópiás vizsgálat .....	88
5.3.3. Raman-spektroszkópiás vizsgálat.....	91
5.3.4. Py-GC-MS vizsgálat.....	93
5.3.5. OC/EC elemzés .....	95
6. ÖSSZEFOGLALÁS .....	98
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK .....	102
THESES.....	104
IRODALOMJEGYZÉK .....	106
AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE....	131
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS .....	134

## KIVONAT

A biomassza égése során keletkező légtörő kátránygömbök (*atmospheric tar balls*) a szénttartalmú aeroszol jellegzetes morfológiájú részecskéi, melyek optikai szempontból a *Brown Carbon* (BrC) csoportba tartoznak. Ismereteink képződésükről, optikai és kémiai tulajdonságaikról meglehetősen hiányosak, így vizsgálatuk nagyon fontos.

A szerző a munkája során a biomassza égésekor lejátszódó folyamatokat szimuláló laboratóriumi kísérleti rendszert fejlesztett ki, melyben Pósfai és munkatársai (2004) által leírt, szavannatüzekből származó légtörő kátránygömbökhöz nagyon hasonló tulajdonságú (morfológia, elemi összetétel, mérettartomány) részecskéket tudott előállítani. Ezzel, valamint transzmissziós elektronmikroszkóppal és hozzá csatolt energiadiszipatív röntgenspektrométerrel (TEM-EDS) történt vizsgálatai alapján igazolta, hogy a légtörő kátránygömbök elsődleges képződési mechanizmussal is keletkezhetnek. A részecskék alapanyagát adó fakátrányok gőzei az égő biomassza pórusainak forróbb, külső zónáin áthaladva a termikus hatások következtében kémiai átalakulásokon mehetnek keresztül. Ennek hatására kondenzálódhatnak, majd így már cseppek formájában kerülhetnek ki a légkörbe, ahol idővel megszilárdulhatnak.

A kísérleti rendszer további módosításokkal alkalmassá vált arra, hogy a légtörő kátránygömbök optikai tulajdonságait az aeroszol optikában alkalmazott műszerekkel közvetlenül is vizsgálni lehessen. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a nagy C/O moláris elemarányal (~10) rendelkező légtörő kátránygömbök optikai paraméterei (tömegabszorpciós koefficiens, abszorpciós Ångström koefficiens, komplex törésmutató) a korom és a légtörő humuszszerű anyagok (HULIS) értékei közé esik, továbbá fényelnyelésük még a közeli infravörös tartományban sem elhanyagolható mértékű.

A szerző az előállított modell légtörő kátránygömbök kémiai tulajdonságait olyan analitikai módszerekkel (CHNS/O elemanalízis, pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria, Fourier-transzformációs infravörös és Raman-spektroszkópia, OC/EC termikus-optikai analízis) is tanulmányozni tudta, melyek alkalmazására korábban nem volt mód. A részecskék analitikai vizsgálatai rámutattak arra, hogy a nagy C/O moláris elemarányal rendelkező légtörő kátránygömbök számos kémiai

tulajdonságuk (pl. a policiklikus aromás szénhidrogének száma és gyűrűszáma, OC/EC arány) alapján átmenetet képeznek a HULIS és a korom között, míg egyes kémiai paramétereik (pl. O/C és H/C moláris elemarányok, Raman-aktivitás: intenzív G- és D-csúcsok jelenléte) tekintetében viszont közelebb állnak a koromhoz, mint a HULIS-hoz.

## ABSTRACT

In this work the formation mechanism, optical and chemical properties of atmospheric tar balls (TBs) are studied. Our knowledge on these properties of atmospheric tar balls is very limited, thus their investigation is highly important.

The author has constructed a laboratory experimental system that simulates the processes taking place during biomass burning to produce particles that are very similar in their properties (morphology, composition, size distribution) to atmospheric tar balls emitted from savannah fires as described by Pósfai *et al.* (2004). By using this experimental setup and based on the results of transmission electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (TEM-EDS) analysis the author has confirmed the hypothesized primary process of atmospheric tar ball formation during which these particles may be formed by ejection as tar droplets from the pores of the burning biomass.

The experimental setup with further modifications became suitable to produce enough particles for the direct investigation of the optical properties of atmospheric tar ball particles by appropriate optical instruments. Based on the results obtained for laboratory-generated tar balls having high C/O molar ratios (Lab-TBs) the values of optical parameters (mass absorption coefficient, absorption Ångstrom coefficient, complex refractive index) of TBs are between those characteristic for soot and atmospheric humic-like substances (HULIS). The results also indicate that the absorption of atmospheric tar balls is not negligible in the near infrared range.

The chemical properties of Lab-TBs were investigated by analytical techniques that had never been used before for their direct chemical characterization (CHNS/O elemental analysis, Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy, pyrolysis-gas chromatography – mass spectrometry, OC/EC analysis). The analytical studies of Lab-TBs have shown that some chemical properties (e.g. number of polycyclic aromatic hydrocarbons and their aromatic rings, OC/EC ratio) of TBs with high C/O molar ratios (~10) are between those of HULIS and soot, while others (e.g. O/C and H/C molar ratios, Raman activity: presence of intense G and D bands) are closer to those of soot.



## **ABSTRAKT**

In dieser Arbeit untersucht der Autor den Bildungsmechanismus, optischen und chemischen Eigenschaften von atmosphärischen Teerbällen (*atmospheric tar balls*). Da unsere Kenntnisse von ihren Eigenschaften gering sind, deshalb ist ihre Untersuchung sehr wichtig.

Im Rahmen seiner Arbeit entwickelte der Autor ein Versuchssystem in dem die Prozesse die Verbrennung der Biomasse stattfindende simuliert wurden. In diesem System wurden Partikel (Modellteerbälle) mit sehr ähnlichen Eigenschaften (Morphologie, Elementzusammensetzung) wie die atmosphärischen Teerbälle produziert.

Basierend auf Transmissionselektronenmikroskopie und angeschlossenem energiedispersiven Röntgenspektrometer (TEM-EDS) kann man annehmen, dass die atmosphärischen Teerbälle auch in einem primären Bildungsmechanismus (sie können in Form von Teertröpfchen aus den Poren der Biomasse entfernen) entstehen, und später in der Atmosphäre können sie durch die Trockung und Alterung erstarren.

Danach, wurden die optischen Eigenschaften von Modellteerbällen beobachtet. Basierend auf die direkte Untersuchung der Modellteerbälle liegen die optischen Eigenschaften (Massenabsorptionskoeffizient, Absorptions-Angström-Koeffizient, komplexer Brechungsindex) von sauerstoffarmen atmosphärischen Teerbälle zwischen den Werten von Ruß und atmosphärischen humusartigen Stoffen (HULIS), und ihre Lichtabsorption ist selbst im Nahinfrarotbereich nicht vernachlässigbar.

Der Autor konnte die Modellteerbälle mit analytischen Methoden (CHNS/O-Elementaranalyse, Pyrolyse-Gaschromatographie–Massenspektrometrie, Fourier-Transformations-Infrarot- und Raman-Spektroskopie, OC/EC-thermo-optische Analyse) forschen, die vorher nicht verwendet wurden. Die analitischen Resultate geben, dass die atmosphärischen Teerbälle mit grösseren C/O molarischen Raten (~10), basierend auf seinen chemischen Eigenschaften, stehen näher zu den Russ als zu den atmosphärischen humusartigen Stoffen (HULIS).

## 1. BEVEZETÉS

Az emberiség, történelme kezdetétől aeroszol részecskékkel szennyezi a földi légkört, ugyanis minden égéssel együtt járó tevékenységünk ezek képződését eredményezi.

Az ipari forradalom óta a fosszilis energiahordozók egyre nagyobb mértékű felhasználásának, valamint a biomassza intenzív és sokszor nagyterjedésű égetésének hatására a széntartalmú aeroszol részecskék (korom, illetve szerves aeroszol részecskék) kibocsátása globális léptékben is meghatározóvá vált (Bond *et al.*, 2013; Feng *et al.*, 2013). Emiatt a fényelnyelésre képes széntartalmú komponensek (*Light-Absorbing Carbon*, LAC) nagy hányadát adják a troposzférikus aeroszol tömegének. Az antropogén eredetű aeroszol részecskéknek a rövid- és hosszuhullámú fényelnyelésük következtében jelentős szerepük van a Föld sugárzási mérlegének alakításában (Malm *et al.*, 1994), mely a képződött részecskék optikai és kémiai tulajdonságaival szoros összefüggésben áll (Jacobson, 2014).

A korom (*Black Carbon*, BC) és a szerves aeroszol részecskék (*Organic Aerosol*, OA) egyik legnagyobb globális forrása a biomassza égetése (különösen a nyílt tüzelések). Az égésből származó BC és OA globális mérlege (Bond *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2017) alapján a széntartalmú aeroszol teljes tömegének hozzávetőlegesen 88%-a a biomassza égéséből képződik, melynek ~80%-a a füstölgő égési fázishoz köthető (Einfeld *et al.*, 1991; Chakrabarty *et al.*, 2010).

A korom (BC) abszorpciós tulajdonságait, éghajlati kényszerét viszonylag már jól ismerjük (Bond *et al.*, 2013), míg az aeroszol részecskék fényelnyelésre képes szerves komponenseiről (ún. *Brown Carbon*, BrC) ilyen jellegű információk csak korlátozott mértékben és nagy bizonytalansággal állnak rendelkezésünkre. Ennek oka, hogy a koromrészecskékkel ellentétben, a BrC az égés mellett más forrásokból is származhat (pl. biogén, antropogén, másodlagos légköri átalakulásból), valamint az égés körülményeinek függvényében különféle összetételű BrC-komponensek képződhetnek, így a BrC kémiai szempontból jóval nagyobb fokú diverzitással rendelkezik, mint a BC. A kémiai sokféleség miatt a BrC optikai tulajdonságai (abszorpciós hatékonyságuk és hullámhosszfüggő fényelnyelésük) tág határok között változhat (Kirchstetter *et al.*, 2004; Hoffer *et al.*, 2006; Alexander *et al.*, 2008; Saleh *et al.*, 2014).

A BC nagy fényelnyelési hatékonysággal rendelkezik a napsugárzás intenzitás-maximumán, míg a BrC abszorpciója ebben a tartományban jóval kisebb mértékű. Azonban egyes tanulmányok szerint a biomassza égetéssel erősen szennyezett területek felett, ahol a BrC-nak nagy légköri koncentrációja alakulhat ki, a megnövekedett fényelnyelés következtében az aeroszol melegítő hatása érvényesül (az adott területen az aeroszol éghajlati kényszere pozitív irányba tolódik el) (Chung *et al.*, 2012; Bahadur *et al.*, 2012; Feng *et al.*, 2013). Ezzel szemben az éghajlati modellek többségében a BrC fényelnyelésével nem is számolnak, vagy csak nagy bizonytalansággal terhelt optikai paramétereket használnak (sokszor hűtőhatást feltételezve), melynek eredményeképpen a számítások jelentősen alulbecsülhetik az antropogén eredetű aeroszol részecskék klímamódosító hatását.

A BrC egyik nagy jelentőséggel bíró csoportja a légköri kátránygömbök (*atmospheric tar balls*, TBs), melyek a biomassza égése során képződnek és nagy számban fordulnak elő a szennyezett légtömegekben.

A légköri kátránygömbök képződési mechanizmusa mind a mai napig nem tisztázott. Legjellemzőbb tulajdonságaik (homogén belső szerkezet, szerves belső mag hiánya, relatív nagy részecskeméret, nagy C/O moláris elemarány) arra engednek következtetni, hogy ezek a részecskék elsődleges képződési mechanizmussal (az égő biomassza pórusaiból kiporladó kátránycseppek formájában), gyors hőhatás elszívése után közvetlen kibocsátással is a légkörbe kerülhetnek, ahol később megszilárdulnak.

Optikai jellemzőiket eddig kizárólag közvetett módon, míg kémiai tulajdonságaikat csak a korlátozott információkat szolgáltató egyedi részecskevizsgáló módszerekkel, elektronmikroszkópiás technikákkal nyílt lehetőség tanulmányozni. Emiatt ismereteink a légköri kátránygömbökről nagyon hiányosak.

A légköri kátránygömbök optikai és kémiai tulajdonságainak alaposabb megismerése hozzájárulhat az éghajlati modellek megbízhatóvá tételéhez, ezáltal az antropogén hatások mértékének és az éghajlat alakulásának pontosabb felderítéséhez.

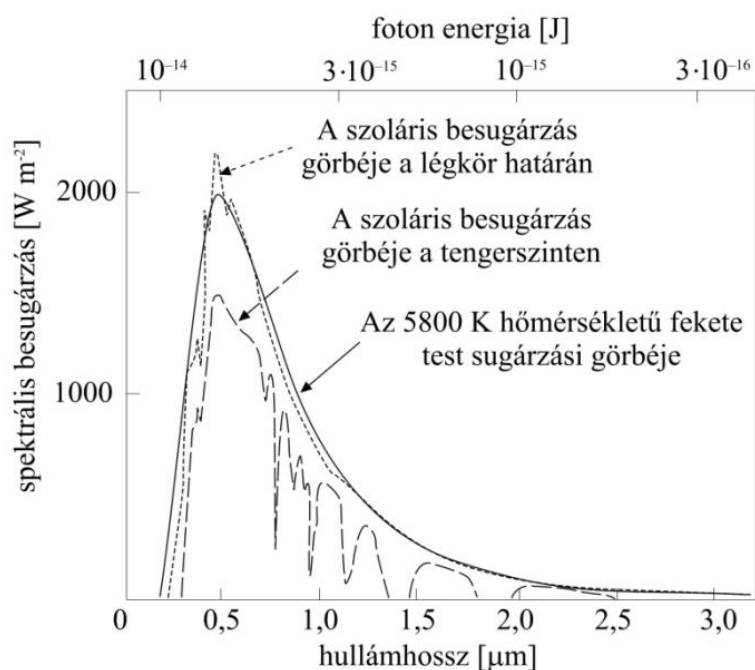
## 2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 2.1. A légköri sugárzáselnyelés

A Földön és a légkörben lejátszódó folyamatok, valamint a bioszféra jelentős részének fenntartása folyamatos energia-utánpótlást igényel, melynek forrása a Nap. A földi éghajlati rendszer (légkör, légkörzések, óceánok, áramlatok, kontinensek, hegységek és jégtakaró együttese, stb.) működését a Naptól érkező elektromágneses sugárzás energiája, a Föld pályája, a felszín fizikai és kémiai jellege, valamint a légkör vastagsága és kémiai összetétele együttesen határozzák meg. Ez utóbbi elsősorban a sugárzási mérleg szabályozásán keresztül fejt ki hatását.

Légkörünk szempontjából a két legfontosabb energiaforrás a Nap és maga a Föld felszíne. A Nap által kisugárzott energia jelentős része (~90%) rövidhullámú sugárzásként (100 nm – 4,0  $\mu\text{m}$ -es hullámhossz-tartományban) érkezik a Föld légkörének külső határára. Az emissziós spektrumának maximum intenzitása a látható tartományba (Vis), 500 nm-re (zöld szín) esik. A Naptól érkező elektromágneses sugárzás szinte veszteség nélkül eljut a világűrön át a légkör felső határáig, oda belépve azonban a sugárzás spektruma nagy változásokon megy keresztül. A légkör kölcsönhatásban van mind a be- és a kilépő elektromágneses sugárzással. A külső határra érkező (extraterresztriális spektrum) és a földfelszínre elérő sugárzás spektruma között tapasztalható jelentős eltérést a légkört alkotó gázok és aeroszol részecskék sugárzáselnyelése (más szóval: abszorpció) okozza. A Föld-légkör rendszer (légköri gázok, aeroszol részecskék, felhők, felszín) a sugárzási energiának közel harmadát visszaveri és visszaszórja a világűr felé, melyet planetáris albedónak neveznek. A napsugárzásnak kicsivel több mint fele éri el a felszínre, a másik része a felhőkön és egyéb légköri komponensekben nyelődik el. A földfelszínre érkező sugárzás spektrumát főleg a molekuláris oxigén két allotróp módosulata ( $\text{O}_2$ , illetve ózon:  $\text{O}_3$ ), a vízgőz ( $\text{H}_2\text{O}$ ) és a szén-dioxid ( $\text{CO}_2$ ) alakítják elektronátmenettel (UV-Vis tartományban), illetve rezgési és forgási átmenettel járó (infravörös tartományban, IR) abszorpciójukkal. A 100 nm alatti hullámhossz-tartományban („távoli” UV) az atomos és a molekuláris nitrogén (N,  $\text{N}_2$ ), illetve az oxigén (O,  $\text{O}_2$ ), a 100–200 nm közötti tartományban a  $\text{CO}_2$  ( $\lambda=165$  nm), az  $\text{O}_2$  ( $\lambda=200$  nm) és a  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda=180$  nm) abszorbeál

hatékonyan (Horvath, 1993; Mészáros, 1997). Ebből következik, hogy az említett hullámhosszúságú, igen nagy energiájú sugárzást már a 40 km feletti légkör teljesen kivonja a spektrumból. A sztratoszférában a 200–300 nm közötti hullámhossz-tartományban, az ún. Hartley-Huggins sávban a kétatomos oxigénből ( $O_2$ ) képződő  $O_3$  abszorpciója jelentős. Így a troposzférába már csak a 270–300 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú sugárzás jut le, ami a szárazföldi élet fennmaradása szempontjából (már nem roncolja hatékonyan a DNS-t) létfontosságú (Horvath, 1993; Mészáros, 1997). A felszínre elérő napsugárzás jelentős része a látható tartományba (390–780 nm) esik. A troposzférában a napsugárzás átvitelét már csak azok a molekulák befolyásolják, amelyek a ~280 nm-nél nagyobb tartományban képesek elnyelni. Ilyen a  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ . A  $H_2O$  és az  $O_2$  esetében a látható hullámhossz-tartományban csak a molekulák rezgési átmenettel járó abszorpciója történik, az elektronátmenettel járó már nem (Mészáros, 1997; Bozó *et al.*, 2006). A felszínig lejutó sugárzási energia jelentős része elnyelődik a bolygónk felszínén – melegítve azt –, kisebb része azonban visszaverődik (felszíni albedó).



1. ábra. A légkör felső határára, illetve a felszínig lejutó napfény spektruma.

(forrás: [https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0073\\_meteorologia\\_alapismeretek/ch03s03.html](https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0073_meteorologia_alapismeretek/ch03s03.html))

Az abszorpció mellett a fényszórás is igen jelentős optikai tényező a légkörben. E kettő együttesét sugárzásgyengülésnek, más néven extinkciónak nevezik. A fényszórásban jelentős szerepük van a gázmolekuláknak, a felhőknek és az aeroszol részecskéknak. A felhőzet részben elnyeli, de nagyobb részt visszaveri a beérkező rövidhullámú napsugárzást (hűtő hatás) a világűr felé.

A Föld sugárzási spektruma élesen különbözik a napsugárzásétól. A Naphoz képest lényegesen alacsonyabb átlag felszíni hőmérsékletű ( $15\text{ °C} \approx 288\text{ K}$ ) Föld már csak az IR tartományban képes sugározni (sugárzási maximuma:  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ), melyet hosszúhullámú sugárzásnak ( $\lambda=4\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ ) neveznek. Amíg légkörünk a rövidhullámú sugárzás egy jelentős tartománya számára gyakorlatilag átlátszó, addig a Föld által kibocsátott hosszúhullámú (infravörös) sugárzást a légkör egyes alkotói (üvegházhatású gázok) igen hatékonyan elnyelik, majd a tér minden irányába – a világűr, illetve a felszín felé is – kisugározzák. A felszín felé kibocsátott sugárzás a légkörben és a felszínen történő újbóli elnyelődésével az alsó légkört melegíti, így kialakítva ezzel az üvegházhatást. Ez az oka annak, hogy a Föld átlagos felszíni hőmérséklete sokkal nagyobb, mint a számított emissziós (légkör nélküli) hőmérséklete ( $-18\text{ °C} \approx 255\text{ K}$ ).

Az üvegházhatású gázok hullámhosszfüggő abszorpcióval rendelkeznek, azaz szelektív elnyelők, és mint ilyenek, Kirchoff-törvény értelmében szelektív kibocsátók is. A legfontosabb üvegházhatású komponensek a légkörben a vízgőz ( $\text{H}_2\text{O}$ ), a szén-dioxid ( $\text{CO}_2$ ), a metán ( $\text{CH}_4$ ), a dinitrogén-monoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) és az ózon ( $\text{O}_3$ ). A  $\text{CO}_2$   $12\text{--}17\text{ }\mu\text{m}$  között, az  $\text{O}_3$   $9,6\text{ }\mu\text{m}$ -nél, a  $\text{H}_2\text{O}$   $8\text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb hullámhosszakon abszorbeál hatékonyan (Mészáros, 1997; Horvath, 1993). Közülük a vízgőz üvegházhatása kiemelkedő. Ha egymaga lenne csak jelen üvegházhatású komponensként a légkörben, akkor közepes szélességeken, felhőmentes légkörben az üvegházhatás kb.  $60\text{--}70\%$ -a lenne a jelenleginek, míg hasonló körülmények között a  $\text{CO}_2$  esetében ugyanez az érték  $25\%$  lenne (IPCC, 1990). Fontos megjegyezni, hogy az elnyelési spektrumok átfedése miatt ezek az értékek nem lineárisan additívak. Emellett a felhők és kisebb mértékben az aeroszol részecskék (pl. korom) is elnyelik és kibocsátják az infravörös sugárzást. De az aeroszol részecskék rövid légköri tartózkodási idejük ( $\sim 4\text{--}9$  nap) miatt az éghajlatra gyakorolt hatásuk jelentősen eltér a több éves, vagy évtizedes tartózkodási idővel rendelkező üvegházhatású gázokétól. A Föld sugárzási spektrumában olyan hullámhossz-tartományok is megtalálhatóak,

amelyekben egyik légköri gáz sem hatékony elnyelő, ezért az ilyen tartományba eső sugárzás szabadon távozhat a világűr felé. Ezeket légköri ablakoknak nevezik, amelyek közül a legjelentősebb a 8–11  $\mu\text{m}$ -es intervallum (Bozó *et al.*, 2006).

A felszín által kibocsátott energia majdnem kétszer akkora, mint az atmoszférában elnyelődő rövidhullámú sugárzásé, ugyanakkor a légkör külső határára érkező napsugárzás energiájával közel azonos. A légköri ablakokon keresztül ennek csak a töredéke lép ki, döntő része elnyelődik az atmoszférában. Ez utóbbi kb. ötször nagyobb a légkörben elnyelődött, rövidhullámú sugárzási energiánál, ezért mondhatjuk azt, hogy az atmoszféra legfontosabb energiaforrása maga a Föld. A molekulák által elnyelt energiához hozzáadódik még a saját hőmérsékleti sugárzásuk is, emiatt a levegőmolekulák igen jelentős mennyiségű energiával bírnak. Az üvegházhatással a földfelszín felé visszasugárzott energia mennyisége az atmoszféra külső határára érkező napsugárzás energiájának 77%-ával egyenértékű, míg a felhők és a gázmolekulák által a világűrbe kisugárzott energia a Napból érkezőnek a 26%-ával, illetve a 38%-ával egyenlő (Bozó *et al.*, 2006).

A légkörben tapasztalható optikai jelenségek (abszorpció, fényszórás) esetében a gáz halmazállapotú komponensek mellett az aeroszol részecskék is nagyon fontosak. Fénygyengítésük a látható tartományban, ahol a napsugárzás intenzitásának maximuma van a gázokhoz képest akár több nagyságrenddel is nagyobb lehet (Horvath, 1993).

A légköri aeroszol a levegőben szuszpendált szilárd és folyékony részecskékből álló kolloid diszperz rendszer, mely fontos szerepet tölt be az atmoszférában végbemenő különböző fizikai és kémiai folyamatokban, valamint sok elem biogeokémiai körforgásában is. A légköri aeroszol egy komplex rendszer, összetettsége abban nyilvánul meg, hogy a részecskéinek kémiai összetétele, mérete, alakja, szerkezete időben és térben jelentősen változhat, keletkezése nagymértékben függ az emberi tevékenységtől is (Schwartz, 1994). Méretük tág határok között változhat, a molekulacsoporttól egészen a 100  $\mu\text{m}$ -es nagyságig. Így a légköri aeroszolt egy kolloid és egy durva diszperziójú rendszer folytonos átmenetének tekinthetjük. A méret szerinti eloszlásuk három logaritmikus-normál eloszlásból tevődik össze: az Aitken- ( $d \approx 0,01\text{--}0,1 \mu\text{m}$ ), az akkumulációs ( $d \approx 0,1\text{--}1 \mu\text{m}$ ) és a durva ( $d > 1 \mu\text{m}$ ) módusból. Az említett három módus mellett ideiglenesen megjelenhet a nukleációs módus ( $d < 0,01 \mu\text{m}$ ) is (Raes *et al.*, 2000). A gázokkal szemben az aeroszol részecskék légköri

tartózkodási ideje rövid, ami miatt koncentrációjuk és kémiai összetételük nagy tér- és időbeli heterogenitást mutathat. Ezt a kibocsátó forrásaik intenzitásának tér- és időbeli változékonysága is felerősíthet. A légkörbe kerülésük, vagy ottani képződésük után a részecskék transzport folyamatokkal több napig is terjedhetnek és másodlagos átalakulásokon mehetnek keresztül (Jimenez *et al.*, 2009), míg végül száraz és nedves ülepedéssel elhagyják a légkört.

A légköri aeroszol részecskék legfontosabb összetevői a szervetlen sók, valamint a különféle szervetlen és szerves széntartalmú komponensek. A kontinensek felett az aeroszol szervetlen anyagait általában a szulfát-, az ammónium- és a nitrátionok, valamint különböző fémek (Na, K, Ca, Mg, Al, Mn, Si, Fe) alkotják. Az óceánok felett a nátrium-, a klorid- és a szulfátionok dominálnak. A széntartalmú komponensek (a finom módusban) egy része elemi szén (korom), míg másik igen jelentős hányada a szerves vegyületek.

A napsugárzás szórásáért elsősorban a szervetlen sók, illetve a szerves aeroszol részecskék (*Organic Aerosol*, OA) fényelnyelésre nem képes frakciója, míg az abszorpciójáért főleg a korom (BC) és a látható fény elnyelésére képes szerves aeroszol-komponensek (BrC) felelősek (Andreae and Gelencsér, 2006; Moosmüller *et al.*, 2009). Az aeroszol részecskék a fény terjedését közvetlenül és közvetett módon is befolyásolhatják. Közvetlen módon a napsugárzás elnyelésében és szórásában vesznek részt (közvetlen kényszer), de fontos szerepet töltenek be kondenzációs magvaként (*Cloud Condensation Nuclei*, CCN) a felhőképződésben. Ezáltal a részecskék koncentrációjának változása a felhők szerkezetét (felhőcseppek száma és mérete) és élettartamát is befolyásolja, így közvetett módon hatással vannak a felhők albedójának alakulására is (EPA, 2012; IPCC, 2013). Ezek együttes hatására a planetáris albedó is módosulhat.

Az aeroszol részecskék a fényszórásuk során a rájuk érkező energiát változatlan módon, de a tér minden irányába más-más intenzitással kisugározzák. Fényelnyelésük folyamán a sugárzási energia más energiafajtvává (pl. hő-, vagy kémiai) alakul, melyet a részecske az eredetitől eltérő hullámhosszon sugároz ki (Mészáros, 1997). A részecskék abszorpciós, illetve szórási hatékonysága függ az anyagi minőségüktől (komplex törésmutató), a méretüktől, valamint a fény hullámhosszától is, azaz a sugaruk ( $r$ ) és a fény hullámhosszának ( $\lambda$ ) arányától (optikai sugár,  $x=2\pi r/\lambda$ )



(Moosmüller *et al.*, 2011). A légköri fényterjedés szempontjából kiemelkedő jelentőségű azoknak az aeroszol részecskéknek a szórása, amelyek átmérője összevethető a látható fény hullámhosszával. Ez az ún. optikailag aktív mérettartomány ( $d \approx 0,1-1 \mu\text{m}$ , Mie-tartomány) (Horvath, 1993). Ebbe az intervallumba eső aeroszol részecskék koncentrációja és légköri tartózkodási ideje a legnagyobb, mivel a  $0,1 \mu\text{m}$ -nél kisebbek egymással könnyen koagulálhatnak, míg az  $1 \mu\text{m}$ -nél nagyobbak hatékony módon, gravitációs ülepedéssel kerülhetnek ki a légkörből. A vízoldható komponenseket (szervetlen és szerves sók, poláris szerves vegyületek) tartalmazó aeroszol részecskék mérete nagymértékben függ a levegő relatív páratartalmától (*Relative Humidity*, RH%) is, mivel azok mérete a vízfelvételük során megnövekedhet. Az aeroszol részecskék fényextinkciója a méretük mellett, az aeroszolt felépítő anyagok komplex törésmutatójától (*Complex Refractive Index*, RI;  $RI=n-ki$ ) is függ. Egyetlen részecske Lorentz-Mie-számítással történő tömegabszorpciós hatékonyságának ( $\sigma_{\text{abs}}$ ), meghatározásához kulcsfontosságú paraméter – a méret és a sűrűség mellett – a komplex törésmutató is. A(z) RI egy komplex szám, valós része ( $n$ ) az aeroszol szórásának, míg képzetes része ( $k$ ) a fényelnyelésének mértékét adja meg (Horvath, 1993).

Az aeroszol abszorpciós ( $\beta_{\text{abs}}$ ) és szórási ( $\beta_{\text{scat}}$ ) koefficienseit általában több hullámhosszon is mérik. Az értékeket a hullámhossz függvényében ábrázolva egy folytonosan csökkenő görbét kapunk, melyre hatványfüggvény illeszthető. Az abszorpció esetében a következő egyenlet írható fel:

$$\beta_{\text{abs}} = C(\lambda)^{-\text{AAE}}, \quad (1)$$

ahol 'C' a konstans, az AAE pedig az abszorpciós Ångström-exponens (*Absorption Ångström Exponent*, AAE).

Az abszorpciós (ill. a szórási) Ångström-exponens az abszorpció (ill. a szórás) hullámhosszfüggését jellemzi, anyagi minőségtől függő állandó. Adott hullámhossz-tartományra ( $\lambda_1-\lambda_2$ ) az alábbi egyenlettel számítható ki (Moosmüller *et al.*, 2011):

$$\text{AAE} = - \left( \frac{\ln\left(\frac{A_{\lambda_1}}{A_{\lambda_2}}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)} \right) \quad (2)$$

Az egyszeres szórás albedó (*Single Scattering Albedo*, SSA) a szórás relatív nagyságát fejezi ki a fénygyengítéshez viszonyítva. Mivel a szórás és az abszorpció koefficiens értéke is függ a részecskék méretétől, így az SSA értéke is méretfüggő (Horvath, 1993; Moosmüller *et al.*, 2011):

$$SSA = \left( \frac{\beta_{sp}}{\beta_{sp} + \beta_{ap}} \right) \quad (3)$$

## 2.2. Az éghajlatváltozás

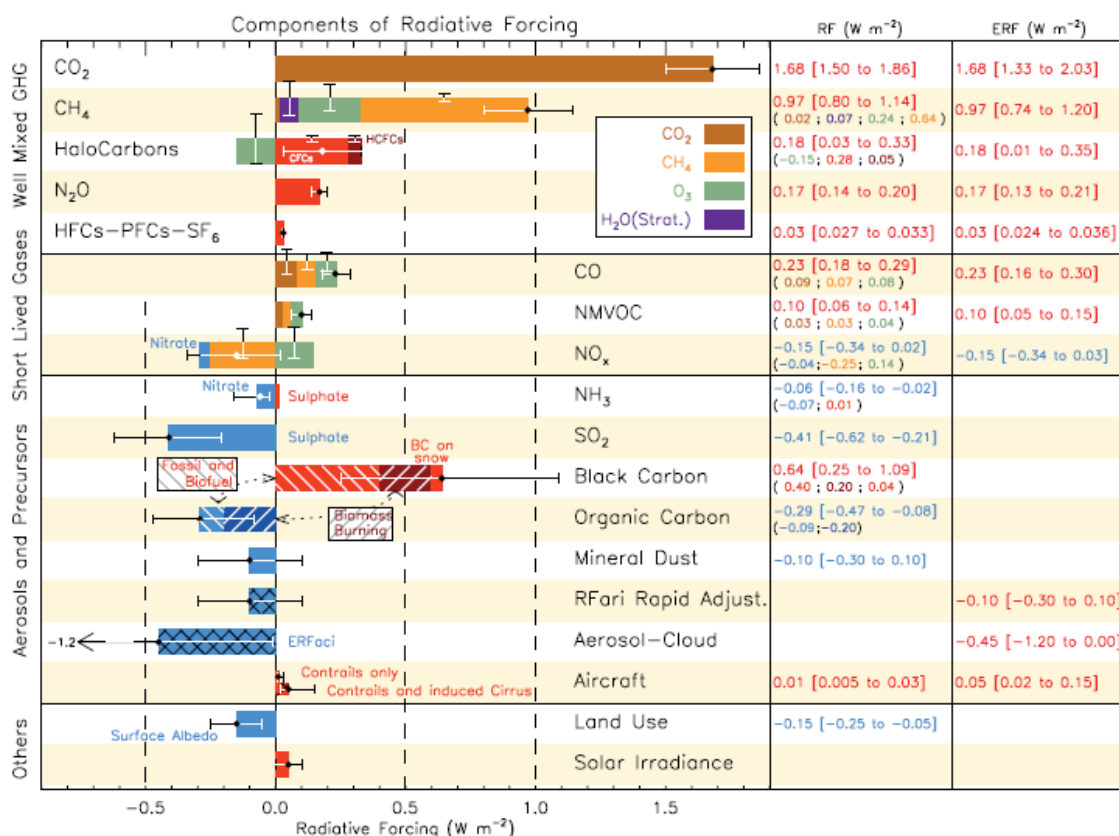
A 2.1. fejezetben leírtak szerint a sugárzásátvitel és a légkör összetétele között szoros kapcsolat áll fenn. Az élet számára kedvező éghajlatot eredményezett a rövid-, illetve a hosszúhullámú sugárzási energia és a Föld-légkör rendszer (áramlási rendszerek a fluidumokban, felhőzet, üvegházhatású gázok, aeroszol részecskék, felszín, stb.) kölcsönhatásainak eredményeként kialakult egyensúlyi állapot. Ha valamilyen oknál fogva módosul ez az egyensúly – mivel a be- és a kilépő energia nem változik –, arra a Föld-légkör rendszer a hőmérséklet változásával reagál. Ezt éghajlatváltozásnak nevezzük. Az éghajlatváltozást az adott légoszlop sugárzási teljesítmény-változásával – a rövidhullámú sugárzás elnyelésének, szórásának, valamint a hosszúhullámú sugárzás abszorpciójának eredménye – jellemezhetjük, amelyet éghajlati kényszernek nevezünk, mértékegysége:  $W/m^2$ . Ha egy komponens éghajlati kényszeke negatív, akkor annak a hűtő hatásával kell számolnunk, míg ha pozitív az melegítő hatást jelent (IPCC, 2013).

Az emberi tevékenység a földi energiaegyensúlyt azáltal veszélyezteti leginkább, hogy közvetlenül és közvetve is befolyásolja az üvegházhatású gázok és az aeroszol részecskék légköri koncentrációját, melyeknek megváltozása magával hozza a légkör átlagos hőmérsékletének (energiamérlegének) módosulását. Ugyan az emberi tevékenység hatására bekövetkező intenzívebb éghajlatváltozás az ipari forradalom (~1750) óta zajlik, de csak a XXI. századra lett globális léptékben is észlelhető. Elsősorban a fosszilis tüzelőanyagok és a biomassza égetésével, valamint a megváltozott területhasználattal (pl. erdőirtás, legeltetés, megvárosok) és az intenzív mezőgazdasági tevékenységekkel (rizstermesztés, szarvasmarha-tenyésztés, műtrágyázás, stb.) kerül jelentős mennyiségű antropogén üvegházhatású gáz

(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) és aeroszol részecske (pl. korom- és szerves részecskék) a légkörbe. Az ipari forradalom óta ezeknek a légköri alkotóknak a koncentrációi egyértelműen növekvő tendenciát mutatnak.

A komponensek becsült globális éghajlati kényszerét az Éghajlatváltozási Kormányközi Testület (*Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC*) legutolsó, 2013-as jelentésében szereplő ábrán (2. ábra) foglalták össze. Az antropogén eredetű globális éghajlati kényszer megbecsülhető azáltal, hogy a légköri komponensek jelenlegi átlagkoncentrációiból levonjuk az ipari forradalom előtti értékeket.

Az IPCC 2013-as jelentése szerint az üvegházhatású gázok egyértelműen pozitív éghajlati kényszert okoznak. A korom (BC) éghajlati kényszere az üvegházhatású metán gáz (átlagosan: +0,97 W/m<sup>2</sup>) után a harmadik legnagyobb (átlagosan: +0,64 W/m<sup>2</sup>), így a korom globálisan jelentős éghajlatmódosító tényezőnek számít. Továbbá a korom az egyetlen olyan aeroszol komponens, amely a látható fény abszorpciójának következtében pozitív éghajlati kényszerrel rendelkezik. Fontos megjegyezni, hogy a BC éghajlati kényszerét jelentősen (pozitív irányban) módosíthatják a korommal belső keveréket (*external mixing*) alkotó szulfátok és szerves anyagok, amelyek a korom felületén bevonatot létrehozva, képesek a fényt – egyfajta prizmaként – rájuk fókuszálni (Jacobson, 2001). Ezzel szemben a szervesetlen sókból felépülő légköri aeroszolnak (pl. ammónium-nitrát és -szulfát) és az ásványi poroknak negatív előjelű sugárzási kényszert, vagyis hűtő hatást tulajdonítanak. Az IPCC jelentése a biomassza égetésből származó aeroszol részecskék szerves széntartalmú komponenseinek (melynek jelentős része fényelnyeléssel rendelkező BrC lehet) éghajlati kényszerét is negatív előjelűnek (–0,29 W/m<sup>2</sup>) feltételezi. Miközben egyes kutatások arra hívják fel a figyelmet, hogy a biomassza égetéssel jelentősen érintett területek felett, ahol a légköri aeroszol fényelnyelésre képes szerves anyagai nagy koncentrációban fordulnak elő, olyan mértékben képesek a látható fényt abszorbeálni, hogy azok már a fényszóró részecskék hűtő hatását kompenzálják. Így ezeken a területeken a(z) OA melegítő hatásával kell számolni (Chung *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014; Feng *et al.*, 2013).



2. ábra. Az antropogén eredetű, 1750–2011 között kibocsájtott légszennyező komponensek globális sugárzási kényszere.

(forrás: IPCC, 2013)

Ramanathan és Carmichael (2008) szerint, viszont a BC rendelkezik a második legnagyobb éghajlati kényszerrel valamennyi légköri alkotó közül (a vízgőzt leszámítva). A BC az antropogén eredetű CO<sub>2</sub> teljes energiaelnyelésének akár 60%-ával azonos mennyiségű rövidhullámú sugárzási energia elnyeléséért is felelős lehet. A szén-dioxiddal ellentétben (ami csak az infravörös tartományban képes elnyelni) a BC közvetlenül is képes széles hullámhossz-tartományban (AAE: 1,0–1,5), kivételesen nagy fajlagos hatékonysággal (tömegabszorpciós együttható, *Mass Absorption Coefficient*, MAC: >5 m<sup>2</sup>/g, λ=550 nm) abszorbeálni a sugárzást. A pillanatnyi energiaabszorpció szempontjából egységnyi tömegű korom (BC) 360.000–840.000-szer hatékonyabb, mint az ugyanakkora tömegű CO<sub>2</sub> (Jacobson, 2002). Figyelembe véve, hogy a BC a szén-dioxidhoz képest nagyságrendekkel rövidebb légköri tartózkodási idővel rendelkezik, még így is 910-szer

nagyobb a 100-évre számított globális melegítő potenciálja (*Global Warming Potential*, GWP) mint a szén-dioxidé (bizonytalanságok:  $-90\%$  –  $+100\%$ , Bond *et al.*, 2013).

Azonban a BC globális éghajlati kényszerének meghatározása igen nagy bizonytalansággal terhelt (legjobb becslés:  $+1,1 \text{ W/m}^2$ ; 90% bizonytalansággal  $+0,27$  és  $+2,1 \text{ W/m}^2$  között; Bond *et al.*, 2013). Ennek egyik oka a BC légköri tömegkoncentrációjának rendkívül nagy tér- és időbeli heterogenitása, mely a rövid légköri tartózkodási időből (7–9 nap), valamint a kibocsátási források térbeli eloszlásának és időbeli intenzitásának változékonyságából fakad. Emellett a BC mennyiségi mérésére kidolgozott (optikai, illetve termikus-optikai) módszerek bizonytalanságai is jelentős hibát okoznak.

A koromrészecskék még azt követően is képesek a napsugárzás hatékony elnyelésére, miután kiülepedtek a légkörből. Ez a jelenség elsősorban a hó- és jégfelszíneken okoz számottevő változást. A BC komplex törésmutatójának képzetes ( $k$ ) része a hó-, illetve jégfelszínhez viszonyítva rendkívül nagy ( $k \sim 0,79$ ), valamint a látható tartományban alig változik (Bond *et al.*, 2006; Moosmüller *et al.*, 2009), így már a kis mennyiségben kiülepedett korom is jelentősen csökkenti ebben a hullámhossz-tartományban a hó- és jégfelszín albedóját (Cereceda-Balic *et al.*, 2018). A BrC albedómódosító hatását is megfigyelték hófelszínen, azonban annak csak a rövidebb hullámhossz-tartományban van szerepe (Beres and Moosmüller, 2018). Ezek hatására a hó és a jég nagyobb mértékben (2,5–3-szoros energia mennyiség input) (Beres and Moosmüller, 2018) képesek elnyelni a napsugárzás energiáját, amelyek emiatt intenzívebben olvadnak. Ez főképp az északi-sarkvidéki jég- és hómezőket, valamint az északi félgömb magashegységi gleccsereit veszélyezteti, mivel ezekhez esnek közel jelentős antropogén szennyezőforrások. A jég- és hófelületek kiterjedésének csökkenése esetén kisebb lesz a visszavert napfény mennyisége (albedóváltozás), több energia nyelődik el a felszínen (szárazföldön és óceánokban), így fokozva a légkör felmelegedését (pozitív visszacsatolás), ami a hó- és jégfelületek további oladásához, csökkenéséhez vezethet. Hansen és Nazarenko (2004) számításai szerint a BC esetében ez további  $+0,3 \text{ W/m}^2$  éghajlati kényszert jelent az északi féltekére nézve.

Nemrégiben megállapítást nyert, hogy a korom mellett a BrC is jelentős mértékben hozzájárulhat a légköri fényelnyeléshez (Chung *et al.*, 2012). A legtöbb éghajlati modell

mostanáig figyelmen kívül hagyta a BrC fényabszorpcióját, amely azonban a biomassza égetéssel erősen szennyezett területek felett igen jelentős, 530 nm-en akár 20%-kal is hozzájárulhat az adott légoszlop teljes légköri fényelnyeléséhez (Chung *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014). A BrC abszorpciójának nagymértékű hozzájárulása az aeroszol légkör felső határára (*Top of Atmosphere*, TOA) vonatkoztatott éghajlati kényszerének mértékében is számottevő változást okozhat ( $-0,08$ -ról  $+0,025$  W/m<sup>2</sup>-re nőhet) ezeken az erősen szennyezett területeken (Feng *et al.*, 2013).

A biomassza égetésből származó aeroszol részecskék és az általuk előidézett éghajlatváltozás tanulmányozása az 1990-es években került az érdeklődés középpontjába (Crutzen and Andreae, 1990). Komoly szennyezőforrást jelentenek a nyílt tüzek, amelyekbe az erdő- és bozotttüzek mellett, a mezőgazdaságból származó növényi hulladékok intenzív szabadföldi égetése is beletartozik (Andreae and Merlet, 2001; Chen *et al.*, 2017). A fosszilis tüzelőanyagok égetése mellett ezek hatására is nagy mennyiségű fényelnyelésre képes BC és BrC kerül a légkörbe (Andreae and Merlet, 2001).

Jelentősebb forrásterületeik Közép- és Délkelet-Afrikában, Közép- és Dél-Amerikában (Mexikó, Brazília, Peru), valamint Dél- és Délkelet-Ázsiában (Vietnám, Indonézia, Malajzia) találhatóak. Napjainkban az egyik erőteljesebb kibocsátási térség az indonéziai esőerdők (Indonézia, Borneó), ahol a lakosság gyors ütemben perzsel fel nagy kiterjedésű erdőterületeket, hogy helyet szorítson az olajpálma-ültetvényeik számára. Ennek oka az, hogy mára a pálmaolaj lett az egyik legkeresettebb élelmiszeripari cikk az üzletágban. Dél-Amerikában is mezőgazdasági okok miatt (szójatermesztés és szarvasmarha-tenyésztés) égetik fel az Amazonas-medence esőerdejét. Emellett jelentős hozzájárulással rendelkeznek a cukornádültetvényeken (Közép- és Dél-Amerika, Antillák) szándékosan gyújtott tüzek is, melyeket a helyi gazdák a cukornád betakarítása előtt, a terep részleges megtisztítására (az aljnövényzet és veszélyes kígyók eltávolítása céljából) alkalmaznak (Da Rocha *et al.*, 2005).

Fontos megemlíteni, hogy Ausztráliában néhány hónap (2019. novembertől – 2020. márciusig) leforgása alatt több, mint százezer négyzetkilométernyi erdő és bozótos égett le a hosszan tartó szárazság és extrém meleg időjárás miatt (köszönhetően valószínűleg az ún. pozitív indiai-óceáni dipolúsnak, *Indian Ocean Dipole*, IOD), ami tetemes mennyiségű CO<sub>2</sub> mellett, jelentős BC és BrC kibocsátásával is együtt járt

(Bureau of Meteorology, *Special Climate Statement 71; 72*, 2019). Utóbbi szennyezők komoly egészségügyi kockázatot jelenthettek a helyi lakosságra (Pardo *et al.*, 2020), de még Dél-Amerikában (~11.000 km-re a forrásoktól) is észlelték megnövekedett koncentrációjú jelenlétüket.

Számottevő az indiai szubkontinens és Kína lakosságának, valamint iparának állandó légszennyezése is. Ennek jelentős része a fosszilis energiahordozók (kőolaj eredetű üzemanyagok, kőszén) elégetéséből (közlekedés, hőerőművek) származik. Emellett a lakosság mindennapi életvitele (pl. főzés, fűtés) folyamán eltüzelt különféle biomasszákból (fa, szárított kérődző trágya, mezőgazdasági növényi hulladékok) keletkező légszennyezés sem elhanyagolható mértékű.

A szakirodalomban a hosszú időn át fennmaradó (2–3 hónap, de akár 7 hónap is lehet), nagy kiterjedésű szennyezett légtömegeket, ún. *Atmospheric Brown Clouds*-nak (ABCs) nevezik, melyek javarészt a fent említett szennyezőforrásokból származnak. Ezek jellemzően a sűrűn lakott, gazdaságilag fejletlen régiók felett alakulnak ki, ahol a lakosság rossz minőségű, jelentős szennyezéssel járó energiahordozókat és kis hatékonyságú tüzelési módszereket kénytelen használni (Ramanathan and Crutzen, 2003; Engling and Gelencsér, 2010). Összetételüket tekintve az ABCs különféle légszennyező gázok (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>), szerves (tengeri só, nitrátok, szulfátok, ásványi por), valamint széntartalmú aeroszol részecskék külső és belső komplex keveréke. A BC és a BrC igen jelentős frakciókat képviselnek bennük, amelyek a légköri kémiai öregedés következtében más aeroszol-komponensekkel (pl.: szulfát, ill. nitrátsók) külső és belső keveréket alkotva együtt is előfordulhatnak (Ramanathan *et al.*, 2007; Engling and Gelencsér, 2010). Közel 3 milliárd ember van hosszantartóan kitéve az ABCs negatív egészségügyi hatásainak. Emellett jelentős befolyással bír az éghajlatra és a helyi klímára is. Egyik legszembetűnőbb példája a monszun időszakának változása az indiai szubkontinens térségében. Az ABCs napsugárzás-elnyelő hatásának következtében a légkör jobban melegszik (nagyobb kényszer), míg a felszín kevésbé (kisebb kényszer). A légkör stabilitása növekszik, míg az Indiai-óceán vize nem tud kellő mértékben felmelegedni, így az csak kisebb mértékben képes párologni (ezek miatt a felhőképződés gátolva van), melyek következtében a monszun késik, időszaka pedig rövidül (Ramanathan, 2005; Engling and Gelencsér, 2010).

### 2.3. Széntartalmú aeroszol

A széntartalmú aeroszol (*Carbonaceous Aerosol*, CA) kifejezés alatt a légköri aeroszol széntartalmú komponenseit értjük, mely magába foglalja a szervesetlen (*Elemental Carbon*, EC) és szerves széntartalmú (*Organic Carbon*, OC) alkotókat. Bár ez a felosztás az eltérő légköri fizikai és kémiai viselkedésük miatt elfogadott, de a két frakció között nem lehet egyértelmű, éles határvonalat húzni. Analitikai szempontból e kettő között egy folytonos átmenet áll fenn, így bármilyen felosztás csak önkényes módon és bizonyos elemzési szempontok alapján határozható meg. Figyelembe véve a rendelkezésre álló elemzési módszerek nagy számát is, nem meglepő, hogy jelentős bizonytalanságot okoznak a széntartalmú aeroszol részecskék ezen alapvető alkotóinak meghatározásában (Gelencsér, 2004).

A finom módusba tartozó széntartalmú aeroszol részecskéknek azt a típusát, amely elsősorban EC-ből áll koromnak (*soot*), míg azokat a részecskéket, melyek túlnyomóan szerves anyagból épülnek fel szerves aeroszol részecskéknek (OA) nevezzük.

A levegőkémiában a légköri aeroszol részecskéket felépítő szerves komponenseket többféleképpen (pl. forrásaik, kromatográfias azonosíthatóságuk, optikai és kémiai tulajdonságaik alapján) is csoportosíthatjuk.

Forrásaik szerint megkülönböztetünk elsődleges és másodlagos vegyületeket. Az elsődleges széntartalmú komponensek közvetlenül a forrásokból származnak és aeroszol formában kerülnek ki azokból (pl. égési folyamatok: korom), míg a másodlagosak a légkörben lejátszódó különféle kémiai reakciók során a gázhalmazállapotú, széntartalmú anyagokból keletkezve kerülnek az aeroszol fázisba.

A CA származhat fosszilis, valamint nem-fosszilis (pl. biogén, vagy biomassza égéséből) eredetű forrásokból. Az ezekből származó aeroszol részecskéket a minták radiokarbonos vizsgálata során a  $^{14}\text{C}$ -izotóp (ún. modern szén) koncentrációjának mérésével és a  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  izotóparánya alapján különíthetik el egymástól (Tanner *et al.*, 2004, Song *et al.*, 2012).

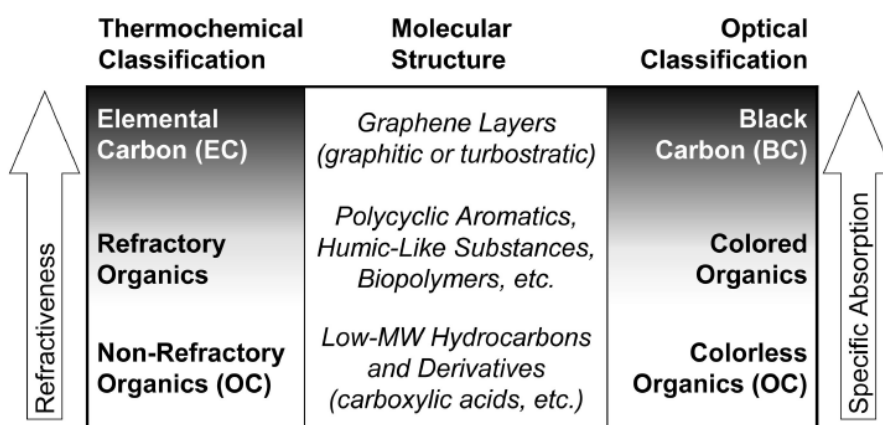
Kromatográfias azonosíthatóságuk szerint a légköri aeroszol szerves anyagát molekuláris szinten egyedileg azonosítható és nem-azonosítható komponensekre oszthatjuk fel. A részecskék szerves anyagának döntő hányadát egyedileg nem azonosítható komponensek alkotják és csak kis része (pl. vidéki aeroszorból:



szénegyenértékben kifejezve <20%-a a teljes széntartalomnak) azonosítható különféle kromatográfias módszerekkel (Pio *et al.*, 2001; Alves, 2008). Előbbiek nagyon hasonló szerkezettel és (fizikai, illetve kémiai) tulajdonsággal rendelkeznek, ezért kromatográfias technikákkal nem választhatóak el egymástól, illetve nagy molekulatömegük miatt nem is mérhetőek (pl. gázkromatográfiásan).

A légköri aeroszol részecskék széntartalmú alkotóinak optikai és kémiai csoportosításai szoros kapcsolatban állnak egymással. Termokémiai és optikai tulajdonságaik alapján az aeroszol részecskéket felépítő széntartalmú komponensek egy kontinuumba rendezhetőek, melynek egyik végén a termikus hatásoknak nagyon ellenálló, rendkívül hatékony fényelnyelő képességgel rendelkező, majdnem teljesen szénből felépülő korom (BC, ill. EC) áll. A sor másik végén az aeroszol részecskék termikusan reaktív, illékony, (Vis tartományban) nem fényelnyelő szerves vegyületei foglalnak helyet (pl. szénhidrogének, karbonsavak, szénhidrátok és anhidrocukrok). E kettő közötti intervallumban az aeroszol részecskék szerves alkotóinak az a frakciója van, amely a látható fény elnyelésére is képes. Ezt a BC-nal azonos terminológia szerint *Brown Carbon*-nak (BrC) neveznek (Andreae and Gelencsér, 2006). Így a fényelnyelésre képes széntartalmú aeroszol-komponensek (LAC) két csoportot, a BC-t és a BrC-t foglalják magukba.

Annak ellenére, hogy éles határok nem vonhatóak az egyes széntartalmú frakciók közé, mégis termokémiai, illetve optikai (fényabszorpciós) tulajdonságaik alapján az alkotókat különböző csoportokba sorolják (3. ábra).



3. ábra. Az aeroszol széntartalmú alkotóinak molekulászerkezete és csoportosítása termokémiai, illetve optikai tulajdonságaik alapján. (forrás: Pöschl, 2005)

### 2.3.1. Korom (*Black Carbon*)

A LAC leghatékonyabb fényelnyelő alkotója a korom (*soot*), amelyet a szakirodalomban *Elemental Carbon*-nak (EC), *Soot Carbon*-nak (SC), *Black Carbon*-nak (BC), *refractory Black Carbon*-nak (rBC), vagy *nanosphere-soot*-nak (*ns-soot*) is neveznek, attól függően, hogy a korom melyik kulcsfontosságú tulajdonsága alapján mérik a légköri mennyiségét (Andreae and Gelencsér, 2006; Petzold *et al.*, 2013). Az EC, SC, BC, és a rBC kifejezéseket gyakran egymás szinonimájaként használják. Ezzel tévesen azt sugallva, hogy ezek kémiai, morfológiai és optikai tulajdonságai teljesen egyformák.

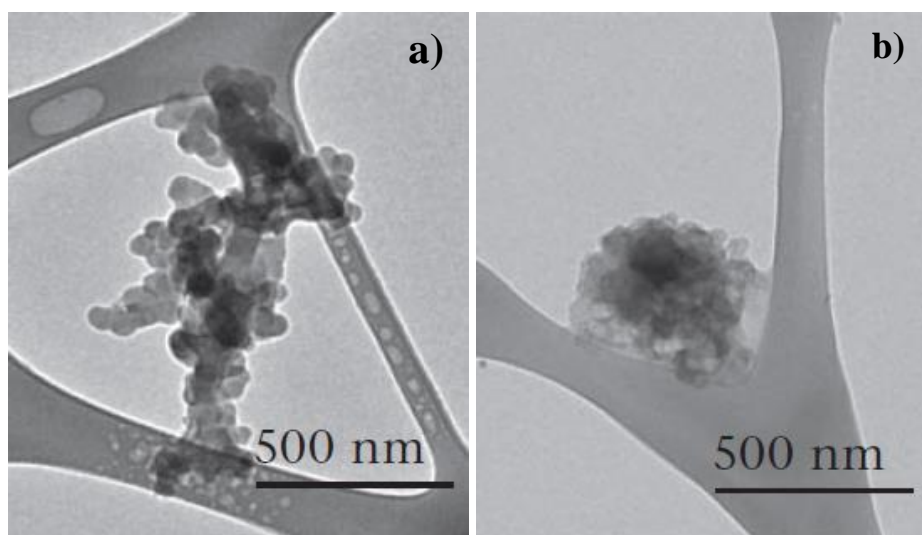
Az EC kifejezést rendszerint a termikus és a „nedves” kémiai meghatározások során alkalmazzák, melyek a hővel (ill. oxidációval) szemben ellenálló aeroszol-komponensek mérésére alkalmasak. Az EC az a szén frakció, amely a termikus elven működő elemanalízisek során egy bizonyos hőmérsékleti küszöb felett, kizárólag oxigéntartalmú atmoszférában oxidálódik (Andreae and Gelencsér, 2006; Petzold *et al.*, 2013). A BC elnevezést az optikai elven mérő meghatározási módszerek során használják, arra utalva, hogy a légkörben ez a komponens felelős a látható fény abszorpciójának jelentős hányadáért. A(z) SC kifejezés alatt olyan égésből származó széntartalmú részecskéket értenek, melyek a korom jellemző morfológiai és kémiai tulajdonságaival rendelkeznek. A meghatározás viszont nem foglalja magába azokat a járulékos szerves vegyületeket (olajok, kátrányok, egyéb szerves kondenzátumok, stb.), amelyek gyakran jelen vannak a részecskékben vagy a felületükön (Andreae and Gelencsér, 2006; Petzold *et al.*, 2013). Ehhez hasonló az *ns-soot* elnevezés is, amely a koromrészecskék transzmissziós elektronmikroszkóppal (*Transmission Electron Microscope*, TEM) megfigyelhető, jellegzetes fűrtös, nanogömbös morfológiája alapján definiálja a koromrészecskéket (Buseck *et al.*, 2014).

A korom számos természetes és mesterséges égési folyamat során kerül a légkörbe. Globális léptékben nagyobb forrásai az erdő- és a szavannatüzek, a szilárd tüzelőanyagok háztartási égetése (pl. fűtés, sütés), a dízel üzemű gépjárművek, illetve az egyes ipari kibocsátások. Emellett jelentős mennyiségben képződik korom a mezőgazdasági, az ipari és a háztartási hulladékok égetéséből is, de meglepő módon ezek mellett globális léptékben a hajók és a repülőgépek kibocsátása csak kisebb

hozzájárulással rendelkezik (Bond *et al.*, 2013). 2000-ben a teljes koromkibocsátás átlagosan 7530 Gg/év, amely azonban nagy bizonytalansággal terhelt érték (2020–28800 Gg/év, Bond *et al.*, 2013).

Az égési folyamatok során a korom mellett sok más szerves és szervetlen anyag is keletkezik, így a korom azokkal együtt fordul elő a légkörben is. Kibocsátása után a korom transzportfolyamatokban (regionális, interkontinentális léptékű) vehet részt, légköri koncentrációját a nedves és a száraz ülepedés egyaránt csökkenti. Átlagos légköri tartózkodási ideje ~7 nap. Becslések alapján az egységnyi terület feletti légoszlopban lévő globális átlagos mennyisége 0,11 és 0,53 mg/m<sup>2</sup> között változik (Bond *et al.*, 2013).

A nanögömbökből felépülő korom egyike azon kevés részecsketípusoknak, amelyek pásztázó elektronmikroszkóp (*Scanning Electron Microscope*, SEM), illetve TEM segítségével, egyedi morfológiájuk révén egyértelműen beazonosíthatóak. A koromrészecskék több mikrométeres, fraktálszerkezetű aggregátumok, amelyek fűrtszerűen összekapcsolódtak, 10–50 nm-es méretű turbosztraktikus grafénes mikrostruktúrával rendelkező nanögömbökből épülnek fel (Li *et al.*, 2003; Pósfai *et al.*, 2003; Petzold *et al.*, 2013; Buseck *et al.*, 2014; Wei *et al.*, 2017).



4. ábra. Frissen képződött (a) és öregedett (b) légköri koromrészecskék TEM felvételei.  
(forrás: Engling and Gelencsér, 2010)

A koromrészecskék a lángban egymásra épülő reakciók sorozatával keletkeznek, melyek során az elővegyületekből gyökös mechanizmussal policiklikus aromás szénhidrogének (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAH-ok) és más poliaromás szerkezetek is képződhetnek. Ezek mérete az elővegyületekkel és egymással történő további polimerizációjuk, illetve ütközésük során megnő, így létrejönnek a korom nanogömbjeinek magjai. A magok tovább növekedve hozzák létre az elsődleges nanogömböket, melyek már a lángban közvetlenül képződésük után aggregálódnak egymással és ilyen – stabilabb – formában hagyják el azt, azaz önmagukban (nanogömbként) nem találhatóak meg a légkörben (Wentzel *et al.*, 2003). A frissen keletkezett aggregátumok laza szerkezetűek (4. ábra, a.), a légkörben lejárló kémiai öregedési folyamatok során (beleértve a vízfelvételt és vízprocesszálási folyamatokat is) tömörebb, zártabb, gömb alakú struktúrát vesznek fel (4. ábra, b.) Colbeck *et al.*, 1990; Weingartner *et al.*, 1997; Abel *et al.*, 2003; Engling and Gelencsér, 2010). Ezzel szemben a biomassza füstölgő égésekor sokkal nagyobb, kompaktabb aggregátumok képződnek, melyek a légkör öregedési folyamataival szemben is ellenállóbbak (Martins *et al.*, 1998).

A korom primer részecskéi  $sp^2$ -hibridállapotú grafénes, sík szénrácsok és  $sp^3$ -hibridállapotú szénatomok keverékéből épülnek fel, melyek koncentrikus rétegekbe rendeződnek, ezzel létrehozva a gömb alakú geometriát. A grafitos szerkezetben az  $sp^2$ -hibridállapotú szénatomok szigma-kötésekkel összekapcsolódva, szimmetrikus hexagonális (ún. méhsejtes) szerkezetű, sík elrendezésű rácsokat hoznak létre. A nagykiterjedésű rácsokban található szénatomok síkra merőleges, maradék kötő p-pályáinak átfedéséből delokalizált  $\pi$ -orbitálok jönnek létre. Ezek a grafitos szénrétegek, vagy -szigetecskék felelősek a koromrészecskékre jellemző kémiai (termikus stabilitás, rossz oldhatóság oldószerekben) és fizikai tulajdonságokért (jó elektromos vezetőképesség, széles hullámhossz-tartományban tapasztalható rendkívül hatékony fényelnyelőképeség; Sadezky *et al.*, 2005; Andea and Gelencsér, 2006; Wei *et al.*, 2017). A koromrészecskék relatív nagy termikus stabilitással rendelkeznek, még oxigén jelenlétében is csak 340 °C felett kezdenek el bomlani, oxidálódni (Petzold *et al.*, 2013).

A grafénrétegek nagyon gyenge IR rezgési elnyeléssel, de intenzív Raman-elnyelési sávokkal (G- és D-csúcsok) rendelkeznek. Ez utóbbi tulajdonságuk lehetővé teszi

kimutatásukat a légköri aeroszolban (Sadezky *et al.*, 2005; Andreae and Gelencsér, 2006; Petzold *et al.*, 2013). A Raman-sávok alakjából és intenzitásából a grafénrácok méretére, morfológiájára, (rövidtávú) szerkezeti rendezettségére lehet következtetni (Sze *et al.*, 2001; Sadezky *et al.*, 2005; Ivleva *et al.*, 2007; Petzold *et al.*, 2013).

A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiás (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) vizsgálatok szerint a koromrészecskék belső szerkezete erősen függ a képződési környezet termikus és kémiai tulajdonságaitól, valamint a részecskéket ért hőhatás időtartamától (Buseck *et al.*, 1987; Su *et al.*, 2004). Amíg a gyorsan képződőek kismértékű rövidtávú rendezettségük mellett, szinte teljesen amorf szerkezetűek, addig azok, amelyek hosszabb időtartamú hőhatásnak voltak kitéve, vagy magasabb hőmérsékleten képződtek, nagyobb szerkezeti rendezettséggel bírnak (Sadezky *et al.*, 2005; Andreae and Gelencsér, 2006).

A korom kezdeti kémiai összetétele függ a kibocsátó forrásuktól, az égetett anyag minőségétől és annak égési paramétereitől (oxigénellátottság, hőmérséklet, tartózkodási idő) (Sadezky *et al.*, 2005). A koromrészecskék szénből (~85–95 m/m%), oxigénből (~3–8 m/m%) és hidrogénből (~1–3 m/m%) épülnek fel, de nyomnyi mennyiségbenként és a forrásaikra jellemző különféle fémeket (Si, Fe, Mn) is tartalmazhatnak (Clague *et al.*, 1999; Grieco *et al.*, 2000; Ferry *et al.*, 2002; Sadezky *et al.*, 2005). Egyes forrásokból majdnem teljesen elemi szénből felépülő részecskék képződnek, míg másokból igen nagy (akár 50 m/m%) szerves-anyagtartalmúak is keletkezhetnek, mivel nagy fajlagos felületük (10–100 m<sup>2</sup>/g) kedvez a különféle szerves és szervetlen komponensek adszorpciójának (Medalia and Rivin, 1982; Andreae and Gelencsér, 2006; Petzold *et al.*, 2013). A koromrészecskék relatív oxigéntartalma ugyan kicsi, de az oxigénatomok többsége a felületükön koncentrálódva különböző funkciók (pl. keto-, éter-, karboxil-, hidroxil-) csoportokban található meg (Akhter *et al.*, 1985; Santamaría *et al.*, 2006; Santamaria *et al.*, 2010), ezért a korom a légköri folyamatokban nem tiszta grafitos szénként viselkedik. A felszíni oxigéntartalmat az égési körülmények és a légköri öregedés is befolyásolhatja. Hatékonyabb égési körülmények mellett nagyobb oxigéntartalmú és nagyobb mértékben rendezetlen struktúrájú felülettel bíró koromrészecskék keletkeznek (Chughtai *et al.*, 2002; Su *et al.*, 2004). Ezek a részecskék nagyobb kémiai reaktivitását (a korom mennyiségi meghatározása során negatív hibát okozhat) és jobb nedvesíthetőséget eredményezik (Wei *et al.*, 2017).

Korábban tévesen azt gondolták, hogy a koromrészecskék vízben és szerves oldószerekben teljesen oldhatatlanok. A megállapítás a grafénes vázra ugyan igaz (Petzold *et al.*, 2013), de a részecskék mátrixában jelenlévő, valamint a felületükön adszorbeálódott szerves komponensekre nem. Ezek az alkotók a kibocsátó forrásokra nagyon jellemzőek lehetnek, az elégetett tüzelőanyagokból, vagy azok pirolíziséből származhatnak. A szénhidrogének (pl. hexán, benzol, benzin, gázolaj) égéséből keletkező koromrészecskék szerves oldószeres kivonatai javarészt apoláris szerves vegyületeket (pl. alifás, ciklikus és aromás szénhidrogének, PAH-ok, illetve oxigéntartalmú szénhidrogének és PAH-ok) tartalmaznak (Akhter *et al.*, 1985; Clague *et al.*, 1999; Collura *et al.*, 2005; Santamaria *et al.*, 2010). A biomassa égéséből keletkező részecskékben a fent említettek mellett, jóval több poláris, vízoldható komponens (pl. oxigéntartalmú aromások és heterociklusos vegyületek) is megtalálható (Decesari *et al.*, 2006; Song and Peng, 2010).

A koromrészecskék a fény látható tartományának minden hullámhosszán erős abszorpciót mutatnak, ezért igen hamar a vizsgálatok fókuszába kerültek a légköri sugárzásátviteli folyamatok tanulmányozásakor. Az abszorpciós Ångström-exponensük (AAE) értéke 1,0–1,5 között alakul, ami fényelnyelésük szempontjából gyenge hullámhosszfüggést jelent. A légkörben nagyobb mennyiségben nincs még egy olyan anyag jelen, amely a koromhoz hasonló erősségű fényelnyelési tulajdonsággal rendelkezne egységnyi tömegre vonatkoztatva. A frissen képződött koromrészecskék MAC értéke jellemzően nagyobb 5 m<sup>2</sup>/g-nál ( $\lambda = 550$  nm) (Petzold *et al.*, 2013). Bond and Bergstrom (2006) szerves bevonat nélküli, tiszta felszínű részecskék RI-jának 1,95–0,79i értéket, az abszorpciós keresztmetszetének ( $\sigma_{\text{abs}}$ )  $7,5 \pm 1,2$  m<sup>2</sup>/g-ot ( $\lambda = 550$  nm) javasoltak. Utóbbinál nagyobb értékek a fókuszlencseként működő szerves (pl. szulfát), illetve szerves bevonattal rendelkező koromrészecskékre jellemzőek.

Korábban tévesen azt feltételezték, hogy a korom az egyetlen fényelnyelő komponense a légköri aeroszol finom frakciójának, mely egységes kémiai és fizikai tulajdonságokkal rendelkezik. Ezt a felfogást cáfolta az a tény, hogy a LAC komplex törésmutatója nem egyetlen konstans érték, mivel az égésből keletkező részecskék optikai tulajdonságai az égő anyag minőségétől és az égés körülményeitől függően nagymértékben változhatnak (Bond and Bergstrom, 2006).

A vizsgált aeroszolminta koromtartalmát nem lehet közvetlen módon (pl. gravimetriásan, vagy teljes széntartalom alapján) meghatározni a jelenlevő más alkotók miatt. Ugyan az elektronmikroszkópiás és a Raman-spektroszkópiás módszerek a nagyfokú morfológiai és kémiai változatossággal rendelkező légköri koromrészecskék vizsgálatára alkalmasak, de nem használhatóak a korom gyors, rutinszerű, könnyen kalibrálható mennyiségi meghatározására (Andreae and Gelencsér, 2006; Petzold *et al.*, 2013). Azáltal, hogy a korom a látható fényt hatékonyan abszorbeálja, illetve a termikus hatásoknak kellő mértékben ellenáll, így a légköri koncentrációjának mérésére különféle szabványosított, jól automatizálható optikai, termikus-optikai, illetve lézer indukált izzítós mérési módszereket dolgoztak ki (Weingartner *et al.*, 2003; Cavalli *et al.*, 2010; Chow *et al.*, 1993; Watson *et al.*, 2005).

A korom mennyiségének mérésére egyik leggyakrabban alkalmazott technika a termikus-optikai meghatározás, amely a kvarcszűrőn összegyűjtött aeroszol részecskék szerves (OC) és elemi széntartalmát (EC) termikus ellenállóságuk szerint határozza meg. Az OC és EC elválasztásának az az alapja, hogy az aeroszol részecskék szerves vegyületei sokkal illékonyabbak és könnyebben oxidálhatóak, mint a korom. Azonban az EC mennyiségi meghatározását érzékenyen befolyásolja a mérés során beállított paraméterek (pl. hőmérséklet, időtartam, oxidáló légkör), így az alkalmazott protokoll (Chow *et al.*, 1993; Watson *et al.*, 2005).

A termikus-optikai mérés során a szűrőre gyűjtött komponensek a növekvő hőmérséklet hatására elpárolognak, elbomlanak, valamint oxidálódnak a hélium (He), illetve az oxigént is tartalmazó He atmoszférában. Az elemzés első, redukzív szakaszában (He-módban) az elpárolgott szerves vegyületek  $MnO_2$ -katalizátoron átvezetve szén-dioxiddá oxidálódnak. A keletkező  $CO_2$  koncentrációját közvetlenül nem-diszperzív infravörös detektorral (*Non Dispersive Infrared Detector*, NDIR detektor), illetve közvetett módon (mérés előtt a  $CO_2$ -t metánná alakítva) láng ionizációs detektorral (*Flame Ionization Detector*, FID) mérhetjük. Az elemzés második, oxidatív szakaszában (He/ $O_2$ -módban) az emelkedő hőmérséklet és a gázáram oxigéntartalmának hatására a minta termikus hatásoknak ellenállóbb elemi széntartalma is oxidálódik. Az így fejlődő  $CO_2$  koncentrációja a fent leírtakkal megegyező módon kerül meghatározásra.

Azonban a redukzív He-módban – a hő hatására – az aeroszol részecskék szerves komponenseinek egy része a pirolízisük során termikusan ellenállóbb és nagyobb fényelnyeléssel rendelkező anyaggá, ún. pirolitikus széné (Pyrolytic Carbon, PC) alakulhat át, megváltoztatva ezzel az aeroszoliminta eredeti OC/EC arányát. Ennek korrigálására a mintát tartalmazó szűrő transzmittanciáját (*Thermal-Optical Transmission*, TOT), vagy fényszórását (*Thermal-Optical Reflectance*, TOR) folyamatos nyomonkövethetjük egy lézer segítségével, meghatározva, hogy mikor tér vissza annak transzmittanciája, vagy fényszórása a kezdeti értékre. Az elemzés során a kevésbé illékony szerves anyagok pirolízise, szenesülése következtében a szűrő transzmittanciája, fényszórása folyamatosan csökken, majd a második, oxidatív szakaszban (He/O<sub>2</sub>-módban) újra növekedni kezd a PC és az EC elbomlásával, oxidációjával. Azt az időpontot, ahol a szűrő transzmittanciája, illetve fényszórása eléri a kezdeti értéket, vágási értéknek (*split point*) nevezzük. A szűrő széntartalmának azon része, amely a vágási érték előtt került azonosításra OC-ként, míg az utána detektált szénmennyiséget EC-ként azonosítjuk (Turpin *et al.*, 1990; Watson *et al.*, 2005).

Optikai elven leggyakrabban aethalométer segítségével határozzák meg a korom légköri tömegkoncentrációját (Weingartner *et al.*, 2003). Az aethalométer folyamatosan, valós időben és akár több ( $\lambda$ -7) hullámhosszon, széles hullámhossz-tartományban ( $\lambda$ =370–980 nm) képes mérni a kvarcszűrőre gyűjtött aeroszol részecskék fénygyengyítését az átszívott levegő térfogata, illetve az idő függvényében. A többsugaras módszer előnye, hogy a korommal párhuzamosan a BrC légköri koncentrációja is meghatározhatóvá válik a BC és a BrC fényelnyelésének eltérő hullámhosszfüggése miatt. A korom mennyiségét szelektíven a közeli-IR ( $\lambda$ =880 nm-en) tartományban mért fényelnyelés alapján, míg a BrC koncentrációját a közeli-UV ( $\lambda$ =370 nm-en) tartományban detektált, a BC (közeli-IR abszorpció alapján, 370 nm-re kiszámított) fényabszorpciójával korrigált fényelnyelés alapján lehet meghatározni. Ehhez a meghatározáshoz azt feltételezik, hogy a közeli-IR tartományban már csak a BC abszorbeál, a BrC alig, vagy egyáltalán nem (Andreae and Gelencsér, 2006). A módszer hátránya, hogy a szűrőre gyűjtött részecskék fényabszorpciója különbözik azok tényleges (légköri) elnyelésétől. Ennek főbb okai a szűrő anyaga, a többszörös szóródás és a részecskék árnyékoló hatása. Az aeroszol részecskék tényleges abszorpcióját ezért csak korrekció segítségével lehet meghatározni.



Emellett a vizsgált levegő relatív páratartalma (RH%) is jelentősen befolyásolhatja az aeroszol részecskék fénygyengítését (a fényszórásuk megváltozásán keresztül), így célszerű az RH-t 30–40% alatt tartani (Nessler *et al.*, 2004; Zieger *et al.*, 2010; illetve 2013). Az aeroszolban található BC tömegkoncentrációja az egységnyi térfogatú levegőből gyűjtött aeroszolminta 880 nm-en mért, korrigált abszorpciós koefficiens ( $\beta_{\text{abs}}$ ) értékének és a korom tömegabszorpciós keresztmetszetének ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) hányadosaként kapható meg (Weingartner *et al.*, 2003).

Egy másik meghatározási technika az ún. *Single Particle Soot Photometer* (SP2), amellyel folyamatosan, valós időben lehet mérni a korom tömegkoncentrációját, a méret szerinti eloszlását, illetve a légköri tartózkodásuk során a rajtuk kialakuló bevonat vastagságát is (Schwartz *et al.*, 2006; 2008; Moteki and Kondo, 2010). A mérés közben a részecskéket infravörös lézerrel a párolgási hőmérsékletük közelébe melegítik és az általuk kisugárzott IR sugárzást detektálják, ami a korom tömegével arányos jelet ad. Ezzel a technikával a 80–700 nm átmérőjű részecskék vizsgálata lehetséges. Az elemzés során azt feltételezik, hogy a korom tömör szerkezetű és 2 g/cm<sup>3</sup>-es sűrűségű. A laboratóriumi tesztek kimutatták, hogy a légkörben jelenlévő más komponensekkel a módszer nem mutat interferenciát. A tömeg meghatározásának bizonytalansága abból adódik, hogy a kalibrációhoz nehéz olyan sztenderd korommintát találni, melynek tulajdonságai teljes mértékben megegyeznek a környezetben találhatóival.

Fontos megjegyezni, hogy egyik módszer eredménye sem fedti le teljes mértékben ezt a légköri részecsketípust és a különféle analitikai technikák eltérő eredményeket szolgáltatnak a környezetben található, eltérő összetételű korom és egyéb LAC tartalmazó részecskékre. Így a korom különböző tulajdonságain alapuló meghatározási módszerek pontossága a légköri koromrészecskék és a kalibráláshoz használt aeroszolminták hasonlóságától függ.

### 2.3.2. Látható fényt abszorbeáló szerves anyagok (*Brown Carbon*)

A széntartalmú aeroszol-komponensek másik jelentős csoportja a szerves összetevők, melyekből jellemzően a szerves aeroszol részecskék (OA) felépülnek. A kontinentális aeroszolban megfigyelt nagy részarányuk miatt fontos szerepet töltenek be a regionális és a globális légköri sugárzási mérleg kialakításában (Jimenez *et al.*, 2009; Seinfeld and Pandis, 2016; Shrivastava *et al.*, 2017). Közvetlen éghajlati hatásukat a be- és a kilépő napsugárzás, illetve a hosszuhullámú IR sugárzás fénygyengítésén, míg közvetett befolyásukat a vízzel történő kölcsönhatásukon keresztül fejtik ki. Ennek során az OA részecskék felhő kondenzációs magvakként (CCN) aktiválódhatnak, így a felhő- és a csapadékképződésre, ezáltal a Föld albedójára is befolyást gyakorolhatnak (Sun and Ariya, 2006; IPCC, 2013; Seinfeld and Pandis, 2016).

Az 1990-es években világossá vált, hogy a korom mellett, bizonyos szerves vegyületek is hozzájárulhatnak a légköri aeroszol fényelnyeléséhez, melyeket a látható fényt abszorbeáló szerves anyagoknak, szaknyelven *Brown Carbon*-nak (BrC) neveztek el (Havers *et al.*, 1998; Hoffer *et al.*, 2006; Andreae and Gelencsér, 2006). Ez egy optikai szempontból létrehozott csoport, szerves anyagok összetett keveréke, de nincs pontos analitikai definíciója.

A korommal ellentétben a szerves széntartalmú (így a BrC-tartalmú) aeroszol részecskék többféle forrásból származhatnak: elsősorban biomassza és szénégetésből, kisebb mennyiségben a talajból és a tengerből, valamint a másodlagos légköri folyamatokból (Zheng *et al.*, 2013).

BrC keletkezhet erdő- és szavannatüzek mellett, háztartási fűtés, főzés (fa- és széntüzelés) és egyéb égetéssel járó energiatermelési folyamatok során is (Bond, 2001; Laskin *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2017). Az égés során (a koromhoz hasonlóan) a BrC is más anyagokkal együtt kerül a légkörbe, melyekkel külső vagy belső keveréket alkothat. Amíg a füstölgő égésből főként szerves szén- és BrC-tartalmú részecskék képződnek, addig a lángoló égés többnyire fraktálszerkezetű kormot hoz létre, de a BrC jelenlétét igazolták már ilyen forrásból származó aeroszol részecskékben is (Patterson and McMahon, 1984; Chakrabarty *et al.*, 2010; 2016). A képződő aeroszol részecskék BC/BrC tömegarányát számos tényező befolyásolhatja: az égés fázisa és körülményei (oxigén ellátottság, hőmérséklet, stb.), valamint a tüzelőanyag típusa,

nedvességtartalma és sűrűsége (Bond *et al.*, 2004; Reid *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006; Sumlin *et al.*, 2018).

Fényelnyelő szerves anyagok (pl. HULIS) keletkezhetnek másodlagos folyamatokkal is a légkörben: biogén és antropogén forrásokból származó prekursor vegyületek, valamint biomassza égésekor képződő aromás szerves komponensek kis hőmérsékletű légköri (foto)oxidációjával, oligo- és polimerizációjával (Andreae and Gelencsér, 2006, Hoffer *et al.*, 2006; Herckes *et al.*, 2013; Zheng *et al.*, 2013).

A különféle eredetű, fényt abszorbeáló szerves anyagok kémiai, fizikai és optikai tulajdonságai jelentősen különbözhetnek egymástól, melyekről még napjainkban is csak korlátozott ismeretek állnak rendelkezésünkre. Az abszorpciós Ångström-exponens (AAE) értékük széles tartományban (2–11) alakulhat, ami a BrC-komponensek kémiai tulajdonságainak nagy változatosságát bizonyítja. Így az éghajlati modellekben nem lehet egyetlen AAE értékkel leírni a BrC komponensek összességét (Laskin *et al.*, 2015). A BC-nal ellentétben a BrC fényabszorpciója erős hullámhosszfüggést mutat: az UV tartományban igen jelentős, de a látható tartományban a növekvő hullámhosszal meredeken csökken a fényelnyelése. A kutatók többsége szerint a BrC a vörös, illetve a közeli-IR tartományban már alig, vagy egyáltalán nem képes a fény elnyelésére (Kirchstetter *et al.*, 2004, Chakrabarty *et al.*, 2010; Laskin *et al.*, 2015). Ebből következően a BrC tömegabszorpciós hatékonysága már 550 nm-en is jóval kisebb ( $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$  550 nm-en), mint a BC-é (Kirchstetter *et al.*, 2004; Hoffer *et al.*, 2006).

A BrC vízoldható és oldhatatlan szerves vegyületek komplex keveréke. Általánosságban elmondható, hogy tömegének kevesebb, mint 70%-a vízoldható, míg 90%-a poláros szerves oldószerekben (pl. metanol, acetonitril) oldható (Laskin *et al.*, 2015). A vízben oldhatatlan frakciója mindig nagyobb tömegabszorpciós együtthatóval rendelkezik, mint a vízoldható hányada.

A BrC a nagy vízoldható részaránya miatt felhőfolyamatokban is részt vehet. A felhők életciklusa (beszáradás-hidratálódás) során a BrC vízoldható komponensei a vízben nem oldódó aeroszol-alkotókon (pl. koromrészecskék) bevonatot képezhetnek, így jelentősen befolyásolhatják azok optikai és egyéb (pl. nedvesíthetőség) tulajdonságait (Jacobson, 2001). Emiatt nem elég az aeroszol optikai jellemzéséhez az összetételének az ismerete, hanem az egyes alkotók külső és belső keverék-aránya is

fontos. Így nagy bizonytalansággal terhelt a troposzférikus aeroszol közvetlen sugárzási kényszerének becslése, ahogyan az az IPCC (2013) legutolsó jelentéséből is érzékelhető.

A koromhoz hasonlóan a BrC légköri mennyiségének vizsgálatára sem létezik közvetlen módszer. Mennyiségi meghatározásának egyik lehetséges módja, hogy az aeroszol abszorpciós optikai mélységét (*Absorption Aerosol Optical Depth*, AAOD, az abszorpció egységnyi területű légoszlopban integrált mennyisége) a légkörben jelenlévő különféle fényelnyelő komponensek (pl. BC, BrC, sivatagi por) között felosztják (Bahadur *et al.*, 2012). Az AAOD egy adott hullámhosszra az egyszeres szórás albedó (SSA) felhasználásával számítható ki az aeroszol egy adott hullámhosszon mért optikai mélységből (*Aerosol Optical Depth*,  $AOD_{\lambda}$ , a fénygyengítés egységnyi területű légoszlopban integrált mennyisége). Az elnyelés felosztásának az az alapja, hogy az egyes komponensek abszorpciójának hullámhosszfüggése (AAE) eltérő. Az egyes aeroszol-alkotókra, több hullámhossz figyelembevétel alapján kapott abszorpciós optikai mélységből ( $AAOD_i$ ) és a feltételezett tömegabszorpciós együtthatójából ( $MAC_i$ ) a vizsgált komponens egységnyi területű légoszlopban lévő tömegkoncentrációja megbecsülhető. Az abszorbeáló aeroszol-összetevők mennyisége a komplex törésmutatójuk ismeretében is meghatározható az ún. Maxwell-Garnet-keverési szabály alkalmazásával (Schuster *et al.*, 2005). Mindkét esetben ismernünk kell a vizsgált komponensek optikai tulajdonságait. Továbbá a BrC-ről azt feltételezik, hogy fényelnyelése a közeli-IR tartományban ( $\lambda > 700$  nm) már elhanyagolhatóan csekély mértékű. Ezt a feltevést Bahadur és munkatársai (2012) által javasolt mennyiségi meghatározásnál, valamint más szűrőn történő abszorpciómérések, illetve felszíni napfotométeres mérések során is alkalmazzák. Így a BC és a BrC abszorpcióját elkülönítve, azok mennyiségét egymás jelenlétében is meg tudják határozni a légkörben. A fent említett eljárásokkal csak egy adott bizonytalansággal tudjuk megbecsülni a vizsgált alkotók légköri koncentrációját.

Ramanathan és munkatársai (2007) mellett más szerzők is megállapították (Park *et al.*, 2010; Ten Hoeve *et al.*, 2012), hogy az ABCs-ban a BrC okozza az abszorpció jelentős részét. A kutatók 5 olyan földrajzi régiót (Dél-Ázsia, Indus és a Gangesz folyók síkságai, Kelet-Ázsia, Amazonas-medence, Indonézia, Dél-Afrika) találtak a Földön, ahol a nagy AAOD értékek alapján a BrC légköri mennyisége igen

jelentős. Ezek pont azok a területek, ahol a biomassza égetése nagyon intenzív. A BrC maximális légköri koncentrációja Dél-Afrikában és Ázsiában júliusban és augusztusban, míg az Amazonas-medencében szeptemberben és októberben figyelhető meg.

Arola és munkatársai (2011) az AERONET (*Aerosol Robotic Network*, napfotométerek hálózata) által mért optikai adatokból származtatott komplex törésmutató értékek alapján, Schuster és munkatársainak (2005) módszere segítségével határozták meg a BrC mennyiségét az egységnyi légoszlopokban. Európa és az USA felett szeptemberben a BrC koncentrációja 2–6 mg/m<sup>2</sup>, míg azokon a területeken (Dél-Amerika, Közép- és Dél-Afrika), ahol intenzív a biomassza égetés 10–15 mg/m<sup>2</sup>. Pekingben a téli időszakban elérte a 35 mg/m<sup>2</sup>-t is, ami egyértelműen a biomassza égetésnek tulajdonítható. Ezzel szemben nyáron – az európai és az amerikai értékekhez hasonlóan – csak 5 mg/m<sup>2</sup>. Becsléseik szerint a Föld déli féltekén a BrC jellemző koncentrációja 15–20 mg/m<sup>2</sup>.

### **2.3.2.1. Légköri humuszszerű anyagok (HULIS)**

Légköri humuszszerű anyagoknak, röviden HULIS-nak (*HUmic-Like Substances*) nevezzük a légköri aeroszol szerves anyagainak azt a műveletileg definiált csoportját, amely a vízzeloldható frakció kevésbé poláros alkotóit foglalja magába (Kiss *et al.*, 2002). Jellemzője, hogy nagy arányban tartalmaz egyedileg nem azonosítható szerves komponenseket. Fontos tulajdonsága, hogy a látható fényt abszorbeálni képes, különösen a rövidebb hullámhosszakon. Nevét onnan kapta, hogy sok hasonlóságot mutat a talajból és a vízből származó makromolekuláris humin-, illetve fulvosavakkal, különösképpen az UV és a fluoreszcens spektroszkópiai jellemzői alapján (Havers *et al.*, 1998).

Elsőként Simoneit (1980) említette, hogy humuszszerű komponenseket azonosított ülepedő pormintákból. A H/C moláris elemarányok és a <sup>13</sup>C-izotóp eredmények alapján talaj eredetet feltételezett. Később, Mukai és Ambe (1986) mutattak ki humuszanyagokat Japánban gyűjtött vidéki aeroszolmintákból. Az elemi összetételük, illetve az IR és az UV-VIS spektroszkópiai eredmények alapján ez a frakció leginkább a biomassza égetésből származó aeroszolminták extraktumaira hasonlított.

Továbbá megállapították, hogy ezeket az aeroszol eredetű humuszanyagokat olyan policiklikus aromás szerkezetek építik fel, melyek hidroxil-, karboxil-, karbonilcsoportokat, illetve alifás oldalláncokat is tartalmaznak. Likens és Galloway (1983) vidéki esővizekben oldott, ultraszűrési technikával izolált, makromolekuláris szerves komponensek összetételét vizsgálták. Azt találták, hogy a minták teljes szerves széntartalmának 35–43%-át az 1000 Da-nál nagyobb molekulatömegű, szerves makromolekuláris frakció tette ki. Legfontosabb összetevőik a szénhidrátok, a tanninok/ligninek és a szerves nitrogénvegyületek, így a frakció forrásai valószínűleg a növényi vázanyagok és bomlástermékeik lehetnek. Érdekes módon már ezek a korai tanulmányok is felismerték az aeroszolban található makromolekuláris szerves anyagok forrásainak nagyfokú diverzitását.

Havers és munkatársai (1998) aeroszolmintából izolált humuszszerű anyagok részletes analízisét végezték el (molekulaméret-eloszlás és széntartalom meghatározás; valamint UV-VIS; Fourier-transzformációs infravörös, *Fourier-transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR; mágneses magrezonancia spektroszkópiai elemzések, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, NMR). Eredményeik alapján, az aeroszol részecskék teljes szerves széntartalmának legalább 10%-át olyan makromolekuláris anyagok alkotják, melyek tulajdonságai nagyon hasonlítanak a humin- és a fulvósavakéhoz. Később Graber és Rudich (2006) megállapította, hogy a HULIS bizonyos paraméterei valóban hasonlítanak a humuszvegyületekre (pl. polisavak), viszont más szempontokból (pl. kisebb molekulatömeg, kisebb fokú aromás jelleg és savasság, eltérő felületaktivitás, illetve cseppaktiválási hatékonyság) különböznek azoktól. Az összetételükben tapasztalható különbségeket egyes kutatók a humuszanyagok és a HULIS eltérő képződési mechanizmusával magyarázzák (Limbeck *et al.*, 2003; Jammoul *et al.*, 2008; Ervens *et al.*, 2011).

A HULIS legjellemzőbb forrásai a biomassza égetés, a légköri másodlagos folyamatok (kondenzáció, fotokémiai reakciók, illetve heterogén fázisú folyamatok) és nagyon csekély mértékben a közlekedési kibocsátás (Zheng *et al.*, 2013). Primer komponensei az égési folyamatok során többféle mechanizmussal is a légkörbe kerülhetnek (Lin *et al.*, 2010a; Mayol-Bracerol *et al.*, 2002). A tűzben bomló avarból, vagy talajból hő hatására huminanyagok, míg a növényi biomassza égése során változatlan szerkezetű, vagy részben átalakult (részleges termikus degradáción, vagy

jelentős kémiai átalakuláson átesett) biopolimer eredetű komponensek (cellulóz, hemicellulóz, lignin, ligánok) kerülhetnek a légkörbe (Simoneit, 2002). Emellett a HULIS elsődleges komponensei a közepesen-illékony (*Semivolatile Organic Compounds*, SVOC), illetve illékony kis molekulatömegű szerves vegyületek (*Volatile Organic Compounds*, VOC) rekombinációjából is képződhetnek. Ilyenek az égéstermékek, valamint az égés nagy hőmérséklete miatt a tüzelőanyagból közvetlenül kibocsátott gázok/gőzök is. Ezekből a gázfázisú komponensekből nukleációs, vagy kondenzációs reakciók során nagyobb molekulatömegű alkotók és így HULIS is képződhet (Zheng *et al.*, 2013).

A HULIS az elsődleges úton (biomassza égetésből, közlekedésből) kikerült komponensekből másodlagos reakciókkal a füstcsóvákban és a légkörben is keletkezhet. A füstben (*in-plume*) lezajló reakciók a nagyobb reaktáns-koncentráció (VOC, SVOC, NO<sub>x</sub>, CO, illetve az előbbi gázok és fény hatására képződő ózon és más fotooxidánsok) és kedvezőbb körülmények miatt nagymértékben különböznek a légkörben megvalósulóktól (Konovalov *et al.*, 2012). A biomassza égetésből származó részecskék nagy mennyiségben tartalmaznak higroszkópos szerves ionokat (pl. K<sup>+</sup>) és szerves vegyületeket is, így könnyen megkötődhet rajtuk a víz, amely kedvező közeget teremt a felhő- és ködcspepekben végbemenő vizes fázisú reakcióknak is (Lin *et al.*, 2010a; Zheng *et al.*, 2013).

A frissen kibocsátott HULIS a füstcsóvában kémiai öregedési folyamaton mehet keresztül (Lin *et al.*, 2010b), melynek során a HULIS szerves anyagainak oxigéntartalma tovább növekszik, ezért annak aromás jellege fokozatosan csökken, míg higroszkóposága és sűrűsége megnő (Dinar *et al.*, 2006). Nehéz megállapítani, hogy ezek a kémiai változások a primer HULIS kémiai öregedésének, vagy a HULIS másodlagos képződésének köszönhetőek, de a HULIS füstcsóvákban történő képződését az aeroszol HULIS/OC arányának növekedése egyértelműen igazolja (Zheng *et al.*, 2013).

A HULIS a légkörben másodlagosan, termodinamikailag legkedvezőbb módon heterogén reakciók során képződhet (Barsanti and Pankow, 2006; Denkenberger *et al.*, 2007). Emellett keletkezhet gázfázisú oxidációval és szilárd (részecskéken), illetve vizes fázisú reakciókkal is. A szilárd fázisú oligomerizáció és az ún. fényérzékenyített reakciók során még a kis tömegű szerves molekulák

(pl. izoprén) is hozzájárulhatnak képződéséhez (Gao *et al.*, 2006; Limbeck *et al.*, 2003). A talaj ugyan nem számít jelentős elsődleges HULIS forrásnak, de az ott bomlásban lévő szerves anyagokból keletkező és onnan kikerülő kis molekulatömegű, poláris vegyületek a légkörbe kerülve fontos prekursoraivá válhatnak a szilárd fázisú reakcióknak (Gelencsér *et al.*, 2002). Az oligomerizációs folyamatokat szervesetlen (pl. kénsav) és szerves savak is katalizálhatják, melyek során a HULIS egyik fontos másodlagos eredetű csoportja, a szerves szulfátok is keletkeznek (Iinuma *et al.*, 2007; Surratt *et al.*, 2007; Chan *et al.*, 2011).

A HULIS további fontos képződési módjai a vizes fázisú oligomerizációs és polimerizációs reakciók, melyek jellemzően az aeroszol részecskékből képződő vizes oldatokban és felhőcseppekben mennek végbe (Decesari *et al.*, 2006; Hoffer *et al.*, 2006). A vizes fázisú képződés sokféle prekurból megvalósulhat, többek között a biomassza égetésből származó illékony szerves vegyületekből (pl. levoglukozán, 3,5-dihidroxi-benzoészav, valamint fenolos komponensek) (Holmes and Petrucci, 2006; Gelencsér *et al.*, 2003; Hoffer *et al.*, 2004; Chang and Thompson, 2010), de ilyen reakciókban a gépjárművek kibocsátásából származó VOC-k (pl. metil-glioxál) és azok gázfázisú oxidációs termékei (pl. glioxál) is részt vehetnek (Zheng *et al.*, 2013).

A HULIS gyakoriságát tekintve, szinte mindenhol megtalálható a Földön. Izolálták már köd-, felhő-, esővizékből, sarkvidéki jégéből és természetesen légköri aeroszol részecskékből is (Zheng *et al.*, 2013). Igazolták jelenlétét városi, vidéki, kontinentális, tengeri, antropogén források által erősen szennyezett helyszíneken, illetve távoli háttér területeken gyűjtött mintákban is. Az aeroszol vízoldható szerves széntartalmának (*Water-Soluble Organic Carbon*, WSOC) akár ~9–72%-át a HULIS széntartalma (HULIS-C) adhatja (Feczkó *et al.*, 2007; Kiss *et al.*, 2002). A HULIS légköri koncentrációja általában igen jelentős (1–13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), különösen az antropogén eredetű légszennyezésnek kitett helyszíneken (Zheng *et al.*, 2013). Koncentrációja, valamint kémiai összetétele tér- és időbeli mintázatot (ún. szezonalitást) mutat, amely domináns forrásainak tér- és időbeli intenzitás változásából ered (Decesari *et al.*, 2001; Krivácsy *et al.*, 2008). A különféle (vidéki, nagyvárosi, illetve háttérszennyezettésmérőállomások) mintavételi helyszínekről származó HULIS-minták átlagos összetétele az alábbi értékekkel jellemezhető: 49,4–55,0 m/m% C, 5,7–7,0 m/m% H,



35,0–40,1 m/m% O, 2,5–3,1 m/m% N és egyes mintákban 1,6 m/m% S (Krivácsy *et al.*, 2001; Kiss *et al.*, 2002; Salma *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2012). A városi HULIS jelentősen kisebb O/C moláris elemarányal (0,47) rendelkezik, mint a vidéki HULIS (O/C: ~0,57) és a sztenderd fulvósavminták (*International Humic Substances Society*, IHSS; O/C: 0,61–0,68). Ez arra enged következtetni, hogy a városi HULIS komponensei kevésbé oxidáltak és kevésbé polárisak (Salma *et al.*, 2007). A városi eredetű HULIS H/C moláris elemaránya (1,49) viszont nagyobb, mint a K-pusztai (magyarországi légköri regionális háttérszennyezettség-mérőállomás) HULIS- (1,42) és az IHSS sztenderd fulvósavmintáké (0,82–1,01), ami a városi minta komponenseinek telítettebb struktúráját jelzi. Ezeket az eredményeket az eltérő mintavételi időszakok is torzíthatták, de Song és munkatársai (2012) is találtak térbeli heterogenitást az egyidejűleg 3 kínai mintavételi helyszínen gyűjtött teljes szuszpendált aeroszorból hasonló módon izolált HULIS-minták elemi összetételében.

A HULIS optikai tulajdonságait Hoffer és munkatársai (2006) laboratóriumi körülmények között, biomassza égetésből származó, finom frakciójú aeroszorból izolált HULIS-mintákon közvetlen módon vizsgálták. Az előállított részecskék szórási és abszorpciós együtthatóját, méreteloszlását, tömegkoncentrációját folyamatosan mérték, melyek alapján meghatározták a HULIS optikai paramétereit. A(z) RI-t átlagosan ~1,67–0,0018i-nak ( $\lambda=532$  nm), míg ugyanezen a hullámhosszra a tömegabszorpciós együttható (MAC) értékeket elég alacsonynak, átlagosan ~0,030 m<sup>2</sup>/g-nak találták. A nagy AAE (6,0–7,0;  $\lambda=467$ –652 nm), illetve kis MAC értékek arra utalnak, hogy a HULIS rövidebb hullámhosszakon igen jelentős fajlagos fényelnyeléssel (MAC: 2–3 m<sup>2</sup>/g;  $\lambda=300$  nm-en) rendelkezik, míg nagyobb hullámhosszakon ( $\lambda > 600$  nm) csak elhanyagolható mértékben képes abszorbeálni a fényt. Ez 300 nm-en a légköri aeroszol teljes fényelnyelésében (a koromrészecskéket is figyelembe véve) már viszonylag nagy (akár 50%-os) hozzájárulást eredményezhet. Becsléseik alapján a HULIS globálisan – a jelentős légköri előfordulása ellenére – a rövidhullámú sugárzás spektrális tartományában a légköri elnyeléshez viszonylag csekély mértékben (6,4–8,6%) járulhat hozzá (Hoffer *et al.*, 2006).

A HULIS egy összetett keverék, ezért igen sokféle módon izolálták már és számos analitikai technikával (pl. CHNS/O elemanalízis, UV-VIS spektrofotometria, FT-IR, Raman-, <sup>13</sup>C- és <sup>1</sup>H-NMR spektroszkópia, gázkromatográfia–tömegspektrometria

(GC-MS), pirolízis-gázkromatográfia–tömegspektrometria (Py-GC-MS), kapilláris elektroforézis, termikus jellemzés) tanulmányozták (Zheng *et al.*, 2013). Mivel a HULIS egy műveletileg definiált vegyületsorozat, ezért kétséges, hogy a különféle izolációs módszerek valóban az aeroszol részecskék vízoldható szerves széntartalmú frakciójának azonos részét különítik el.

Az izolációs módszereket a HULIS általánosan elfogadott kémiai tulajdonságai (nagy molekulatömeg, gyenge poláros jelleg (hidrofób), polikonjugált struktúra és a polisavas jelleg) alapján dolgozták ki. Ilyenek a savasságon alapuló ioncserés kromatográfia (*Ion-Exchange Chromatography*, IEC), a polaritásalapú szilárd fázisú extrakció (*Solid-Phase Extraction*, SPE), illetve fordított fázisú folyadékkromatográfia (*Reverse-Phase Liquid Chromatography*, RPLC) és a molekulatömeg/méret-alapú méretkizárásos kromatográfia (*Size-exclusion Chromatography*, SEC) izolációs eljárások, vagy azok kombinációja (Zheng *et al.*, 2013). Ezek közül egyszerűsége és szelektivitása miatt az SPE az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer, mely során többféle adszorbens töltetet (pl. C-18, HLB, XAD-8, DEAE) is alkalmaznak (Samburova *et al.*, 2007; Varga *et al.*, 2001; Sullivan and Weber, 2006; Baduel *et al.*, 2009; Havers *et al.*, 1998).

A HULIS mennyiségi meghatározásához általánosan elfogadott és alkalmazott módszerek: a gravimetria, a teljes szerves széntartalom analízis (*Total Organic Carbon*, TOC), az UV-Vis spektrofotometria, valamint a különféle folyadékkromatográfiás elválasztási technikákhoz csatolt fényszórásos detektálás (*Evaporative Light-Scattering Detection*, ELSD) (Zheng *et al.*, 2013). Ezek közül a legegyszerűbb eljárás a közvetlen mennyiségi meghatározásra alkalmas gravimetria, melyet azonban a HULIS-minta nitrogéngázzal történő beszárítása bonyolulttá, a minta kis mennyiségének tömegmérése pedig pontatlanná tesz (Kiss *et al.*, 2002; Salma *et al.*, 2007; Salma *et al.*, 2010). A TOC-s elemzés egy másik általánosan alkalmazott, mennyiségi meghatározási módszer. Hátránya, hogy közvetlenül csak az izolált HULIS teljes széntartalmát (HULIS-C) lehet vele mérni. A HULIS össztömege a HULIS-C és egy ún. tömegkonverziós faktor szorzatával adható meg. Azonban a faktor értéke a mintavételi helyszíntől, évszaktól és az alkalmazott izolációs módszertől függően tág határok között változhat (1,8–2,5; Salma *et al.*, 2007; Polidori *et al.*, 2008, Zheng *et al.*, 2013), így az eredmények nagy bizonytalansággal terhelték lehetnek.

A különféle hullámhosszakon (240, 250, 280 nm) történő UV-Vis spektrofotometriai meghatározás inkább minőségi módszer (melyhez jól kapcsolható az OC/EC elemzés), mint mennyiségi, mellyel jelentősen alulbecsülhető a HULIS koncentrációja (Zheng *et al.*, 2013). Az ELSD egy viszonylag új és univerzális detektálási módszer, mely a folyadékminta porlasztását és elpárologtatását követően, a képződő aeroszol fényszórását méri. Kiemelten alkalmas az olyan ismeretlen szerkezetű vegyületek mennyiségi vizsgálatára, mint amilyen a HULIS is (Emmenegger *et al.*, 2007). A HULIS mennyiségi meghatározását bonyolítja a sztenderd anyagok hiánya, bár ezt különféle referencia minták (*Suwannee River Fulvic Acid Standard*, SRFA; illetve a korábban már említett IHSS szabványos humuszanyagminták) ideiglenesen pótolhatják (Zheng *et al.*, 2013).

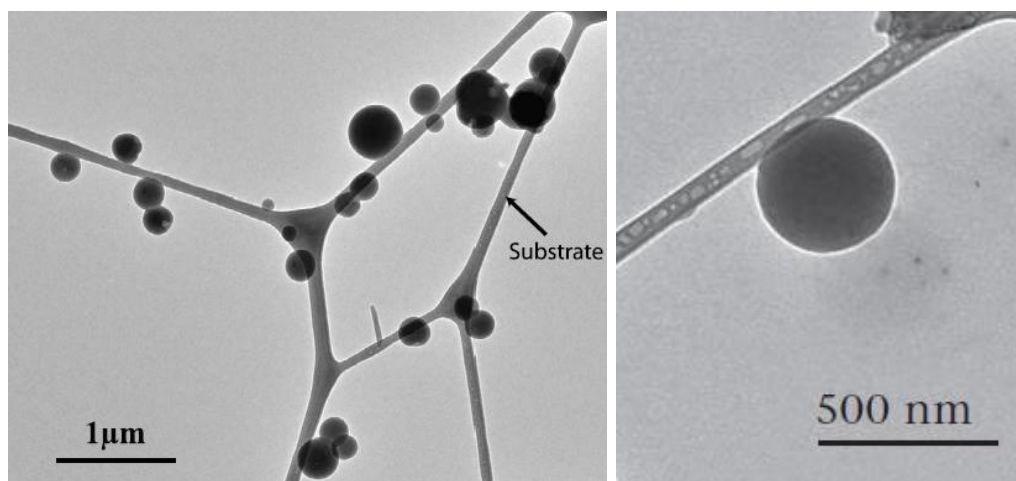
#### **2.3.2.2. Légekőri kátránygömbök**

A légekőri kátránygömbök a széntartalmú aeroszol jellegzetes morfológiájú részecskéi, amelyek a biomasza égése során képződnek (Li *et al.*, 2003; Pósfai *et al.*, 2003; Pósfai *et al.*, 2004; Adachi and Buseck, 2011; Giroto *et al.*, 2018). A légekőriben mindenhol megtalálhatóak, különösen a biomasza égetéssel erősen szennyezett légtömegekben (pl. ABCs), ahol a számkoncentráció szerinti részarányuk akár a ~80%-ot is elérheti (Pósfai *et al.*, 2003; 2004; Adachi and Buseck, 2011; Niemi *et al.*, 2006; Cong *et al.*, 2009; 2010).

Ezt a részecsketípust először Pósfai és munkatársai (2003; illetve 2004) afrikai szavannatüzekből (*SAFARI 2000* kampányból) származó aeroszolmintákból azonosították és légekőri kátránygömbnek nevezték el. Alapvető tulajdonságait transzmissziós elektronmikroszkóppal és hozzá csatolt energiadiszipatív röntgenspektrométerrel (*Transmission Electron Microscope – Energy Dispersive X-ray Spectrometer*, TEM-EDS) végzett megfigyeléseik alapján írták le. Érdekességképpen megemlítem, hogy már Cofer és munkatársai (1988) is találtak elektronmikroszkópos vizsgálataik során biomaszatüzekből származó mintákban a légekőri kátránygömbökhöz nagyon hasonló részecskéket. Alexander és munkatársai (2008) Sárga-tenger felett gyűjtött mintákban gömb alakú, nagy széntartalmú, szilárd részecskéket („*Brown Carbon Spheres*”, ún. BrC-gömböknek nevezték el) fedeztek fel, amelyek

morfológiája, belső szerkezete, mérete és keveredési állapota megegyezett Pósfai és munkatársai (2004) által meghatározottakkal. Valószínűleg Alexander és munkatársai (2008) is léggöri kátránygömböket vizsgáltak, még ha azokat másképpen is nevezték. Azóta a szakirodalomban már sokféle, eltérő morfológiájú és összetételű (C/O moláris elemarányú), széntartalmú részecskét is léggöri kátránygömbnek neveznek (China *et al.*, 2013; Chakrabarty *et al.*, 2016).

A koromrészecskékhez hasonlóan, morfológiájuk, méretük, belső szerkezetük és elemösszetételük alapján TEM-EDS-sel könnyen és egyértelműen azonosíthatóak a léggöri kátránygömbök, amelyek amorf, homogén belső szerkezettel, nagy széntartalommal és viszkozitással rendelkező, gömb alakú részecskék (5. ábra) (Pósfai *et al.*, 2004; Adachi and Buseck, 2011, Sedlacek *et al.*, 2018). TEM vizsgálatok alapján jellemző geometriai átmérőjük 30–500 nm közötti mérettartományba esik. Alakjukat, morfológiájukat és belső szerkezetüket tekintve egyértelműen különböznek a koromrészecskéktől (Pósfai *et al.*, 2004). Eleinte tévesen mégis azt feltételezték (gömb alakjuk, magas széntartalmuk és termikus stabilitásuk miatt), hogy a korom aggregátumokról leszakadt nanogömbökről van szó. De ezt az elgondolást cáfolták azok a tények, hogy a kátránygömbökhöz képest kisebb mérettartományba esnek a korom nanogömbjei (20–50 nm; Buseck *et al.*, 2014), valamint a léggöri kátránygömbökben nem található meg a koromra jellemző turbosztratikus, koncentrikus grafénes belső héjszerkezet sem (Pósfai *et al.*, 2004; Hand *et al.*, 2005; Adachi and Buseck, 2011). Fontos tulajdonságuk ezeknek a részecskéknek, hogy stabilak maradnak, nem párolognak el a TEM-ben uralkodó vákuumban, illetve a fókuszált, nagy energiájú elektronnyaláb alatt sem (Pósfai *et al.*, 2004; Hand *et al.*, 2005; Adachi and Buseck, 2011; Adachi *et al.*, 2017). Az elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint a frissen képződött (1–2 órás) léggöri kátránygömbök általában más részecskéktől elkülönülten (nem koaguláltak), külső keveréket alkotva fordulnak elő a levegőben (Pósfai *et al.*, 2004; Cong *et al.*, 2009; Adachi and Buseck, 2011), de kaliforniai, illetve új-mexikói erdőtüzek füstcsóváiból gyűjtött mintákban találtak már aggregálódott (fraktálódott) formában is ilyen részecskéket (Hand *et al.*, 2005; Giroto *et al.*, 2018, Bhandari *et al.*, 2019).



5. ábra. Léggöri kátránygömbök TEM felvételeken.

(forrás: Adachi and Buseck, 2011; illetve Engling and Gelencsér, 2010)

Kémiai tulajdonságaikról – elemi összetételüket leszámítva – nem sokat tudunk, mivel eddig ezeket a részecskéket környezeti aeroszolmintákban csak röntgenanalitikai technikákkal (energiadiszperzív röntgenspektrométer, *Energy Dispersive X-ray Spectrometer*, EDS; elektron-energia veszteségi spektroszkópia, *Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS; élközeli röntgenabszorpciós finomszerkezeti spektroszkópia, *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*, NEXAFS) kapcsolt elektronmikroszkópiás módszerekkel lehetett vizsgálni. A részecskék egyedi elemanalízise (TEM-EDS és SEM-EDS) alapján a léggöri kátránygömbök nagyrészt szénből, kisebb részt oxigénből épülnek fel, ezek mellett ként, káliumot, klórt és szilíciumot nyomokban tartalmazhatnak (Pósfai *et al.*, 2004; Hand *et al.*, 2005; Adachi and Buseck, 2011). A forrásokhoz közel gyűjtött léggöri kátránygömbök anyagában a fent említett elemek homogén formában fordultak elő (Pósfai *et al.*, 2004; Adachi and Buseck, 2011), míg Hand és munkatársai (2005) TEM-EELS-szel végzett vizsgálatait során összetételbeli inhomogenitást figyeltek meg az általuk elemzettekben. Ennek lehetséges magyarázata a léggöri kémiai öregedés, melynek során a részecskék felülete oxidálódhatott, vagy vízzel érintkezve az egyes vízoldható, oxigéntartalmú komponensek a felszínen akkumulálódhattak. A szakirodalomban a léggöri kátránygömbök átlagos C/O moláris elemaránya széles határok között változik. A kis oxigéntartalmú léggöri kátránygömbök C/O moláris elemaránya 6–10 közé (Pósfai *et al.*, 2004; Hand *et al.*, 2005; Niemi *et al.*, 2006; Adachi and Buseck, 2011;

Chakrabarty *et al.*, 2006; 2010; 2016), míg a nagyobb oxigéntartalmúaké 1–2 közötti intervallumba esik (Tivanski *et al.*, 2007; China *et al.*, 2013). Ez az összetételben tapasztalható különbség az eltérő képződési körülményekkel (pl. az égés módja és hőmérséklete, a biomassza nedvességtartalma, stb.) és a légköri kémiai öregedéssel magyarázható.

Eddig csak Tivanski és munkatársai (2007) vizsgálták a légköri kátránygömbökben (C/O: ~1–2) található funkciós csoportok mennyiségét és azok arányát. Pásztázó transzmissziós röntgenmikroszkóppal (*Scanning Transmission X-ray Microscopy*, STXM) és hozzá csatolt NEXAFS segítségével a részecskék felületén oxigéndús (O-alkil-C-, karboxil- és ketocsoportokat tartalmazó) réteget figyeltek meg, ami valószínűleg a légköri kémiai öregedés (oxidáció) következménye. A részecskék kémiai összetétele, sűrűsége és széntartalmú funkciós csoportjai határozottan különböztek a korométól, míg nagyfokú hasonlóságot mutattak a HULIS jellemzőivel.

Semeniuk és munkatársai (2007) által, környezeti transzmissziós elektronmikroszkóppal (*Environmental Transmission Electron Microscopy*, E-TEM) végzett vizsgálatok szerint a kis oxigéntartalmú légköri kátránygömbök (C/O moláris elemarány: ~10) – a frissen képződött koromrészecskékhez hasonlóan – csak csekély vízfelvételekre képesek. Más összetételű (nagyobb oxigéntartalmú) légköri kátránygömbök ilyen jellegű tulajdonságait még nem vizsgálták.

A légköri kátránygömbök keletkezési mechanizmusával kapcsolatos vélemények megoszlanak a szakirodalomban. Pósfai és munkatársainak (2004) feltételezése alapján a biomassza égetésből származó közepesen-illékony szerves pirolízis-termékek (SVOC) polimerizációs folyamatokon (másodlagos folyamatok) mennek keresztül a légkörben, melynek hatására bekövetkező fázisváltással, termikus hatásoknak ellenálló, gömb alakú részecskék jönnek létre. Ezt az elképzelést a képződési mechanizmussal foglalkozó publikációnkban (Tóth *et al.*, 2014) cáfoltuk (lásd: 5.1.1. fejezet), mert a légköri kátránygömbök legjellemzőbb tulajdonságai elsődleges képződési mechanizmust vetnek fel.

Környezeti mintákban Sedlacek és munkatársai (2018) is tanulmányozták a részecskék keletkezésének folyamatát. Saját, illetve Adachi és Buseck (2011) korábbi megfigyelései alapján (a füstmintákban a szilárd kátránygömbök számkoncentrációja nő a forrástól térben és időben távolodva), azt gondolják, hogy az égés során a füstben

képződött kátránycseppek az illékony komponensek távozásával, száradással (vízvesztéssel), valamint az esetleges légköri öregedéssel fokozatosan megszilárdulnak, ezzel légköri kátránygömbökké alakulva a füstben. Ezért ők módosult elsődleges részecskéknek tekintik a kátránygömböket (Sedlacek *et al.*, 2018).

A légköri kátránygömbök morfológiai és optikai tulajdonságai (pl. AAE, MAC) nem felelnek meg Petzold és munkatársai (2013) által a BC-ra meghatározott paramétereknek, így ezek a részecskék a BrC csoportjába tartoznak. Optikai tulajdonságaik és légköri számkoncentrációjuk miatt fontos szerepet tölthetnek be – a koromrészecskék mellett – a földi légkör sugárzási mérlegében (Alexander *et al.*, 2008; Chakrabarty *et al.*, 2010). Mindaddig optikai tulajdonságaikra csak indirekt módon, terepi mérési adatok (Hand *et al.*, 2005; Chakrabarty *et al.*, 2010; Sedlacek *et al.*, 2018, Bhandari *et al.*, 2019), illetve TEM-EELS eredmények alapján meghatározott dielektromos állandókkal végzett számításokból tudunk következtetni (Alexander *et al.*, 2008).

Chakrabarty és munkatársai (2010) által tanulmányozott különböző avarminták füstölgő égetéséből keletkezett, gömb alakú részecskék C/O moláris elemaránya ~6 volt, míg az optikai tulajdonságai (AAE: 4,2–6,4;  $\lambda=405\text{--}532$  nm; átlagos RI: ~1,78–0,005i;  $\lambda=532$  nm) a HULIS-ra jellemző értékekre (AAE: 6–7;  $\lambda=467\text{--}652$  nm; átlagos RI: ~1,67–0,0015i;  $\lambda=532$  nm) hasonlítottak (Hoffer *et al.*, 2006).

Chakrabarty és munkatársai (2016) tőzegminták füstölgő égése során keletkezett gömb alakú és aggregálódott részecskéket is vizsgáltak. Jellemzően kisebb C/O moláris elemarányal (~6) rendelkeztek, mint Pósfai és munkatársai (2004) által tanulmányozott, szavannatüzekből származó légköri kátránygömbök (C/O moláris elemarány: ~10). Ez az összetételbeli különbség valószínűleg kihat az optikai tulajdonságokra (MAC, AAE, RI) is. A kis hőmérsékleten lejátszódó, füstölgő égési folyamatokban képződött részecskék nagyobb AAE és kisebb MAC értékekkel rendelkezhetnek, mint a szavannatüzekből származó részecskék és a velük megegyező morfológiával, illetve C/O moláris elemarányal rendelkező, laboratóriumban előállított modell légköri kátránygömbök (Hoffer *et al.*, 2016).

### 3. CÉLKITŰZÉS

A légköri kátránygömbök képződési mechanizmusa mind a mai napig nem tisztázott. Legjellemzőbb tulajdonságaik (homogén belső szerkezet, szerves belső mag hiánya, relatív nagy részecskeméret, nagy C/O moláris elemarány) arra engednek következtetni, hogy ezek a részecskék Pósfai és munkatársai (2004) által felvázolt mechanizmustól (másodlagos úton, illékony szerves prekursorok oligomerizációjából keletkeznek a légkörben) eltérő módon képződnek. A légköri kátránygömbök feltehetőleg elsődleges képződési mechanizmussal (az égő biomassza pórusaiból kiporladó kátránycseppek formájában), gyors hőhatás elszenvedése után közvetlen kibocsátással is a légkörbe kerülhetnek, ahol később megszilárdulnak.

A légköri kátránygömbök más aeroszol részecskékkel (pl. korom, szerves és szervesetlen részecskék) együtt fordulnak elő a légkörben, ezért optikai tulajdonságaik közvetlen módon történő meghatározása környezeti aeroszolmintákból nem valósítható meg. Szelektív mintavételük sem kivitelezhető, így kémiai összetételüket és egyéb tulajdonságaikat eddig csak a korlátozott információkat szolgáltató, egyedi részecskevizsgálati módszerekkel, elektronmikroszkópiás technikákkal nyílt lehetőség tanulmányozni.

Bár ismereteink a légköri kátránygömbök optikai és kémiai tulajdonságairól meglehetősen hiányosak, a légköri abszorpcióban feltehetőleg fontos szerepet töltenek be. Egyes tanulmányok szerint a BrC globális fényelnyelési hozzájárulása 550 nm-es hullámhosszon elérheti akár a 20%-ot is (Chung *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014). Tekintve, hogy a BrC csoportjába tartozó légköri humuszszerű anyagok (*Humic-Like Substances*, HULIS) becsült fényabszorpció hozzájárulása 500 nm-en csupán néhány százalék (Hoffer *et al.*, 2006), így a BrC fényelnyelésének egy jelentős része feltehetően más BrC-komponenshez, a légköri kátránygömbökhöz rendelhető.

Kutatásom során alapvető célom volt, hogy a légköri kátránygömbökkel megegyező tulajdonságú (morfológia, mérettartomány, elemi összetétel) részecskéket, ún. modell légköri kátránygömböket (Lab-TB-k) állítsak elő (lehetőleg nagyobb mennyiségben) egy zárt, laboratóriumi rendszerben, a biomassza égése során lejátszódó folyamatokat szimulálva, de lángtól teljesen elzártan és így más, az égés során képződő részecskéktől mentesen.



További célom volt igazolni a légekőri kátránygömbök feltételezett elsődleges képződési mechanizmusát a megfelelő tulajdonságú modell részecskék előállításával.

A modell légekőri kátránygömbök más részecskéktől mentesen történő laboratóriumi előállítása lehetővé tette a közvetlen módon történő optikai vizsgálatukat. Ezért célom volt, hogy pontosabban meghatározzam a nagy C/O moláris elemarányú (~10) légekőri kátránygömbök optikai paramétereit (MAC, AAE, RI).

Fontosnak tartottam a légekőri kátránygömbök kémiai tulajdonságainak részletesebb feltárását is, ezért olyan analitikai módszerekkel vizsgáltam az előállított modell részecskéket, melyeket a minták jellege miatt korábban nem tudtak alkalmazni (CHNS/O elemanalízis, pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria, termikus-optikai-transzmissziós OC/EC elemzés, Fourier-transzformációs infravörös és Raman-spektroszkópia).

Ezekkel a vizsgálatokkal pontosabb képet kaphatunk a nagy C/O moláris elemarányú légekőri kátránygömbök tulajdonságairól, valamint így elhelyezhetővé válnak a kémiai különbözőség miatt nagy változékonyságot mutató, látható fényt abszorbeáló szerves anyagok (BrC) csoportjában.

## 4. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

### 4.1. A modell légköri kátránygömbök laboratóriumi előállítása és vizsgálata

#### 4.1.1. A kiindulási anyag (fakátrány) előállítása

A modell légköri kátránygömbök előállításához szükséges kiindulási anyagokat, a fakátrányokat (kátrányos kondenzátumokat) száraz lepárlással állítottam elő puhafából (közönséges lucfenyő, *Picea abies*), illetve a Magyarországon háztartási tüzelésre leggyakrabban használt keményfákból (fehér akác, *Robinia pseudoacacia*; csertölgy, *Quercus cerris*) (Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal, Erdészeti Igazgatóság, 2013).

A kátrányos kondenzátumokat száraz (~7 m/m% víztartalom), aprított (25×10×10 mm) tűzifából készítettem, Bunsen-égővel hevített, 45 fokos szögben lefelé döntött, hosszú szárú, 100 ml-es térfogatú Kjeldahl-lombikban. A pirolízishez szükséges anoxikus körülményeket a lombik folyamatos nitrogéngázzal történő öblítése (~1–2 ml/perc, tisztaság: 4.5, *Messer*) és a hőbomlás során felszabaduló gázok/gőzök biztosították. A képződött kondenzátumot a Kjeldahl-lombik szájához helyezett zárható üvegedénybe gyűjtöttem, amiben a pirolizátum rövid időn belül két fázisra, ún. olajos és vizes fázisra vált szét (~1:4 v/v arányban). Egy adag (30–35 g) biomassa lassú száraz lepárlása ~20 percig tartott (hőmérsékleti gradiens: ~25 °C/perc, maximális hőmérséklet: ~530 °C). 40 ml folyékony kátrányos kondenzátum elkészítéséhez átlagosan ~170 g aprított biomasszára volt szükségem. A pirolizátumokat néhány napon belül felhasználtam a részecskék előállítására.

A légköri kátránygömbök keletkezési mechanizmusának tanulmányozásakor a csertölgyből származó kátrányos kondenzátum olajos és vizes fázisának ~1:1 (v/v) arányú keverékéből készített emulzióját használtam, mert eleinte csak ez a biomassa állt rendelkezésre kísérleti alapanyagként. Az optikai és az átfogó kémiai vizsgálatok során a csertölgykátrány mellett, a fehér akácból és a lucfenyőből előállítottakkal is dolgoztam.

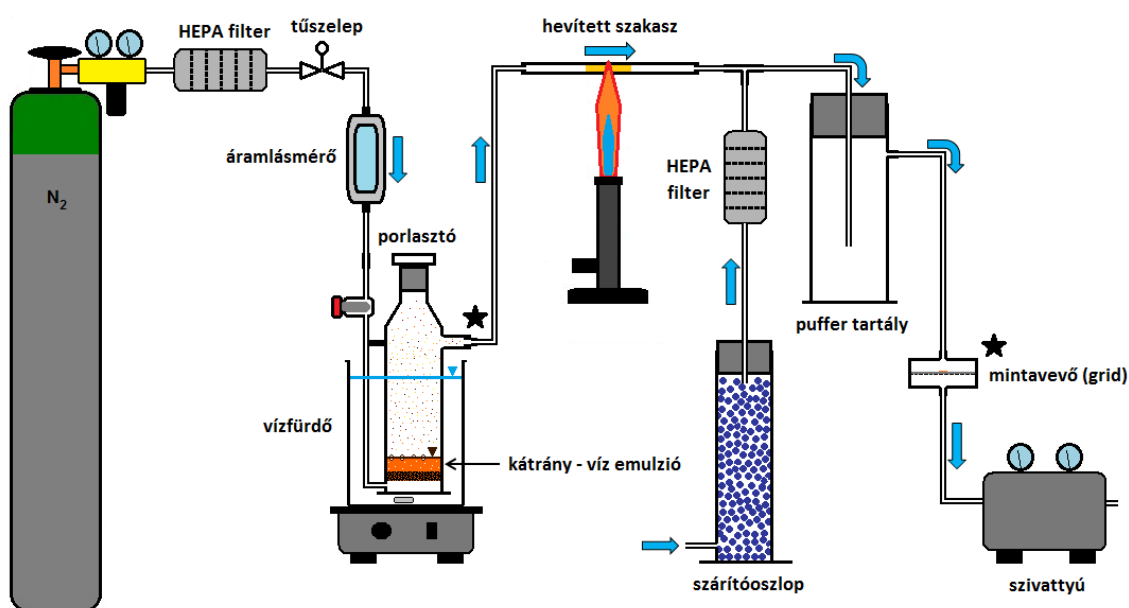
Utóbbi vizsgálatok előtt a fakátrányok olajos és vizes fázisait külön választottam (az eltérő összetételük miatt), majd azokat ~300 °C-os hőmérsékletű fűthető mágneses keverőlapon külön főzőpoharakban vízmentesre bepároltam. A fakátrányok teljes kiszáradását az erősebb füst megjelenése jelezte. Ezt követően még további 2–3 percig hevítettem a keverőlapon a kátrányolvadékokat termikus öregítés céljából. Visszahűlésük után az öregített kátrány-koncentrátumokat nagy tisztaságú metanolban (*J. T. Baker*, HPLC Gradient) oldottam fel. A tömény kátrányoldatokból kisebb részleteket közvetlenül felhasználásuk előtt metanollal újból hígítottam ( $\times 8$ – $10$  hígítás, végső koncentráció: 1–5 g oldott anyag/liter) és 0,45  $\mu\text{m}$ -es pórusméretű fecskendőszűrőn szűrtem. A hígított kátrányoldatokból állítottam elő porlasztással a részecskéket.

A látható tartományban ( $\lambda=467$ – $652$  nm) végzett optikai vizsgálatok során a csertölgykátrány mindkét fázisából készített metanos oldatával dolgoztam, míg a szélesebb hullámhossz-tartományban (Vis és közeli-IR,  $\lambda=470$ – $950$  nm) történt optikai mérésekhez, valamint az átfogó kémiai vizsgálatokhoz csak a fakátrányok (fehér akác, lucfenyő, csertölgy) bepárolt, öregített vizes fázisaiból készült, metanos oldatokból állítottam elő részecskéket.

#### **4.1.2. A légekőri kátránygömbök keletkezési mechanizmusának vizsgálatához alkalmazott laboratóriumi rendszer**

A keletkezési mechanizmus tanulmányozására egy zárt kísérleti rendszert (6. ábra) állítottam össze, melyben a biomassza égése során végbemenő folyamatokat szimulálva, de lángtól teljesen elzártan (ezért más, égésből származó részecskéktől mentesen) tudtam laboratóriumi körülmények között részecskéket létrehozni. A rendszer minden része megfeleltethető volt az égés során és a füstben végbemenő fontosabb folyamatoknak. A kátránycseppeket a csertölgykátrány ~1:1 térfogatarányú olajos-vizes fáziskeverékéből álló emulzióból, nitrogéngázzal (tisztaság: 2.5, *Messer*) pezsgetve, egy 100 °C-os vízfürdőbe helyezett 10–20  $\mu\text{m}$  porozitású üvegfrittel ellátott porlasztóedényben (*Sigma-Aldrich Co.*, USA) állítottam elő. Hőkezelés (hősokk) céljából, a pezsgetés során keletkezett kátránycseppeket nitrogéngáz áramban, Bunsen-égővel ~560–630 °C-ra hevített üvegcsővön ( $\varnothing$  12 mm, hevített szakasz hossza: 30 mm)

vezettem keresztül. A nitrogéngáz áramlási sebessége  $\sim 0,6$  liter/perc, a részecskék átlagos tartózkodási ideje a hevített szakaszban  $\sim 0,3$  másodperc volt. A hőkezelésen átesett részecskéket ezután  $\sim 7,4$  liter/perc áramlási sebességű tiszta, hideg levegővel hűtöttem és szárítottam egy  $\sim 10,8$  liter térfogatú puffertartályban (tartózkodási idő:  $\sim 1,2$  perc), mellyel a füstcsóvában végbemenő hűlési és száradási folyamatokat szimuláltam. A keletkezett részecskéket a kísérleti rendszer két pontján (egymástól független mintavételekkel: a puffertartály után, illetve közvetlenül a porlasztóedény kivezetőnyílásánál, lásd: 6. ábrán, csillaggal jelölve) elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz alkalmazott mikrostélyra (Formvar-szén, csipkés, réz, TEM grid, 200 mesh, *Ted Pella Inc.*, USA) gyűjtöttem. Így tanulmányozni tudtam a porlasztótartályban frissen (hevítés nélkül) képződött cseppek és részecskék morfológiáját is.



6. ábra. A légekőri kátránygömbök keletkezési mechanizmusának vizsgálatához összeállított kísérleti rendszer felépítése.

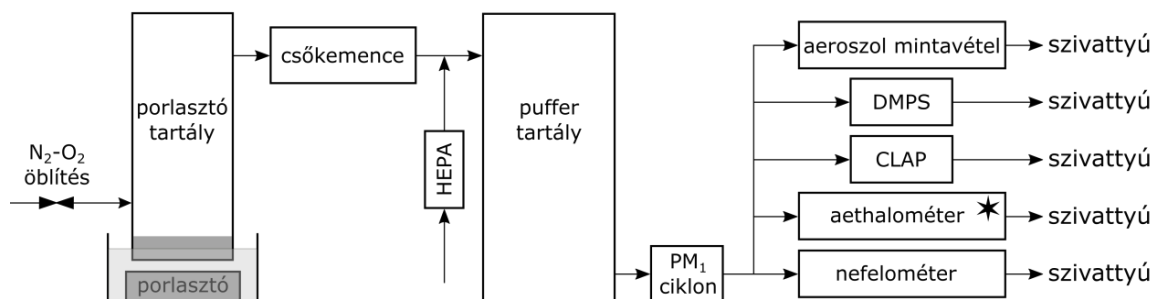
### 4.1.3. A modell légköri kátránygömbök optikai és átfogó kémiai vizsgálatához összeállított rendszerek

A légköri kátránygömbök optikai tulajdonságainak vizsgálatát célzó kutatásaimhoz módosítani kellett a korábbi kísérleti rendszert (7. ábra). A változtatásokkal az optikai mérésekhez és az azokkal párhuzamosan zajló aeroszol mintavételekhez szükséges megfelelő részecske-koncentrációt, valamint az előállítás folytonosságát tudtam biztosítani. A látható tartományban ( $\lambda=467\text{--}652$  nm) végzett optikai mérésekhez a kátránycseppeket a csertölgykátrány hígított (konc.: 1–5 g/L), vizes, illetve olajos fázisának metanolos oldatából készítettem. A cseppeket ultrahangos porlasztó (1,6 MHz, *Exo Terra, PT2080, Rolf C. Hagen Co.*) segítségével hoztam létre szobahőmérsékletű vízfürdőbe merített műanyag tartályban. A porlasztó edény folyamatos öblítésére alkalmazott nitrogéngáz (áramlási sebesség: 0,1 liter/perc, tisztaság: 2.5, *Messer*) áramával a keletkezett kátránycseppek a hevített kvarccsőbe jutottak. A módosított rendszerben a cseppek hőkezelése egy csökemencével (*Carbolite, MTF 10/25/130*) megfelelő hőmérsékletre (kísérlettől függően: 500–800 °C között) hevített kvarccsőben ( $\varnothing$  9 mm) történt. A kvarccső 30 mm hosszú, fűtött, izoterm szakaszában a részecskék átlagos tartózkodási ideje ~1,2 másodperc volt. Az aeroszol részecskék hűtése és szárítása egy 10,8 liter űrtartalmú puffertartályban (tartózkodási idő: ~22 másodperc) 30 liter/perc áramlási sebességű tiszta, hideg levegővel történt. Végül a műszerek előtt egy ciklon segítségével ( $PM_1$  ciklon, *SCC 2.229, BGI Inc.*) leválasztottam az ~500 nm-nél nagyobb aerodinamikai átmérővel rendelkező részecskéket a gázáramból. Közvetlenül a kísérleti rendszerhez kapcsolva, párhuzamosan mértem egy ún. *Continuous Light Absorption Photometer* (CLAP,  $\lambda=467, 528, 652$  nm) és egy *TSI 3563* típusú nefelométer segítségével három hullámhosszon ( $\lambda=450, 550, 700$  nm) a részecskék abszorpciós, illetve fényszórási együtthatóit (Anderson *et al.*, 1996). Az optikai adatok rögzítése 5 másodperces időfelbontással történt. Mivel a CLAP mérési elve az ún. *Particle Soot Absorption Photometer*-rel (PSAP) megegyező, így a CLAP által mért abszorpciós koeficiens értékek a PSAP esetében alkalmazott módon korrigálhatóak. A nyers abszorpciós koeficiens értékeket Bond és munkatársai (1999), valamint Ogren (2010) szerint, a nyers fényszórási adatokat pedig Anderson és Ogren (1998) iránymutatásai alapján

a Nemzeti Óceán- és Légkörkutató Hivatal (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, NOAA, USA) által alkalmazott adatfeldolgozó algoritmussal korrigálták. Minden mérési eredmény sztenderd hőmérsékletre (25 °C) és nyomásra (101 325 Pa) lett átszámítva. A vizsgált részecskék abszorpciós Ångström-exponensét (AAE) 467–652 nm hullámhossz-tartományra a korrigált abszorpciós koefficiens értékekből ( $\lambda=467$ , ill. 652 nm) (Moosmüller *et al.*, 2011), míg a részecskék egyszeres szórási albedóját (SSA,  $\lambda=550$  nm) az 550 nm mért szórási és fényelnyelési együtthatóikból, a 2.1. fejezetben ismertetett 2., illetve 3. számú egyenletek alapján határoztam meg.

Emellett folyamatosan vizsgáltam a képződő részecskék méreteloszlását egy ún. elektromos mozgékonyaságon alapuló részecskeméret-szeperátorral (*Differential Mobility Particle Sizer*, DMPS), melyet a Helsinki Egyetem munkatársai terveztek és biztosítottak számunkra a vizsgálatokhoz. Az alkalmazott mérőrendszer egy áramlásváltó (*flow-switching*) DMPS volt, amely 29 csatornán, ~10 perces időfelbontással képes méreteloszlásokat meghatározni 7–800 nm átmérettartományban. A DMPS rendszer részét képezte egy neutralizáló/bipoláris töltő, egy differenciális mozgékonyasági analízátor (*Differential Mobility Analyzer*, DMA), valamint egy kondenzációs részecskeszámláló (*Condensation Particle Counter*, CPC). A neutralizáló/bipoláris töltő béta-sugárforrás ( $^{63}\text{Ni}$ ) segítségével az aeroszol részecskék egyensúlyi töltéseloszlását, a DMA a részecskék elektromos mozgékonyaságuk szerinti szétválasztását, míg a CPC az elválasztott részecskék számkoncentrációjának optikai elven történő mérését biztosította. Finn kollegáink a DMPS mért nyers adataiból (DMA feszültsége, áramlási sebesség, stb.) szoftver segítségével számították ki a részecskék mobilitási átmérőit.

Az optikai mérésekkel párhuzamosan mintákat gyűjtöttem TEM mikrostélyra (Formvar-szén TEM csipkés réz grid, 200 mesh, *Ted Pella Inc.*, USA), valamint dupla (*front* és *back-up* filterek) kvarcszűrőkre ( $\varnothing$  13,1 mm, 680°C-on kifűtött, *QMA*, *Whatman*) az előállított részecskék morfológiájának és belső szerkezetének vizsgálata, illetve az aeroszol részecskék teljes széntartalmának (CHNS/O elemanalízis) meghatározása céljából.



7. ábra. Az optikai és kémiai vizsgálatokhoz alkalmazott rendszer felépítése.

(Az aethalométer (csillagozott) csak a szélesebb hullámhossz-tartományban (Vis és közeli-IR) végzett optikai, illetve az átfogó kémiai vizsgálatokhoz szükséges mintavételek során volt a rendszer része.)

A modell légköri kátránygömbök szélesebb hullámhossz-tartományban ( $\lambda=470\text{--}950\text{ nm}$ ) történő optikai vizsgálata, valamint az átfogó kémiai tanulmányozása céljából a korábbi – optikai méréseknél használt – kísérleti rendszert aethalométerrel kiegészítve alkalmaztam (7. ábra). A vizsgálatokhoz szükséges részecskéket a korábbiakhoz hasonló módon, fehér akácból, lucfenyőből és csertölgyből származó fakátrányok vizes fázisainak metanolos oldataiból állítottam elő. Öblítő gázként  $\text{N}_2\text{--O}_2$  (96:4 v/v%) keverékét alkalmaztam, a részecskék hőkezelése  $65\text{ °C}$ -on, illetve  $650\text{ °C}$ -on történt.

A részecskék abszorpciós koefficiensét párhuzamosan két optikai műszerrel is mértem a módosított kísérleti összeállításban: három hullámhosszon CLAP (5 másodperces felbontással) segítségével, szélesebb hullámhossz-tartományban ( $\lambda=470\text{--}950\text{ nm}$ ) pedig egy hordozható aethalométerrel (7 hullámhosszon, felbontás: 5 másodperc, AE42–7, Magee Scientific, USA). A CLAP nyers mérési adatai a fejezet első felében leírtakkal megegyező módon lettek korrigálva. Az aethalométerrel mért adatokat Weingartner- (Weingartner *et al.*, 2003), illetve Schmid-korrektíós sémák (Schmid *et al.*, 2006) szerint is korrigáltam. Fontos megjegyezni, hogy amíg az utóbbi módszer nagymértékben befolyásolta az Ångström-exponens értékét, addig a Weingartner-korrektíós séma nem volt hatással arra (Collaud Coen *et al.*, 2010). A korrekció során referenciaként a CLAP által 528 nm-en mért abszorpciós koefficiens értékét használtam, szem előtt tartva azt, hogy abszolút skálán annak megbízhatósága

~25% (Schmid *et al.*, 2006). A fényszórási együtthatókat 3 hullámhosszon *TSI 3563* típusú nefelométerrel (5 másodperces felbontással), míg a részecskék méreteloszlását DMPS segítségével a korábban leírtakkal megegyező módon mértem és korrigáltam.

Párhuzamosan az optikai mérésekkel a háromféle fából (fehér akác, lucfenyő, csertölgy) származó kátrányok (csak vizes fázisok) és az azokból előállított modell légköri kátránygömbök átfogó kémiai vizsgálatához aeroszolmintákat gyűjtöttem többféle mintavételi felületre is. Mintát vettem TEM mikrostélyra (Formvar-szén, csipkés réz, TEM grid, 200 mesh, *Ted Pella Inc.*, USA), 680 °C-on kifűtött, dupla kvareszűrőre (*front* és *back-up* filterek,  $\varnothing$  47 mm, *QMA*, *Whatman*) és egy 8 fokozatú Berner-impaktorról (Wang and John, 1988) acetonnal előmosott alufóliákra is. A víztartalom minimalizása érdekében az elemzések előtt minden esetben 72 órán át exikátorban (szilikagél felett) tároltam a mintákat.

Ahhoz, hogy az analitikai módszerek számára a legnagyobb tömegű mintát biztosíthassam, a részecskék DMPS által mért számkoncentrációinak (pontosabban az ebből számolt térfogatkoncentrációinak) méret szerinti eloszlásai alapján megbecsültem, hogy a Berner-impaktor melyik fokozatán várható a legnagyobb tömegű minta. Becsléseim alapján a Berner-impaktor 2. fokozatára (alsó és felső vágási aerodinamikai átmérője: 125, illetve 250 nm) összegyűjtött minták az előállított részecskék össztömegének közel felét (csertölgy: ~37%, fehér akác: ~47%, lucfenyő: ~59%) tartalmazták. (Ezek az értékek annak tudatában kezelendők, hogy az aerodinamikai és a mobilitási átmérő egymástól eltér.)



#### 4.1.4. Alkalmazott analitikai módszerek

##### 4.1.4.1. TEM-EDS

A TEM mikrostélyra (gridre) gyűjtött részecskék morfológiáját és belső szerkezetét világos látóterű (*bright-field*) TEM felvételeken vizsgáltam, melyeket egy 200 kV gyorsító feszültséggel működő *Philips CM20* típusú TEM készülékkel készítettünk. A részecskék homogén belső struktúráját HRTEM-mel is ellenőriztük. Az egyedi részecskék elemi összetételét (C, O, N, S, K, Si) energiadiszperzív röntgenanalízis (EDS) módszerével, az elektronmikroszkóphoz csatolt ultravékony ablakú, *Bruker Quantax* típusú röntgendetektorral határoztuk meg. Az eredmények egymással történő összehasonlíthatósága érdekében a mikroszkóp elektronnyalábjának átmérőjét minden esetben a vizsgálni kívánt részecske méretéhez igazítottuk. Az EDS spektrumokhoz szükséges adatgyűjtési idő minden egyes elemzésnél 60 másodperc volt. A szén- és oxigéntartalom pontos kvantitatív meghatározásához vékony rétegű minták méréséhez szükséges érzékenységi faktorokat („k”-faktorok) alkalmaztam, melyeket egy sztöchiometrikus összetételű, vékony dolomitminta ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ) mérése alapján állapítottam meg. A nitrogéntartalmat TEM-EDS-sel mennyiségileg nem határoztuk meg, mivel az nagy hibával terhelt lett volna, a nitrogén csúcsainak kis intenzitása, valamint a szén és az oxigén csúcsaival történő átfedései miatt. Nagy figyelmet fordítottunk arra, hogy csak olyan részecskék elemi összetételét vizsgáljuk, melyek térfogatának jelentős része a grid hordozószálaíról (szubsztrát) lelógva, a lyukak fölött helyezkedtek el, így elkerülve a hordozószálaak esetleges módosító hatását.

##### 4.1.4.2. CHNS/O elemanalízis

A kvarcszűrőkre gyűjtött, bepárolt fakátrányok (vizes fázis), illetve a modell léghőri kátránygömbminták elemi összetételének (C, H, N, S, O) meghatározását egy nagy hőmérsékletű, pillanatszerű katalitikus égetéssel összekapcsolt gázkromatográfiás elven működő *EuroVector EA3000* típusú CHNS/O elemanalizátorral végeztük. A CHNS mérések során a minták kvantitatív elégetése 980 °C hőmérsékletű reaktorcsőben, a mintabevitel pillanatában impulzusszerűen bejuttatott 15 ml oxigén

(tisztaság: 5.0, *Messer*) jelenlétében zajlott. A minták oxigéntartalmának meghatározása során a reaktorcső hőmérséklete 1015 °C volt (külső oxigéngáz hozzáadagolása nélkül). A felszabadult égéstermékek CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> és CO gázokká alakultak a reaktorcsőhöz közvetlenül kapcsolt oxidáló, illetve redukáló katalizátorokon (előbbit a CHNS-, míg utóbbit az oxigénmeghatározás során alkalmaztuk) történő átvezetés során. A képződött gázokat 100 °C-on termosztált gázkromatográfiás oszlopon választottuk el, míg mennyiségüket hővezetőképességi detektorral (*Thermal Conductivity Detector*, TCD) határoztuk meg. Az elválasztáshoz vivőgázként 110 ml/perc áramlási sebességű héliumot (tisztaság: 4.6, *Messer*) alkalmaztunk. A kvarcszűrőkön lévő aeroszolminták oxigéntartalmát – a minta szén-, hidrogén-, nitrogén- és kéntartalmától függetlenül – külön mintarészletekből határoztuk meg, minden elemzést kétszer megismételve. A CHNS méréséhez 1 cm<sup>2</sup> területű mintarészletet dupla ónkapszulába (ø 5×9 mm), míg az oxigén mennyiségének meghatározásához ugyanakkora felületű mintarészletet dupla ezüst (ø 5×9 mm) kapszulába csomagolva hamvasztottunk el. A szűrőkön jelenlévő adszorbeált víz és egyéb illékony szerves anyagok (VOC) összetétel-módosító hatásának minimalizálása érdekében az első szűrők (*front filter*) analitikai eredményeit a párban hozzájuk tartozó, ugyanakkora területű hátsó szűrők (*back-up filter*) eredményeivel korrigáltam. A műszer mennyiségi kalibrációjához acetanilidet (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO, CAS: 103-84-4; *EuroVector*, Olaszország), valamint kétféle ismert összetételű szintetikus referencia talajmintát (SOIL#5, SOIL-NCS-2, *EuroVector*, Olaszország) alkalmaztunk. A módszer mennyiségi meghatározásának alsó határa (LoQ) sorrendben a C, H, N, S és O nézve a következő: ~1,3; ~1,1; ~0,7; ~2,1; ~1,3 µg.

#### 4.1.4.3. FT-IR spektroszkópia

A fakátrány (vizes fázis) és a modell légköri kátránygömbminták anyagainak jellemző funkciós csoportjait a Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékével együttműködve spekuláris-reflexiós elven működő Fourier-transzformációs infravörös (SR FT-IR) spektroszkópiás technikával vizsgáltam. A spektrumokat 4000–400 cm<sup>-1</sup> hullámszám-tartományban (2 cm<sup>-1</sup>-es felbontással, 128 felvétel összesítéséből) vettük fel egy 15-szörös spekuláris reflexiós lencsével

(NA=0,4) rendelkező *Hyperion 2000* típusú IR mikroszkóppal és ahhoz kapcsolt *Bruker Vertex 70* típusú FT-IR spektrométerrel.

#### 4.1.4.4. Raman-spektroszkópia

Az alufóliára gyűjtött fakátrány- (vizes fázis) és modell léggöri kátránygömbmintákat Raman-spektroszkópiás technikával a Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékének munkatársaival együttműködve vizsgáltam. A Raman-spektrumokat 200–1800  $\text{cm}^{-1}$  Raman-eltolódási tartományban (átlagos felbontás: 4  $\text{cm}^{-1}$ , jellemzően 20 felvétel összesítéséből), 532 nm-es gerjesztési hullámhosszúságú ( $\lambda_0$ ) lézerrel (maximális teljesítmény: 10 mW) felszerelt *Thermo Scientific DXR* típusú Raman-mikroszkóppal készítettük. A gerjesztő lézersugarat a mikroszkóp 50-szeres nagyítású objektív lencsájének segítségével a minta felületének  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ -es átmérőjű pontjára fókuszáltuk. A kiértékelés során többpontos alapvonal korrekció (*multi-points baseline correction*) után, *GRAMS/AI* (verzió 7.02) szoftver segítségével végeztem el a Raman-spektrumokra történő csúcsillesztéseket (1000–1800  $\text{cm}^{-1}$  tartományban).

#### 4.1.4.5. Py-GC-MS

A kvarcszűrőkre gyűjtött modell léggöri kátránygömbminták Py-GC-MS-sel történő vizsgálatát a Magyar Tudományos Akadémia, Anyag- és Környezatkémiai Intézetének munkatársaival együttműködésben végeztem. Az elemzéseket egy *Pyroprobe 2000* típusú pirolizátorral (*CDS Analytical Co.*, USA) és hozzá közvetlenül csatolt gázkromatográf – tömegspektrométerrel (*Agilent 6890A/5973*) hajtottuk végre. A 0,5  $\text{cm}^2$ -es szűrőrészleteket 250 °C-ról 1 °C/ms felfűtési sebességgel 600 °C-ra hevítettük a pirolizátorban és ezen a hőmérsékleten további 20 másodpercig termosztáltuk. A keletkezett pirolízis-termékeket nagy tisztaságú hélium (áramlási sebesség: 20 ml/perc, tisztaság: 5.0; *Linde*) vivőgázzal fűvattuk rá a gázkromatográf kolonnaterébe bekötött *DB-1701* típusú kapilláris oszlopra (30 m  $\times$   $\varnothing$  0,25 mm, filmvastagság: 0,25  $\mu\text{m}$ ; *Agilent Co.*, USA). A mérések során a GC injektora 250 °C-on,

osztás nélküli (*splitless*) módban üzemelt. A kolonnatér kezdeti hőmérséklete a mérések első 2 percében 40 °C volt, ezután az oszlop hőmérsékletét 10 °C/perc felfűtési sebességgel 280 °C-ra emeltük, amelyen további 5 percig tartottuk. A GC-MS interface és detektor 280 °C-on, illetve 230 °C-on volt termosztálva. Az *Agilent 5973* típusú tömegspektrométer 70 eV gyorsítófeszültséggel, 5–350 m/z tartományban, pásztázó (*scan*) üzemmódban végezte a detektálást.

#### 4.1.4.6. OC/EC analízis

A kvarcszűrőkre gyűjtött modell légköri kátránygömbminták termikus-optikai-transzmissziós (TOT) OC/EC analízisét a Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékével közreműködve végeztük el. A minták OC, EC és összes szénttartalmának (*Total Carbon*, TC) meghatározásához egy TOT módszer elvén mérő *Model-4* típusú, fél-folytonos, terepi, *real-time*-OC-EC analizátort (*Sunset Laboratory Co.*, USA) *off-line* üzemmódban alkalmaztunk. A készülékbe helyezett 1,34 cm<sup>2</sup> területű szűrőrészeket Európában általánosan elfogadott és gyakran alkalmazott *EUSAAR\_2* protokollban (Cavalli *et al.*, 2010) rögzített hőmérsékletű és időtartamú lépések szerint elemeztük. Az analízis első szakaszában (He-módban) a mintákat oxigénmentes (200 °C és 650 °C között), míg a második szakaszban (He/O<sub>2</sub>-módban, 500 és 850 °C között) 2 v/v% oxigént tartalmazó hélium (tisztaság: 2.5, *Messer*) atmoszférában hevítettük. A műszer szoftveresen folyamatosan nyomon követte a szűrők transzmittanciáját egy He-Ne lézer segítségével az OC/EC vágási érték (*split point*) automatikus meghatározása céljából. Minden mérés után az NDIR detektor kalibrálása ismert mennyiségű metánt (v/v%) tartalmazó hélium gázkeverék beadagolásával történt. A modell légköri kátránygömb részecskék mellett, a szűrőkön esetlegesen megkötődött illékony szerves vegyületek (VOC) összetétel-módosító hatásának minimalizálása érdekében az első szűrők analitikai eredményeit a hátsó szűrőpárjaik értékeivel korrigáltam. A mérések ismételtetősége: ~5%.

## 5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

### 5.1. A légköri kátránygömbök feltételezett keletkezési mechanizmusa

A frissen (pár órája) képződött légköri kátránygömbök jellemzőbb tulajdonságai (gömb alak, viszonylag nagy méret, koaguláció hiánya, homogén összetétel, belső kondenzációs mag és koncentrikus, grafitos belső héjszerkezet hiánya, nagy C/O moláris elemarány) arra utalnak, hogy ezek a részecskék közvetlen módon (elsődleges részecskéként) is a légkörbe kerülhetnek. Azt feltételeztem, hogy az égő biomassza mélyebb, kisebb hőmérsékletű, anoxikus rétegeiben pirolízissel képződő kátránygőzök a külső, forróbb zónáin áthaladva, hősokkon átesve kondenzálódhatnak, majd az égő biomassza pórusaiból kátránycseppekként (kiporlasztódással) kerülhetnek ki a füstbe és a légkörbe, ahol idővel megszilárdulnak (kiszáradnak, megdermednek) és elnyerik végső halmazállapotukat.

A feltételezett mechanizmus tanulmányozása céljából a modell légköri kátránygömbök előállításához használt rendszert úgy hoztam létre, hogy annak egyes elemei – beleértve a kátrány száraz lepárlással történő előállítását is – megfeleltethetőek legyenek a biomassza égése során és egyes füstben lejátszódó (száradás, dermedés) folyamatoknak.

Az égés közben első lépésként (az oxidációt megelőzve) pirolízis játszódik le a megfelelő hőmérséklet elérése után, melynek során kis molekulatömegű szerves és szervetlen gázok/gőzök képződnek a biomassza anyagából. Ez a folyamat az égő fa pórusainak (hánicsban, szíjácsban és gesztben található rostacsövek, vízszállító sejtek és vízszállító csövek illetve azok maradványai) mélyebb, anoxikus zónáiban is lejátszódik, ahol a hőmérséklet már eléri a ~200–500 °C-ot (Ohlemiller *et al.*, 1985; Mohan *et al.*, 2006). A kísérleti összeállításban ezt a fa száraz lepárlásával szimuláltam.

A folyamatosan keletkező gázhalmazállapotú pirolizátumokra (elsősorban a kátránygőzök) a pórusterek túltelítette válhatnak, így a pórusokban kondenzációval folyékony kátrány(cseppek) képződhet(nek). Fontos megjegyezni, hogy a fakátrány magas hőmérsékleten kémiaiilag instabil, reakcióképes anyag. Pattanotai és munkatársai (2013) szerint a gázképződést eredményező nagyobb hőmérsékletű (400–600 °C) bomlási folyamatok mellett, polimerizáció (szenesülés) is lejátszódhat az égő

biomasszában. Így nagyobb molekulatömegű és kisebb gőznyomású komponensek is keletkezhetnek. A pirolízis során folyamatosan képződő gázok/gőzök (pl. CO, CO<sub>2</sub>, VOC és vízgőz) kiáramlásának hatására a kondenzált, folyékony fakátrány az égő biomasszából cseppek formájában (kiporlasztódással) a lángtérbe / füstbe / légkörbe kerülhetnek. Ezt a feltételezést támasztja alá az is, hogy Mohan és munkatársai (2006) szerint a biomassza pórusainak mélyebb rétegeiben levő szabad víz robbanásszerű elpárolgásra is képes. A kísérleti összeállításomban a kátránycseppek légkörbe jutását a kátrány-víz emulzió üvegfríten történő porlasztásával, buborékoltatásával szimuláltam.

Az égő biomassza külső hőmérséklete az ott zajló exoterm oxidáció miatt mindig nagyobb (~600–800 °C), mint a mélyebben fekvő, oxigéntől elzárt rétegeké (200–500 °C), ahol az endoterm pirolízis a meghatározó folyamat (Urbas and Parker, 1993). A pórusokból kifelé áramló fakátrány(cseppek) az égő biomassza forróbb, külső zónáin áthaladva, vagy esetleg a tűztérben közvetlenül az égő anyag felett (de nem a lángokban, mert ott eléghetnek) további hőhatásnak lehetnek kitéve, és ún. hősokkot szenvedhetnek el. A rendszerünkben ezeket a körülményeket a porlasztott kátránycseppek nitrogéngáz áramában, ~600 °C-ra hevített üvegcsőben történő keresztülvezetésével modelleztem. Fontos megjegyezni, hogy az alkalmazott hőkezelés hőmérséklete és időtartama alapvetően meghatározhatja a részecskék végső kémiai (C/O moláris elemarány) és fizikai tulajdonságait (pl. anyag sűrűség, viszkozitás, optikai paraméterek).

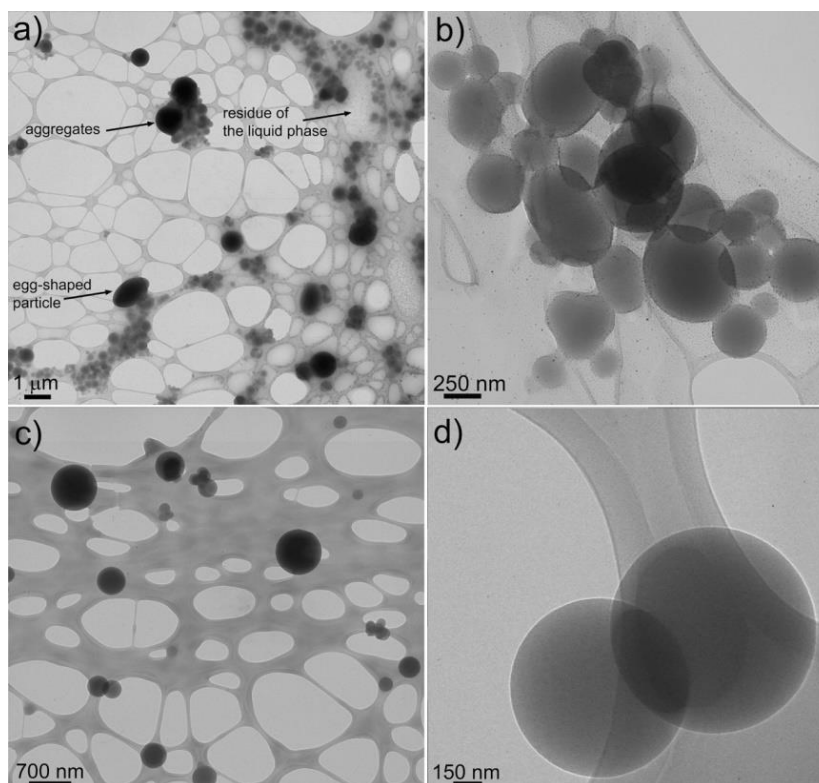
A füstben, illetve a légkörben lejátszódó hűlési, száradási és szilárdulási folyamatokat a részecskék puffertartályban száraz, tiszta levegővel történő szárításával utánoztam.

### **5.1.1. A keletkezési mechanizmus értelmezése a részecskék vizsgálati eredményeinek ismeretében**

A légköri kátránygömbök keletkezési mechanizmusának vizsgálata során TEM-EDS-sel tanulmányoztam a csertölgykátrány olajos-vizes fáziskeverékéből, üvegfrítes porlasztóval előállított részecskék morfológiáját és elemi összetételét (C/O moláris elemarányát). A hősokk (termikus öregítés) szerepének feltárása érdekében közvetlenül

a porlasztótartály után gyűjtött (hőkezelés nélkül képződött) részecskéket, valamint a kísérleti rendszer kivezetőnyílásánál vett aeroszolmintát (~600 °C-os hőkezelésen, szárításon és hűtésen is átesett részecskék) is vizsgáltam (Tóth *et al.*, 2014).

A hőkezelés és a száraz levegős szárítás nélkül előállított (közvetlenül a porlasztótartály után gyűjtött) aeroszolmintában – a TEM felvételek alapján (8. ábra: a. és b.) – nagy számban voltak jelen deformált, tojás alakú, illetve elfolyósodott részecskék, az elenyésző számú gömb alakúak mellett. A részecskék önállóan vagy aggregátumokat alkotva fordultak elő a mintában. Bizonyos aggregátumoknál a részecskék közötti intersticiális üregeket vékony filmszerű anyag töltötte ki, amely feltehetően az emulzió vizes fázisából maradhatott vissza (8. ábra: a.). A deformált alak és a folyadékfázis jelenléte arra utal, hogy ezek többsége a mintavétel pillanatában különböző viszkozitású, folyékony kátránycseppek voltak. Ez nem meglepő, mivel ezek az aeroszol részecskék a fritt pórusaiból történő kiporlasztódással (hasonlóan a kátránycseppek fa pórusaiból történő kijutásával) vagy a szétpattanó buborékokból, pezsgéssel keletkezhetnek.

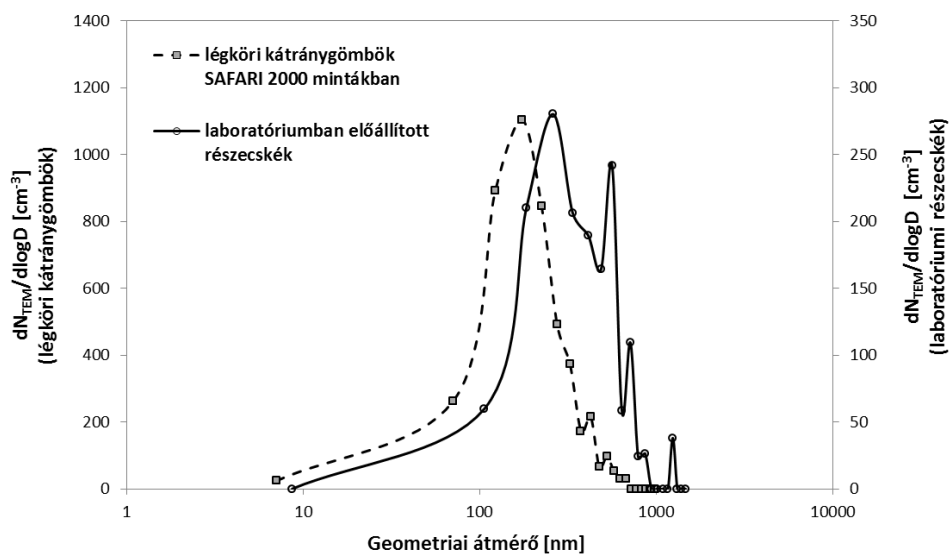


8. ábra. A hőkezelés nélkül előállított részecskék (a. és b.) és a hőkezeléssel előállított kátránygömbök (c. és d.) világos látóterű (*bright field*) TEM felvételei.

A 600 °C-os hőkezelést és száraz levegős szárítást követően gyűjtött mintában szinte csak tökéletesen gömb alakú, szilárd (nem húztak fel a grid szálaira) részecskéket figyeltem meg (8. ábra: c. és d.). Ezek morfológiai szempontból nagyon jó egyezést mutattak a légekőri kátránygömbökkel, azokhoz hasonlóan gömb alakúak, szilárdak, belső felépítésüket tekintve homogének és amorf szerkezetűek voltak. Nem tartalmaztak belső kondenzációs magot, illetve hiányzott belőlük a koromra jellemző koncentrikus, grafitos belső héjszerkezet is, amit a TEM felvételeken látható részecskék homogén kontrasztja igazolt (8. ábra: d.). A mintában található részecskék – hasonlóan a légekőri kátránygömbökhöz – termikus szempontból stabilnak bizonyultak, nem párologtak el a vizsgálat során az elektronmikroszkópban uralkodó vákuumban és ellenálltak a TEM fókuszált elektronnyalábjának is. Továbbiakban ezeket a részecskéket modellt légekőri kátránygömböknek nevezem.

A hőkezeléssel és szárítással előállított modellt légekőri kátránygömbökről nem volt lehetőségem megbízható méreteloszlást készíteni, az elegendő számú részecske hiánya miatt. A hőkezelés nélkül képződött részecskék és a környezeti légekőri kátránygömbök (Pósfai *et al.*, 2004) azonos technikával (vákuumban készített, TEM felvételek alapján) vizsgált geometriai méreteloszlása meglehetősen hasonlóan bizonyult (9. ábra). A 8. ábra c. felvételén látható részecskék mérete ~160–800 nm (átlag: ~340 nm) tartományban volt. Ha figyelembe vesszük, hogy a méreteloszlást a porlasztási paraméterek (a porlasztófelület pórusátmérője, az emulzió hőmérséklete és összetétele, a porlasztógáz áramlási sebessége stb.) is módosíthatják, akkor elmondható, hogy a képződött részecskék mérettartománya jó közelítéssel átfed a légekőri kátránygömbökével (30–500 nm) (Pósfai *et al.*, 2004; Adachi and Buseck, 2011; Fu *et al.*, 2012). Fontos megjegyezni, hogy a légekőri kátránygömbök méreteloszlása nagyon jó egyezést mutat a különféle fafajok háncaiban, szíjácsában és gesztjében található pórusokéval (rostacsövek, vízszállító sejtek és vízszállító csövek, illetve azok maradványai) (Plötze and Niemz, 2011).





9. ábra. A SAFARI 2000 mintavételi kampány során gyűjtött légköri kátránygömbök (Pósfai *et al.*, 2004) és a laboratóriumban, hőkezelés nélkül képződött részecskék számkoncentrációjának méret szerinti eloszlásai TEM felvételek alapján.

A hőkezelés és szárítás nélkül képződött folyékony kátránycseppek, részecskék és aggregátumok kémiai összetételét (C/O moláris elemarányát) nagy változatosság jellemezte. Ezek C/O moláris elemaránya széles határok között változott (~1–10), ami az illékony komponensek távozásával, illetve azok kondenzációjával, valamint a kátrány-víz emulzióból származó részecskék változó víztartalmával magyarázható.

A modell légköri kátránygömbök mol-százalékban (n/n%) kifejezett szén- és oxigéntartalmának eredményeit, valamint a C/O moláris elemarányait az 1. táblázatban foglaltam össze. A kátránygömbök C/O moláris elemaránya 6 és 18 között változott, de a vizsgált részecskék többségének (~67%) elemaránya a 8–12 intervallumba esett. Az átlagos C/O moláris elemarányuk 9,8 (RSD: 30%) volt, ami jó egyezést mutat a légköri kátránygömbök irodalmi értékeivel (Pósfai *et al.*, 2014). Egyes részecskék szén és oxigén mellett, nyomnyi mennyiségben káliumot és klórt is tartalmaztak, ami szintén összhangban áll a légköri kátránygömbök irodalmi összetételével (Pósfai *et al.*, 2004; Niemi *et al.*, 2006; Adachi and Buseck, 2011).

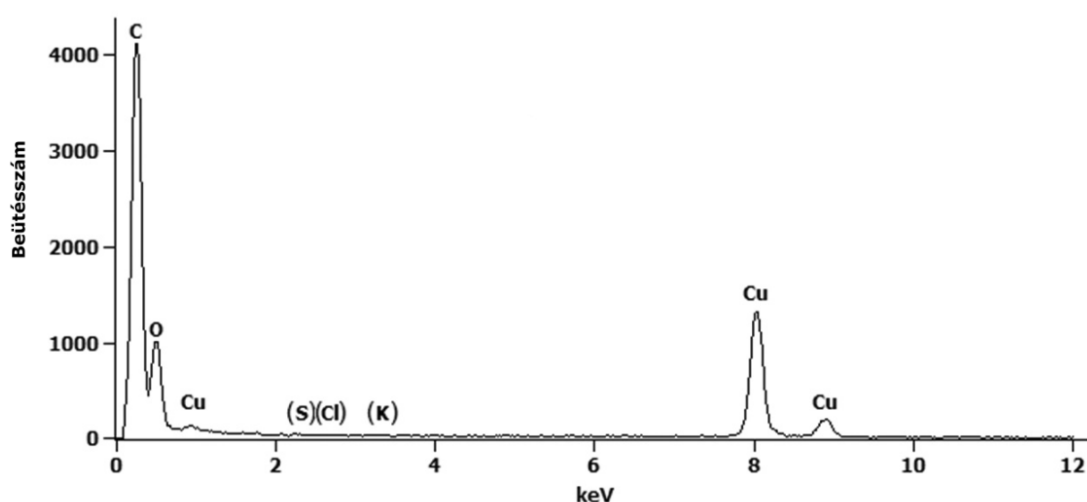
1. táblázat. A laboratóriumban előállított modell légköri kátránygömb részecskék (n= 15 db) TEM-EDS-sel meghatározott szén- és oxigéntartalma, illetve moláris elemaránya.

Vizsgált részecske sorszám:	Szén [n/n%]:	Oxigén [n/n%]:	C/O moláris elemarány:
1	91	8,6	10
2	90	9,4	9,7
3	90	9,7	9,3
4	95	5,2	18
5*	93	7,0	13
6	90	9,7	9,3
7	89	11	8,2
8	92	7,6	12
9	90	10	8,6
10	91	8,7	10
11	88	12	7,0
12	90	9,4	9,7
13	87	13	6,4
14**	86	14	6,0
15*	90	10	8,8
<b>Átlag:</b>	<b>90</b>	<b>9,8</b>	<b>9,8</b>
<b>RSD:</b>	<b>2,6%</b>	<b>24%</b>	<b>30%</b>

\* Nyomnyi mennyiségű káliumot is tartalmaz az adott részecske.  
\*\* Nyomnyi mennyiségű káliumot és klórt is tartalmaz az adott részecske.

A 10. ábrán egy hőkezelésen átesett, csertölgykátrányból előállított modell légköri kátránygömb jellemző EDS spektruma látható, amely nagyon hasonló a légköri kátránygömbökről Adachi és Buseck (2011) által közöltekhez (Adachi and Buseck, 2011, 6. ábra). Azonban meg kell jegyezni, hogy a légköri kátránygömbök elemi összetételét sok tényező befolyásolhatja: az égetett biomassza víztartalma, fajlagos térfogata (méretéhez/tömegéhez viszonyított felülete), az égési körülmények

(égés hőmérséklete, égés típusa: füstölő, vagy lángoló égés, stb.) és a légköri kémiai öregedési folyamatok is. Továbbá az egyedi részecskék elemi összetételének meghatározásához alkalmazott legtöbb analitikai technika (pl. EDS) csak félkvantitatív módszerek számít, ezért az eredmények sok esetben jelentős bizonytalansággal terheltek lehetnek. Utóbbi azzal minimalizáltuk, hogy a kísérleteink során előállított modell légköri kátránygömb részecskéket pontosan ugyanazon TEM-EDS berendezéssel vizsgáltuk, mint amivel Pósfai és munkatársai (2004) a környezeti mintákban (K-pusztáról, illetve a szavannatüzekből származó) azonosított légköri kátránygömböket.



10. ábra. A laboratóriumban előállított modell légköri kátránygömbökre (C/O moláris elemarány:  $\sim 10$ ) jellemző EDS spektrum. (A réz (Cu) csúcsai a TEM-grid háttérből származnak.)

Az a tény, hogy a biomassza égése során, annak pórusaiból kiáramló kátránycseppek nagy valószínűséggel nem tudnak a légkörbe kikerülni anélkül, hogy át ne haladjanak a nagyobb hőmérsékletű zónákon (a biomassza külső, oxidálódó rétegein, illetve a lángtéren), ahol elszenvedhetik a hősokkot, megerősíti azt a feltételezésemet, hogy a kátránycseppek anyagának hőhatásra bekövetkező (fizikai és kémiai) változása alapvető folyamat. A hőkezelés (hősokk) hatására a fakátrány kémiai változásokon (pl. aromatiszáció, polimerizáció, szenesülés) mehet keresztül (a későbbi, átfogó kémiai vizsgálataim ezeket is alátámasztják), melynek következtében az anyag viszkozitása is

megnőhet, ami a részecskék szilárdulásához vezethet, ezzel nagyobb termikus/kémiai ellenálló képességgel rendelkező légtöri kátránygömb részecskékké alakulhatnak. A kátránycseppek kísérletekben megfigyelt gyors szilárdulását a fakátrány nagy reakcióképessége (a rendkívül nagy reaktivitású összetevői miatt) is okozhatja, amely jól ismert a kátrányok (vagy bioolajok) kémiájában. Lu és munkatársai (2009) a kátrány (bioolaj) termikus öregedése során több állapotot is elkülönítettek (pl. gumyszerű anyag keletkezése lignin eredetű pirolízis-termékekből, illetve ennek további szenesedése nagyobb hőmérsékleten), melyek során az anyag viszkozitása is gyorsan növekedett.

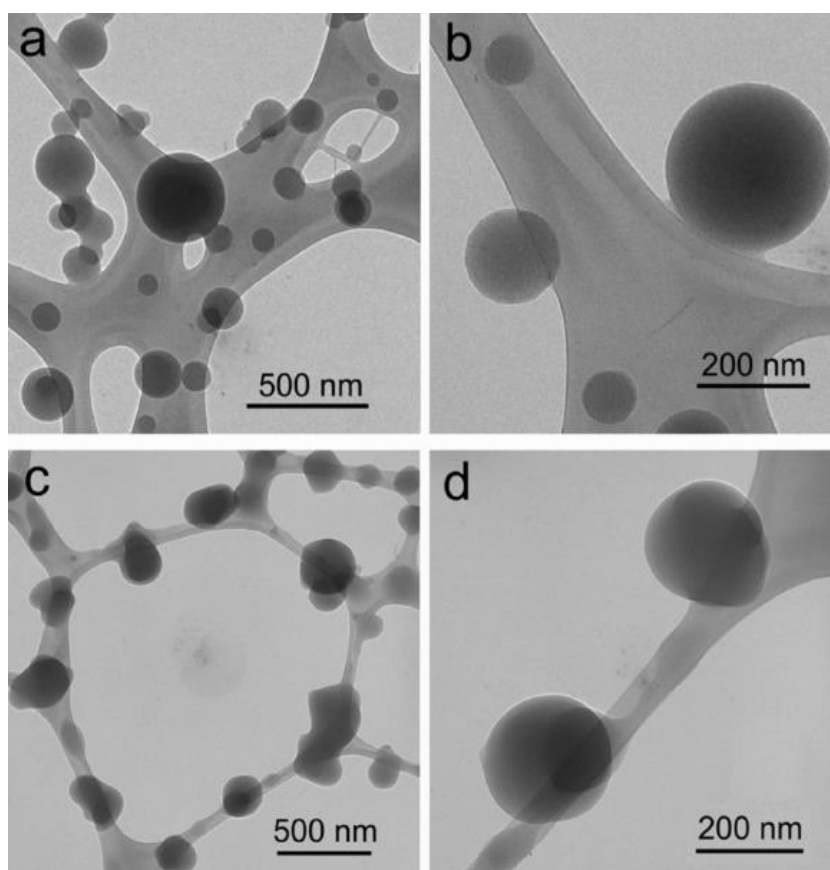
Fontos megjegyezni, hogy a légtöri folyamatokban a kátránygömbök megszilárdulásához a multifázisú folyamatok is hozzájárulhatnak. Ezek közül jelentős szerepe lehet a légtörben bekövetkező száradásnak, melyre Adachi és Buseck (2011) figyeltek fel biomassza tüzek füstjéből vett, különböző légtöri tartózkodási idővel rendelkező aeroszolminták vizsgálata során. A közvetlenül a tűz fölött, frissen képződött füstből gyűjtött mintában csak kisebb viszkozitású, elfolyósodott kátránycseppeket találtak, míg a pár órás légtöri tartózkodási idővel rendelkező füstből származó mintákban már megjelentek a sokkal viszkozusabb, szilárdabb gömb alakú részecskék is. Ennél is öregebb füstmintákban szinte már minden részecske szilárd és gömb alakú volt.

A biomassza égése során lezajló alapvető folyamatokat modellező kísérleti rendszerben előállított részecskék összetétele és morfológiai tulajdonságai megegyeztek a szavannatüzekből származó, nagy C/O moláris elemarányú légtöri kátránygömbök tulajdonságaival (Pósfai *et al.*, 2004), így igazolható, hogy a légtöri kátránygömbök elsődleges keletkezési mechanizmussal is a levegőbe kerülhetnek.

## 5.2. A modell légköri kátránygömbök optikai tulajdonságai

Az optikai vizsgálatok során a bepárolt csertölgykátrány metanolban oldott olajos és vizes fázisaiból külön-külön állítottam elő 650 °C-os hőkezeléssel részecskéket. A hőkezelés optikai hatásvizsgálatakor a csökemence hőmérséklete 650–480 °C tartományban változott.

A fakátrány olajos és vizes fázisából előállított részecskékből mintát gyűjtöttem mikrostélyra, TEM-EDS segítségével morfológiájukat és elemösszetételüket vizsgáltam. A részecskék ellenállónak bizonyultak az elektronmikroszkópban uralkodó vákuummal és az elemzés során alkalmazott nagy energiájú elektronnyalábbal szemben is, nem párologtak el vagy zsugorodtak össze hatásukra.



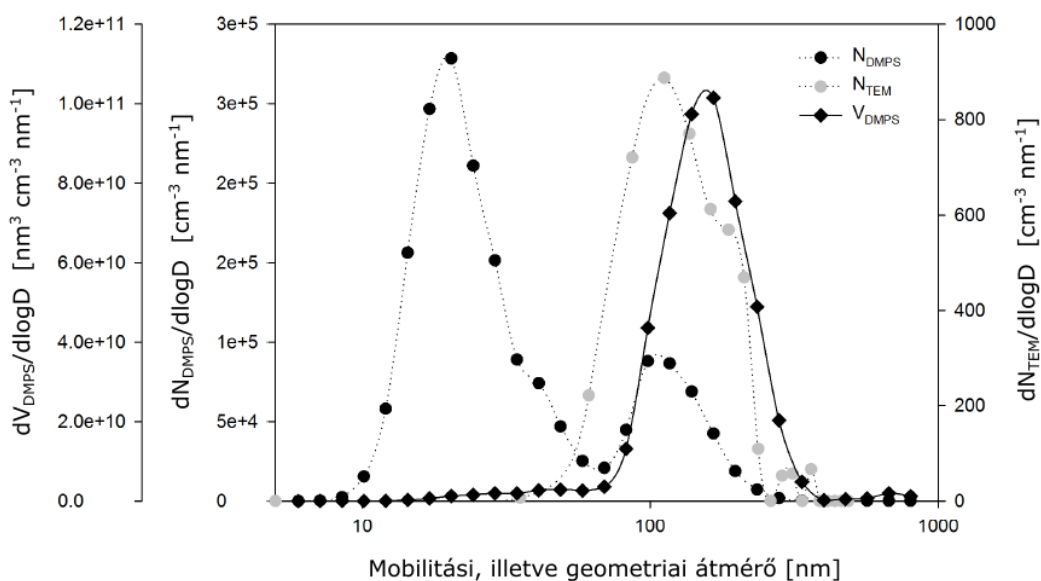
11. ábra. A csertölgykátrány vizes (a. és b.) és olajos fázisából (c. és d.) előállított modell kátránygömb részecskék világos látóterű (*bright field*) TEM felvételei.

A TEM vizsgálatok alapján kiderült, hogy a csertölgykátrány olajos fázisából amorf, homogén belső szerkezetű, de a grid szálaira felkenődő, szabálytalan alakú részecskéket sikerült csak előállítani. Ez azt jelzi, hogy a mintavétel pillanatában a részecskék még nem voltak teljesen szilárdak (valószínűleg nem hűltek ki és dermedtek meg kellő mértékben, 11. ábra: c. és d.). Habár ezeknek az optikai tulajdonságait is vizsgáltam, de nem részletezem, mert morfológiájuk eltért Pósfai és munkatársai által, léggöri kátránygömbökre meghatározottaktól. Ezzel szemben a vizes fázisból képződött részecskék gömb alakúak és szilárdak voltak a mintavétel pillanatában (11. ábra, a. és b.), melyeket a továbbiakban modell léggöri kátránygömböknek nevezek.

A keletkezett részecskék (a vizes és az olajos fázisból származóak is) elsősorban szénből és oxigénből épültek fel az EDS spektrumaik alapján. Az átlagos C/O moláris elemarányuk 10 körül alakult (~90 n/n% szén- és ~9 n/n% oxigéntartalom), nyomnyi mennyiségben még nitrogént, nátriumot, szilíciumot, ként és káliumot is tartalmaztak. A modell léggöri kátránygömbök EDS spektrumai gyakorlatilag teljesen azonosak voltak a környezetből származó léggöri kátránygömbökével.

A HRTEM felvételek és elektron-diffrakciós eredmények is megerősítettek abban, hogy mind a vizes, mind az olajos fázisból származó részecskék teljes mértékben amorf anyagból épültek fel, valamint nem tartalmaztak a nanogömbös-korom részecskékre (*ns-soot*) jellemző grafénes héjszerkezetet sem (Buseck *et al.*, 2014).

A részecskék számkoncentrációjának méret szerinti eloszlását TEM felvételek alapján és DMPS segítségével is meghatároztam (12. ábra). A TEM felvételek elemzésével a részecskék geometriai, míg a DMPS mérések alapján az elektromos mobilitási átmérőjüket kaptam meg. A vizes fázisból származóak jelentős része gömb alakú volt, ezért jó közelítéssel meg tudtam határozni az egyes csatornához tartozó átlagos részecsketérfogatot. A számításokhoz a DMPS-csatornák átmérő-tartományainak mértani közepét vettem alapul. A részecskék osztérfogata az átlagos térfogatuk és a koncentrációjuk szorzataként adható meg minden egyes csatornára vonatkozóan. Ezek alapján készítettem el a modell léggöri kátránygömbök térfogatkonzentrációjának méret szerinti eloszlását.



12. ábra. A csertőlgykátrány vizes fázisából (16-D2 minta) előállított modell légköri kátránygömbök DMPS mérések, illetve TEM felvételek alapján meghatározott szám- és térfogatkoncentrációinak méret szerinti eloszlásai az optikai vizsgálatok során.

A TEM segítségével megfigyelt részecskék geometriai átmérője széles tartományban változott (GSD: 1,44), egészen a ~360 nm-es átmérőjű felső mérethatárig (12. ábra). Szabálytalan alakjuk miatt a fakátrány olajos fázisából származó részecskék számkoncentrációjának méret szerinti eloszlását nem készítettem el. A TEM alapján a vizes fázisból képződött modell légköri kátránygömbök számkoncentrációjának méret szerinti eloszlása egymódusúnak bizonyult, melynek maximuma ~100 nm-nél volt.

Viszont a DMPS mérések szerint mind az olajos, mind a vizes fázisból előállított részecskék számkoncentrációjának méret szerinti eloszlása bimodális volt. A kisebbik átmérőjű módus 20–40 nm, míg a nagyobbik 100–140 nm között volt. A részecskék térfogat-, illetve tömegkoncentrációjának méret szerinti eloszlásait tekintve, ha a hőkezelés hőmérséklete meghaladta az 500 °C-ot, akkor az össztérfogat és a teljes tömeg döntő hányadát adó részecskék átmérője (a vizes fázisnál: legalább 86%-a, az olajos fázisnál: 70%-a) a nagyobbik módusba esett. Fontos még azt is megjegyezni, hogy a modell légköri kátránygömbök nagyobbik módusának méreteloszlása nagyon hasonló volt a K-pusztán, illetve a dél-afrikai szavannatüzekből gyűjtött mintákban található légköri kátránygömbökéhez (Pósfai *et al.*, 2004).

A kisebbik átmérőjű módus jelenléte az optikai méréseket nem befolyásolta számottevően, mivel a kisméretű részecskék abszorpciós és szórási hatékonysága elhanyagolhatóan kicsi, így gyakorlatilag az optikai tulajdonságokat a mérések során a nagyobbik módusba tartozó részecskék határozták meg. A részecskék tömegabszorpciós együtthatóját (MAC) abban az esetben számítottam ki, ha a nagyobbik átmérőjű módus teljes térfogathoz viszonyított hozzájárulása nagyobb volt, mint 93%.

Az összeállított kísérleti rendszerben a Lab-TB-k optikai vizsgálatának mérési bizonytalanságát az ismert optikai tulajdonságokkal rendelkező nigrozin („Acid black 2”, vízoldható forma, *Sigma-Aldrich Co.*, USA) segítségével becsültem meg (Pinnick *et al.*, 1973). Ehhez a nigrozin metanolos oldatából (1–5 g/L) porlasztással cseppeket hoztam létre, melyekből 65 °C-os hőkezeléssel (a metanol elpárolgatása céljából, de a kémiai változásokat elkerülve) és szárítással szilárd nigrozin részecskéket állítottam elő. A nigrozin (metanolos) oldatból, illetve a tiszta metanolból (vak) keletkező részecskék számkoncentrációinak méret szerinti eloszlásai mindkét esetben egymódusúnak bizonyultak, maximumaik ~117 nm-nél, illetve ~41 nm-nél voltak.

A nigrozin inverz Mie-számítással (Guyon *et al.*, 2003; Hoffer *et al.*, 2006) meghatározott komplex törésmutatóját összehasonlítottam az irodalmi értékekkel (Pinnick *et al.*, 1973). Az inverz Mie-számítás eredményeit az optikai mérőműszerek bizonytalansága, a méreteloszlás meghatározásának hibája (a méreteloszlást az elektromobilitási átmérő függvényében határoztam meg), valamint a kísérleti körülmények (pl. illékony vegyületek jelenléte) is befolyásolják. Massoli és munkatársai (2009) szerint fénnyelnyelő részecskék (SSA=0,4 mellett,  $\lambda=532$  nm) TSI nephelométerrel mért, nyers fényszórási adatai esetén az alkalmazott Anderson és Ogren (1998) féle korrekció ~25%-kal képes felülbecsülni a szórási koefficiens értékeket. Méréseim során a nigrozin részecskék SSA értéke is ~0,4 ( $\lambda=532$  nm) körül alakult, így én is ~25%-kal felülbecsülhettem a szórási együttható értékeit. A PSAP bizonytalansága – melynek a mérési elve nagyon hasonló a CLAP-éhoz – akár 20–30% is lehet (Bond *et al.*, 1999). Többen kimutatták, hogy a mérési rendszerben jelenlévő szerves komponensek (VOC, illetve *Secondary Organic Aerosol*, SOA) pozitív hibát okozhatnak és növelik a PSAP mérési bizonytalanságát



(Cappa *et al.*, 2008; Lack *et al.*, 2008). Ezt a modellt légköri kátránygömbök előállításához használt fakátrányok miatt nálam is figyelembe kellett venni, ugyanis azok minden bizonnyal tartalmazhattak még 650 °C-on illékonyá váló komponenseket is.

Ha figyelembe veszem a fent leírtakat, és 25%-kal csökkentem a nigrozin általam mért fényelnyelési és fényszórási együtthatóinak értékeit, akkor a nigrozin komplex törésmutatójára:  $1,65-0,29i$  ( $\lambda=550$  nm), illetve  $1,77-0,27i$  ( $\lambda=652$  nm) értékeket kapok. Összehasonlítva eredményemet Pinnic és munkatársai (1973) által publikálttal ( $1,67-0,26i$ ;  $\lambda=633$  nm), megállapítható, hogy a törésmutató valós részét valamelyest felülbecsültem. Ha azt feltételezem, hogy 652 nm-en és 633 nm-en az abszorpciós koefficiensek közel azonosak, illetve a Mie-számításhoz felhasználok a nigrozin irodalmi törésmutatóját ( $1,67-0,26i$ ;  $\lambda=633$  nm), valamint a vizsgált nigrozin részecskék mért méreteloszlását, akkor 652 nm-en a fényszórási együttható ~17%-kal nagyobb, az abszorpciós együttható viszont ~2%-kal kisebb, mint az általam közvetlenül mért, majd 25%-kal korrigált értékek. Ezeket a korrekciókat (bizonytalanságokat) a Lab-TB-k optikai eredményeinek kiszámítása során is alkalmaztam (Hoffer *et al.*, 2016; Hoffer *et al.*, 2017).

### 5.2.1. A tömegabszorpciós koefficiens meghatározása

A csertölgykátrány vizes fázisából előállított részecskék meghatározott optikai paramétereit a 2. táblázatban foglaltam össze. A 650 °C-on előállított modell légköri kátránygömbök szénre vonatkoztatott tömegabszorpciós együtthatója (MAC) 550 nm-en 2,4 és 3,2 m<sup>2</sup>/g C között változott, átlagosan 2,7 m<sup>2</sup>/g C volt (Hoffer *et al.*, 2016).

Az optikai mérésekkel párhuzamosan gyűjtött aeroszolminták CHNS/O elemvizsgálásának eredményei alapján – feltételezve, hogy ezek az elemek a főkomponensek – megbecsültem a modell légköri kátránygömbök tömegkonverziós faktorát (aeroszol tömeg/teljes szén tömeg aránya), amely ~1,2-nak adódott. A kapott faktor segítségével a szűrőn lévő aeroszolminta széntartalmából meghatároztam annak össztömegét. Ha figyelembe veszem a fényelnyelés mérésekor fennálló pozitív eltérést (lásd: 5.2. fejezet), a teljes széntartalom meghatározásának bizonytalanságát, valamint

felhasználom a modell légköri kátránygömbökre becsült tömegkonverziós faktort, akkor a Lab-TB-k tömegabszorpciós együtthatója 0,8–3,0 m<sup>2</sup>/g tartományban változott. Ennél valamivel nagyobb értékeket (MAC: ~3,6–4,1 m<sup>2</sup>/g) kaptak Alexander és munkatársai (2008) az ún. BrC-gömbökre, elektron energiaveszteségi spektrumaik (EELS) alapján. A csertölgéből képződött Lab-TB-k tömegabszorpciós koeficiens értékei ugyan kisebbek (~2–10-szer), mint a koromra jellemző érték (MAC<sub>soot</sub>: ~7 m<sup>2</sup>/g, Schnaiter *et al.*, 2003; Clarke *et al.*, 2004; Taha *et al.*, 2007), de mindenképpen jóval nagyobbak (~25–100-szor), mint a HULIS-ra jellemzőek (MAC<sub>HULIS</sub>: ~0,032 m<sup>2</sup>/g, Hoffer *et al.*, 2006).

Fontos megemlíteni, hogy a kapott optikai eredmények jó egyezést mutatnak a Lab-TB-k feltárt kémiai tulajdonságaival, hiszen ilyen jelentős fényelnyelésre jellemzően a nagyobb kiterjedésű aromás szerkezettel rendelkező anyagok képesek, melyek jelenléte FT-IR és Raman-spektroszkópiai eredményeim alapján igazolhatóak (lásd: 5.3.2., illetve 5.3.3. fejezetek). A modell légköri kátránygömbök az optikai tulajdonságaik mellett az elemösszetételük alapján (lásd: 5.3.1. fejezet, 17. ábra: van Krevelen-diagram) is közelebb állnak a koromhoz, mint a HULIS-hoz.

2. táblázat. A csertölgykátrány vizes fázisából előállított modell légköri kátránygömbök optikai tulajdonságai.

Minta neve	Csőkemence hőmérséklete [°C]	AAE	MAC [m <sup>2</sup> /g]	Komplex törésmutató (RI)	Nagy részecskék térfogata (%)
18-D1	500	3,4			59
14-D2	650	2,8	0,8–2,5	1,88–0,27i	98
15-D1	650	3,4		1,79–0,15i	86
16-D2	650	2,8		1,87–0,27i	99
17-D1	650	2,8	1,0–3,0	1,82–0,18i	93
22-D2	650	3,0	0,8–2,3		93
25-D2	650	2,7	0,8–2,3	1,84–0,17i	95
20-D1	800	3,0	1,0–3,1		97
20-D2	800	3,0			96

### 5.2.2. Az abszorpciós Ångström-exponens meghatározása

Az előállított részecskék abszorpciós Ångström-exponensének (AAE) értéke a 467–652 nm hullámhossz-tartományban 2,7 és 3,7 (vizes fázis: 2,7–3,4; olajos fázis: 3,1–3,7) között változott (Hoffer *et al.*, 2016). Alapvetően az AAE alsó tartománya (2,7–3,0) jellemzi azokat a szilárd részecskéket, melyek morfológiája a légköri kátránygömbökével teljesen megegyező. Ezek az eredmények közel állnak Chakrabarty és munkatársainak (2010) publikációjában szereplő értékekhez (AAE: 2,3–2,8;  $\lambda=532\text{--}780$  nm, illetve AAE: 4,2–6,4;  $\lambda=405\text{--}532$  nm). Ugyanakkor jelentősen nagyobbak, mint Alexander és munkatársai (2008) által az ún. BrC-gömbökre kapott, elektron energiaveszteségi spektrumaik (EELS) alapján meghatározott eredmény (AAE: ~1,5).

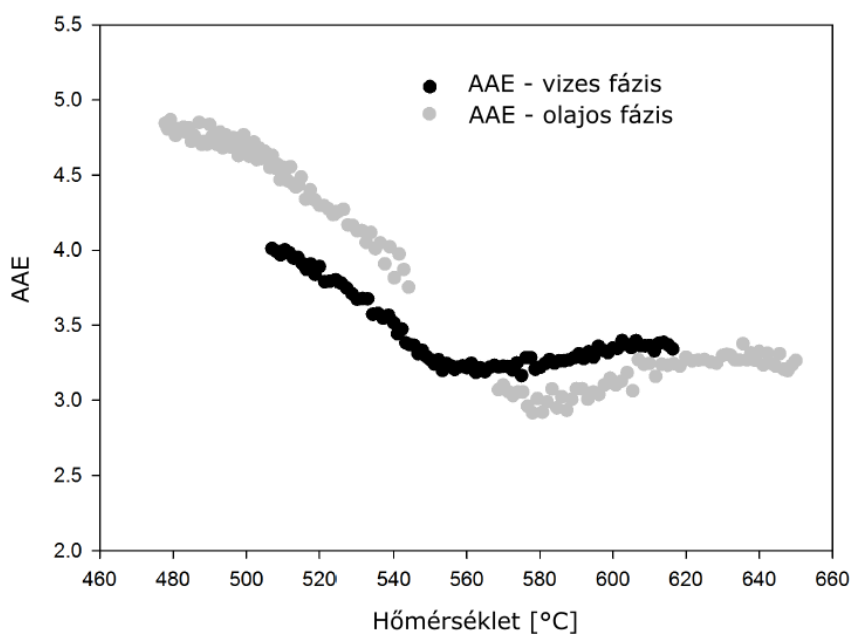
Az AAE értéke a részecskemérettől erősen függ. Környezeti méreteloszlást feltételezve, átszámítottam és összehasonlítottam Alexander és munkatársai (2008) által vizsgált, valamint az általam előállított részecskék AAE értékeit. Ehhez felhasználtam a K-pusztán gyűjtött légköri kátránygömb részecskék TEM felvételek alapján meghatározott méreteloszlását (Pósfai *et al.*, 2004) és az Alexander és munkatársai (2008) által, valamint az általam kiszámított komplex törésmutatókat ( $\lambda=467\text{--}652$  nm). Ily módon az adott hullámhossz-tartományra a Lab-TB-k AAE értéke 2,4 lett, ami továbbra is nagyobb, mint a BrC-gömbökre hasonló módon meghatározott eredmény (AAE: 1,3). Vizsgálataim alapján a nagy C/O moláris elemarányal (~10) rendelkező modell légköri kátránygömbök abszorpciós Ångström-exponense a koromra (AAE: ~1) és a HULIS-ra (AAE: ~6–7; Hoffer *et al.*, 2006) jellemző értékek között találhatóak.

A modell légköri kátránygömbök nagy C/O moláris elemaránya, valamint a részecskékben tapasztalható nagyfokú szerkezeti rendezettség hiánya, melyet a HRTEM vizsgálatok is igazoltak ésszerű magyarázatot adnak a kapott eredményekre, miszerint az ilyen összetételű légköri kátránygömbök optikai paramétereik tekintetében átmenetet képviselnek a korom és a HULIS között.

Az 5.1.1. fejezetben bemutattam, hogy a szilárd halmazállapotú Lab-TB-k folyékony kátrányos kondenzátumból történő előállításához szükség volt egy rövid ideig tartó, nagy hőmérsékletű (~600 °C) hőhatásra (ún. hősokkra). A hősokk bizonyítottan hatással van a részecskék összetételére (5.3.1. fejezetben részletesen) és ezáltal azok optikai

tulajdonságaira is, így fontosnak tartottam a hőmérséklet hatásának vizsgálatát is (Hoffer *et al.*, 2016).

A kátránycseppekből keletkező részecskék optikai tulajdonságait (fényelnyelési- és fényszórási együtthatókat) folyamatosan mértem, miközben a csökemencét 650 °C-ról fokozatosan 480 °C-ra hűtöttem. A vizes fázisból képződött részecskék AAE értéke (valamint az egyszeres szórási albedó (SSA) értéke is, amely nincs az ábrán feltüntetve) a 650–550 °C hőmérsékleti tartományban nem változott lényegesen, de ~550 °C alatt hirtelen megnőtt (13. ábra). Hasonló jelenséget figyeltem meg az olajos fázisból származó részecskékénél is, de ebben az esetben az AAE értéke 580 °C alatti hőmérsékleten mutatott gyors növekedést.



13. ábra. Az abszorpciós Ångström-exponens (AAE) értékei a hőkezelés során alkalmazott hőmérséklet függvényében.

A megfigyelés rávilágított arra, hogy a modell léggömbök optikai tulajdonságai lényegesen különbözhetnek a kiindulási anyaguktól (fakátrányok). Ez azt sugallja, hogy a hőálló, szilárd, gömb alakú részecskék képződéséhez szükséges hőhatás, illetve a léggömbök öregedés által beindított kémiai átalakulások jelentősen módosíthatják a léggömbök optikai és kémiai tulajdonságait. A Mie-számítások eredményei (ehhez monodiszperz méreteloszlást feltételezve,

valamint a Lab-TB-k különböző hullámhosszokra származtatott komplex törésmutatóinak felhasználásával) azt mutatták, hogy az előállított részecskék átmérőjének (150 nm felett) növekedésével az AAE értéke folyamatosan csökkent. Ez azt jelenti, hogy a megfigyelt jelenség (a növekvő AAE a csökkenő hőmérséklet függvényében) nem lehet a részecskeméret növekedésének következménye.

### 5.2.3. A komplex törésmutató meghatározása

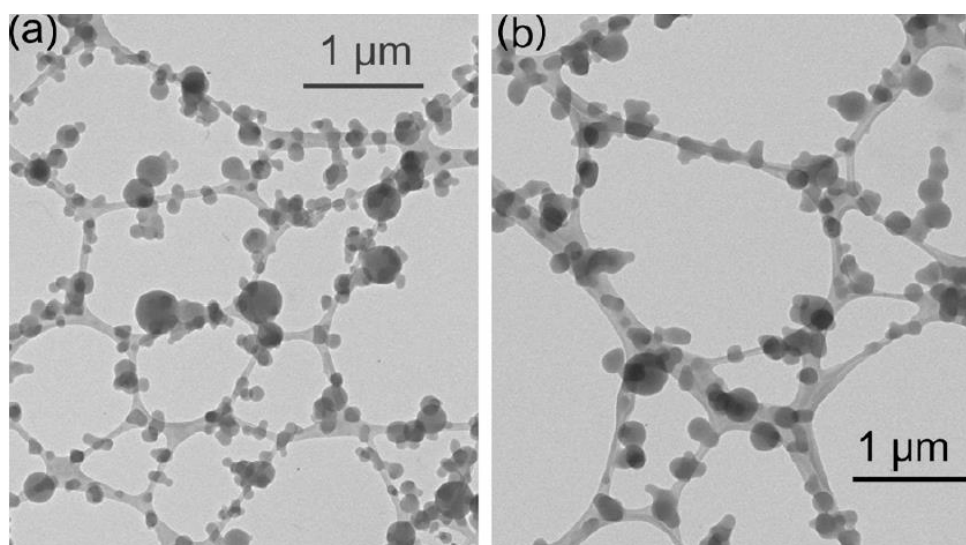
A csertölgykátrány vizes fázisából 650 °C-on előállított Lab-TB részecskék komplex törésmutatóját (RI) Guyon és munkatársainak (2003) módszere alapján, inverz Mie-számítással határoztam meg, melyet már Hoffer és munkatársai (2006) is alkalmaztak a HULIS optikai vizsgálatokor. Ehhez szükség volt a mért abszorpciós és szórási együtthatókra, valamint a DMPS által meghatározott méreteloszlásokra. Az egyszeres szórási albedó (SSA) 550 nm-en 0,4 és 0,5 között alakult, így a nigrozin részecskék optikai mérésénél alkalmazott módon korrigálhattam a mért szórási és abszorpciós koefficienseket. A meghatározott RI:  $1,94-0,21i$  ( $\lambda=550$  nm). Ha figyelembe vesszük a nigrozin részecskék mérésénél tapasztaltakat, és azt feltételezzük, hogy a mért szórási együtthatót további 17%-kal felülbecsültük, akkor egy felső határnak tekinthetjük a kapott törésmutatónk valós részét, amely ~5%-os felülbecslést jelent. Ezt figyelembe véve a RI átlag értéke  $1,84-0,21i$ -re ( $\lambda=550$  nm) módosul. Az eredmény jó egyezést mutat az ún. BrC-gömbökre, elektron energiaveszteségi spektrumaik (EELS) alapján számított komplex törésmutató imaginárius részével ( $1,67-0,27i$ ; Alexander *et al.*, 2008), azonban az általam meghatározott RI valós része ~10%-kal nagyobb. Feltételezve, hogy más hullámhosszokon is érvényes az alkalmazott korrekció, a komplex törésmutató átlagos értéke:  $1,84-0,27i$  ( $\lambda=467$  nm), illetve  $1,82-0,15i$  ( $\lambda=652$  nm) (Hoffer *et al.*, 2016).

#### 5.2.4. A modell léggöri kátránygömbök optikai tulajdonságai szélesebb hullámhossz-tartományban

A modell léggöri kátránygömbök szélesebb hullámhossz-tartományban (Vis és közeli-IR;  $\lambda=470\text{--}950\text{ nm}$ ) történő optikai vizsgálatát az indokolja, hogy a korom léggöri tömegkoncentrációjának optikai elven történő szelektív meghatározását is a közeli-IR tartományban végzik. Ennek alapvető oka az a feltételezés, hogy a léggöri aeroszol fényelnyelésre képes komponensei közül csak a korom (BC) képes fényabszorpcióra (a BrC-tartalmú aeroszol részecskék nem) ebben a hullámhossz-tartományban, így a BC mennyiségi meghatározása szelektív módon elvégezhető. Annak ellenére, hogy a nagy C/O moláris elemarányal rendelkező léggöri kátránygömbök is a BrC csoportjába tartoznak (a BC szigorú meghatározás miatt) (Petzold *et al.*, 2013), a látható tartományban megfigyelt optikai tulajdonságaik (viszonylag nagy MAC, illetve relatív kicsi AAE értékek) arra engednek következtetni, hogy ezek a részecskék a vörös és a közeli-IR tartományban is rendelkeznek még számottevő fényelnyeléssel.

A szélesebb hullámhossz-tartományban végzett optikai és az átfogó kémiai vizsgálatokhoz szükséges Lab-TB részecskéket fehér akácból, lucfenyőből és csertölgéből (a fakátrányok vizes fázisából) állítottam elő. A keletkezett részecskék morfológiáját TEM segítségével vizsgáltam (14. ábra), míg az elemösszetételüket (a TEM-EDS elemzések mellett) CHNS/O elemanalízissel határoztam meg a kvarcszűrőkre gyűjtött aeroszolmintákból.

A csertölgéből származó aeroszolmintában nagy arányban voltak jelen elfolyósodott, a grid szálaira felhúzó cseppek, de előfordult néhány torzult gömb alakú részecske is. Előbbiek többsége valószínűleg a mintavétel pillanatában még gömb alakú volt, de folyékony halmazállapotú, ezért a gyűjtőfelülettel történt ütközésük során alakjuk torzult. Feltételezésem szerint, ezeknek a részecskéknek nem volt elegendő a kihülésre rendelkezésre álló idő a puffertartályban. Morfológiájuk Sedlacek és munkatársai (2018) által, ~1 órás léggöri tartózkodási idejű füstből gyűjtött, frissen képződött, elfolyósodott részecskéire hasonlított (Sedlacek *et al.*, 2018: 5. ábra). A morfológiai problémáik miatt a csertölgéből előállított Lab-TB-k optikai tulajdonságait nem, viszont egyéb kémiai paramétereit vizsgáltam.

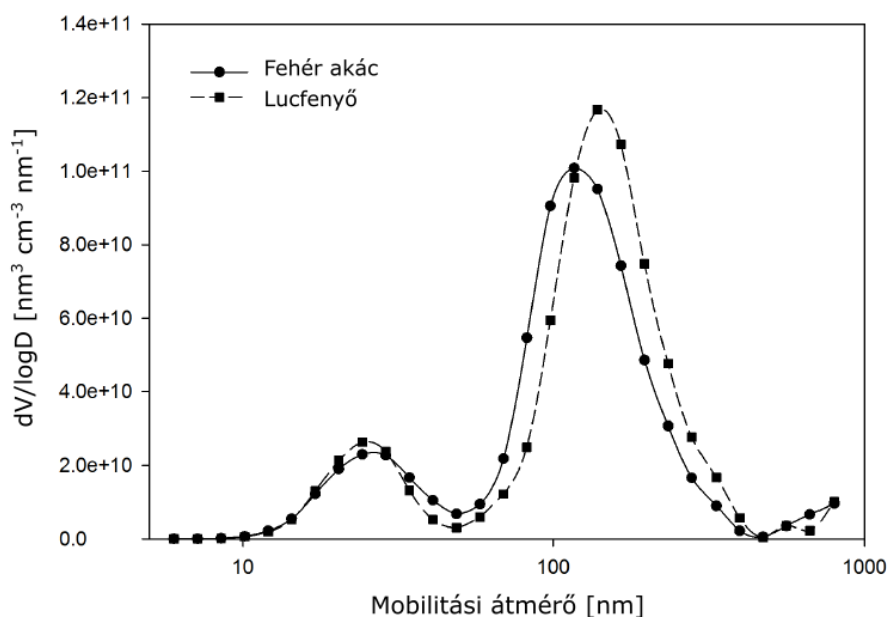


14. ábra. A fehér akácból (a) és a lucfenyőből (b) előállított modell légköri kátránygömbök TEM felvételei.

A fehér akácból és a lucfenyőből származó aeroszolmintákban kis számban előfordult néhány elfolyósodott, vagy erősen torzult alakú részecske is, de javarészt szilárd, gömb alakúak voltak. Morfológiájuk Sedlacek és munkatársai (2018) által publikált ~2,5 órás légköri tartózkodási idejű füstből származó, „érett” részecskéire hasonlított (Sedlacek *et al.*, 2018: 5. ábra).

A Lab-TB részecskék TEM-EDS-sel meghatározott C/O moláris elemaránya 8,1 és 11,6 (átlagosan: 9,3) között változott. A CHNS/O elemzések alapján a fehér akácból, a lucfenyőből és a csertölgyből képződött fakátrányok elemi összetételüket tekintve nem különböztek jelentősen egymástól (O/C moláris elemarányaik: 0,174; 0,194; 0,177; H/C moláris elemarányaik: 1,225; 1,223; 1,196). Ugyanez elmondható a belőlük képződött modell légköri kátránygömbökről is (O/C moláris elemarányaik: 0,094; 0,109; 0,094; H/C moláris elemarányaik: 0,584; 0,511; 0,543).

A modell légköri kátránygömbök DMPS-sel meghatározott szám- és térfogatkonzentrációinak méret szerinti eloszlásai nagyon hasonlítottak a korábbi optikai vizsgálatoknál tapasztaltakra. A térfogatkonzentrációik méret szerinti eloszlásai ebben az esetben is két módusúak voltak. A fehér akácból és a lucfenyőből származó Lab-TB-k nagyobbik átmérőjű módusainak maximumai: 116 nm, illetve 139 nm-en volt (15. ábra). Mindkét fafajnál ebbe a tartományba esett a teljes részecsketömeg több mint 96%-a.

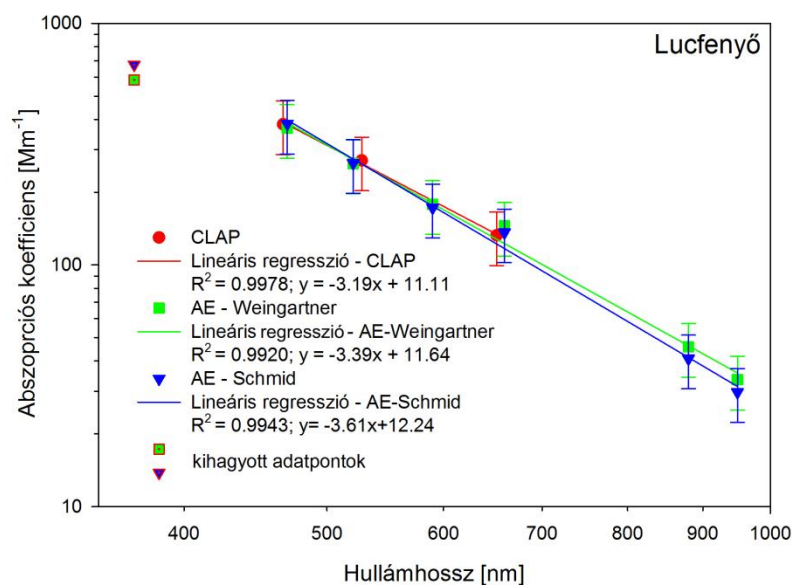
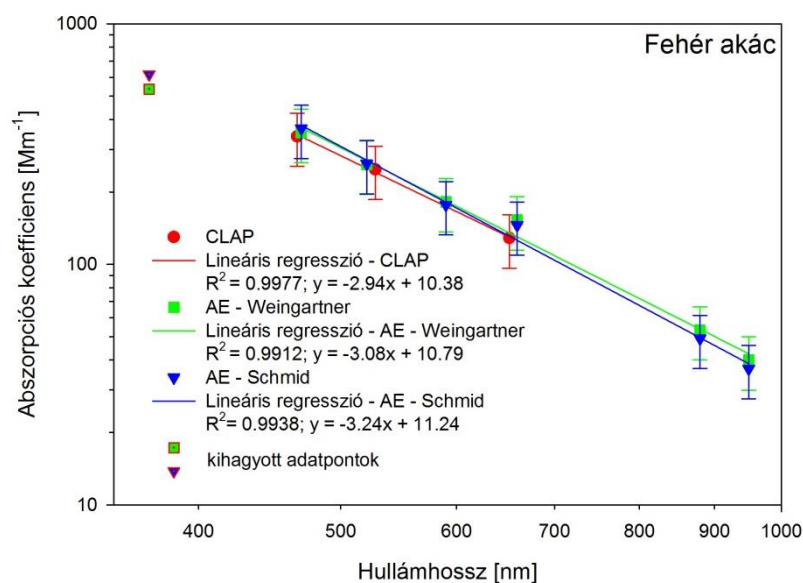


15. ábra. A fehér akác és a lucfenyő kátrányainak vizes fázisából előállított modell légköri kátránygömbök térfogatkonzentrációinak méret szerinti eloszlásai (a DMPS-sel meghatározott számkoncentrációk méret szerinti eloszlásai alapján) a szélesebb hullámhossz-tartományban ( $\lambda=470\text{--}950\text{ nm}$ ) végzett optikai vizsgálatok során.

A fehér akácból és a lucfenyőből származó Lab-TB-k CLAP mérések alapján ( $\lambda=467\text{--}652\text{ nm}$ ) meghatározott AAE értékei 2,9, illetve 3,2. Hasonló eredményeket kaptam 470–590 nm tartományra az athelométerrel mért, Weingartner-sémával korrigált adatokból is (Weingartner *et al.*, 2003). Az aethalométerrel mért, majd a Schmid-séma szerint korrigált (Schmid *et al.*, 2006) adatok alapján a fehér akác és a lucfenyőből előállított Lab-TB-k AAE értéke ugyanerre a hullámhossz-tartományra 3,2, illetve 3,5. Az aethelométerrel 370 nm-en mért fényelnyelés lényegesen kisebb volt, mint azt az AAE görbe alapján vártuk, ezért ezen a hullámhosszon mért abszorpciós adatokat az AAE számításoknál kihagytam (Hoffer *et al.*, 2017).

A 16. ábrán látható, hogy a fehér akácból és a lucfenyőből képződött modell légköri kátránygömbök 470–950 nm tartományra, görbeillesztéssel kapott AAE értéke sorrendben 3,1–3,2, illetve 3,4–3,6 között alakult, attól függően, hogy melyik korrekciós sémát (Weingartner, vagy Schmid) alkalmaztam. A Schmid-korrekciós séma mindig nagyobb értékeket adott.





16. ábra. A fehér akácból és a lucfenyőből előállított modell légköri kátránygömbök Weingartner, valamint Schmid szerint korrigált, logaritmikuskálán ábrázolt abszorpciós spektrumai és a rájuk illesztett egyenesek egyenletei. (Az egyenesek meredekségei az Ångström-exponens (AAE) értékei.)

A 16. ábrán feltüntettem az egyes hullámhosszakon történt abszorpciós mérések eredményeinek 25%-os bizonytalansággal becsült hibatarományait is. Schmid és munkatársai (2006) az egy hullámhosszon mérő PSAP-ra vonatkozóan publikálták ezt a bizonytalansági értéket. Fontos megjegyezni, hogy Chow és munkatársai (2009)

nagyobb és hullámhosszfüggő bizonytalanságokat is tapasztaltak a szűrőn történő, illetve a fotoakusztikus mérési elvű módszerek között (17–69%, nagyobb hullámhosszokon nagyobb különbségek), de a különböző eszközökkel meghatározott AAE értékek különbsége kisebb volt, mint 25%.

Az AAE értéke függ a méreteloszlástól, azonban a légkörben található kátránygömbök méreteloszlása eltérhet az általam előállított részecskékre jellemzőtől, így a légköri kátránygömbök AAE értéke valamelyest különbözhet a kapott eredményeimtől. A jelenlegi részecske-előállítási és optikai mérési módszerek nagyrészt megegyeznek az előző optikai vizsgálatok során alkalmazottakkal. A korábbi optikai kutatásaim során a 462–652 nm hullámhossz-tartományra kapott AAE érték 2,9 volt (5.2.2. fejezet). Ez 2,4-re módosult, amennyiben Pósfai és munkatársai (2004) által meghatározott környezeti méreteloszlást alkalmaztam a számításaimhoz.

Ebben a kísérletben a részecskék méreteloszlása és AAE ( $\lambda=462\text{--}652$  nm) értéke is hasonló volt, mint a korábbi mérések során. Így, ha a környezeti méreteloszlást venném figyelembe, a frissen képződött légköri kátránygömbök AAE értéke szélesebb hullámhossz-tartományra ( $\lambda=470\text{--}950$  nm) is némileg kisebb lenne (~20%-kal a korábbi eredmények alapján), mint amit a számításokkal meghatároztam.

Másrészről, Chow és munkatársai (2009) rámutattak arra, hogy a környezeti aeroszol fotoakusztikus elven meghatározott AAE értéke észrevehetően nagyobb (14–23%-kal), mint a szűrőn mérő műszerek esetében (pl. aethelométer). Ennek ismeretében valószínűsíthető, hogy a frissen képződött Lab-TB-k AAE értéke 470–950 nm tartományban ~2,7–3,6 között mozog (a kisebb 2,7-es érték a korábbi csertölgéből előállított modell légköri kátránygömbhöz tartozik).

Ahogy a 16. ábrán látható, a Lab-TB-k fényelnyelése még közeli-IR tartományban sem elhanyagolható mértékű. Mind a két fajtából (fehér akác, lucfenyő) származó modell légköri kátránygömb esetében a 880 nm-en mért abszorpciós együtthatók értékei több, mint 10%-a a 470 nm-en mérteknek. Ez az eredmény cáfolja azt az általánosan elfogadott tudományos vélekedést, hogy 880 nm-en a BrC-tartalmú részecskék elhanyagolható mértékben, vagy egyáltalán nem képesek fényelnyelésre. Még a 950 nm-en mért abszorpciós együtthatók is ~10%-a a 470 nm-en detektáltaknak. Figyelembe véve a korábbi vizsgálataim során, 550 nm-en meghatározott tömegabszorpciós koefficiens eredményeket (MAC: 0,8–3 m<sup>2</sup>/g), azt várhatjuk, hogy

a Lab-TB-k tömegabszorpciós hatékonysága még a közeli-IR tartományban is számottevő.

Chow és munkatársai (2009) bebizonyították, hogy a részecskék szűrőn történő fényelnyelésének mérése jelentős bizonytalansággal terhelt. Ezért a modell légköri kátránygömbök optikai eredményeinek hibáinak minimalizálása érdekében, a korábbi vizsgálatokhoz hasonló módon, a kalibráláshoz nigrozin részecskéket állítottam elő a kísérleti rendszerben (lásd: 5.2. fejezet).

A mérések és egyéb paraméterek bizonytalanságai ellenére megbecsültem a Lab-TB-k különböző hullámhosszakra jellemző komplex törésmutatóját. A 652 nm-en mért fényelnyelési, illetve a 633 nm-re interpolált fényszórási együtthatókat összehasonlítottam a részecskék méreteloszlása és a nigrozin 633 nm-en jól definiált törésmutatója (Pinnick *et al.*, 1973) alapján számítottakkal. A korrekciós faktorokat a nigrozin alapján határoztam meg, melyeket azután a Lab-TB-k mért fényelnyelési és szórási együtthatóinál alkalmaztam. A korrigált adatokat, a méreteloszlásokkal együtt bemeneti paraméterként használtam fel az inverz Mie-számításaimhoz (Guyon *et al.*, 2003). Azt feltételeztem, hogy ugyanazok a korrekciós tényezők alkalmazhatóak a nigrozinra és a modell légköri kátránygömbökre a többi hullámhosszon is. Bizonyos hullámhosszakra mérési adatok hiányában extrapolációval határoztam meg a számításokhoz szükséges abszorpciós és szórási együtthatók értékét.

A 3. táblázatban foglaltam össze a különböző hullámhosszokhoz tartozó átlagos komplex törésmutatókat. A fehér akácból és a lucfenyőből származó Lab-TB-k 467–652 nm intervallumra meghatározott RI értékei nagyon hasonlóak voltak, mint a korábbi optikai vizsgálatok során a csertölgyből előállítottaké. A Lab-TB-k komplex törésmutatójának imaginárius részei nagymértékben hasonlítottak egymáshoz, a nagyobb hullámhosszakon is.

A Lab-TB részecskékre meghatározott RI értékeim valamivel kisebbek (különösen nagyobb hullámhosszakon), mint Alexander és munkatársai (2008) által, az ún. BrC-gömbökre, TEM-EELS spektrumaik alapján számított értékek.

A kisebb hullámhossz-tartományokra ( $\lambda = \sim 460\text{--}650$  nm között) kapott RI értékek közel esnek Saleh és munkatársai (2014) által, nagyon kis illékonyságú szerves aeroszol-komponensekre (*Extremely Low Volatility Compounds*, ELVOCs) meghatározott érték felső határához, valamint jó egyezést mutatnak a  $\sim 950$  nm-re

vonatkozó eredményekkel. A légköri kátránygömbök nagy hőmérsékleten lezajló folyamatok során képződhetnek, így ezek is a termikusan stabil (a TEM elektronnyalábjának is ellenállnak vákuumban) és a rendkívül kis illékonyságú légköri, széntartalmú aeroszol-komponensek közé sorolhatóak.

A légköri kátránygömbök összetételét és ezen keresztül optikai tulajdonságait sokféle tényező befolyásolhatja (pl. az égés típusa és hőmérséklete, valamint a légköri öregedési folyamatok). A fent szereplő adatok nem általánosan jellemzőek minden környezeti levegőben megtalálható, különféle összetételű légköri kátránygömbökre. Kísérleteim során olyan modell részecskéket állítottam elő, amelyek elemi összetétele (C/O moláris elemarány: ~10) és morfológiájuk Pósfai és munkatársai (2004) által leírt, szavannatüzekből származó légköri kátránygömbökével egyezett meg, így értelemszerűen ezeknek az optikai tulajdonságait jellemzik az eredményeim.

3. táblázat. A fehér akác, a lucfenyő és a csertölgykátrány vizes fázisából előállított modell légköri kátránygömbök komplex törésmutatói különböző hullámhosszakon. (A csertölgyből képződött modell légköri kátránygömbök optikai tulajdonságait morfológiai okok miatt a szélesebb hullámhossz-tartományban nem vizsgáltam.)

Abszorpciós műszer	Hullámhossz [nm]	Fehér akác	Lucfenyő	Csertölgy
CLAP	467	1,86–0,34i	1,88–0,33i	1,84–0,27i
CLAP	550	1,86–0,25i	1,88–0,24i	1,84–0,21i
CLAP	652	1,77–0,18i	1,82–0,16i	1,82–0,15i
CLAP	880	1,64–0,10i	1,84–0,09i	nincs adat
Aethalométer	880	1,64–0,09i	1,83–0,08i	nincs adat
CLAP	950	1,61–0,09i	1,85–0,08i	nincs adat
Aethalométer	950	1,60–0,07i	1,83–0,07i	nincs adat

## 5.3. A modell légköri kátránygömbök átfogó kémiai vizsgálata

### 5.3.1. CHNS/O elemanalízis

A modell légköri kátránygömbminták (n=3 db) korrigált, átlagos elemi összetétele a CHNS/O elemanalízis alapján a következő: 82 m/m% C (RSD: 0,5%), 4 m/m% H (RSD: 6,7 %), 3 m/m% N (RSD: 39 %) és 11 m/m% O (RSD: 9,2%). A kén mennyisége minden minta esetében a kimutatási határérték alatt volt (Tóth *et al.*, 2018).

A 4. táblázatban foglaltam össze a háromféle fafajból (fehér akác, lucfenyő, csertölgy) előállított kátrány- (vizes fázis, teljesen beszárított) és Lab-TB-minták CHNS/O elemanalízis alapján meghatározott átlagos O/C, valamint H/C moláris elemarányait. Összehasonlításképpen feltüntettem a részecskék egyedi TEM-EDS analízise alapján meghatározott átlagos O/C moláris elemarányait is.

Látható, hogy a háromféle fából előállított modell légköri kátránygömbök O/C moláris elemarányai nagyon hasonlóak és jó egyezést mutatnak a TEM-EDS-sel meghatározottakkal. A Lab-TB-k viszonylag alacsony H/C moláris elemarányai (0,51–0,58) arra engednek következtetni, hogy ezek a részecskék főképp telítetlen, aromás (esetleg oxigéntartalmú) szerves komponensekből épülnek fel.

A fakátrányok (a modell kátránygömbök kiindulási anyagai) jóval nagyobb O/C és H/C moláris elemarányokkal rendelkeznek, mint a Lab-TB-ok, ami arra utal, hogy a részecskék előállítása során alkalmazott hőkezelés (hősokk) jelentősen megnövelte az aromáság mértékét (aromásági fokot) az anyagukban (Francioso *et al.*, 2011).

Bár az elemzések előtt az aeroszolmintákat 72 órát exikátorban tároltam, fennáll annak a lehetősége, hogy a fakátrányokban nyomnyi mennyiségben (pl. zárványokban) víz vagy esetleg metanol is maradhatott, amelyek a hőkezelés hatására távozhattak csak el. Az elemösszetételben ez is okozhatott némi változást. A víz jelenléte a részecskékben magyarázatot adhat a légköri kátránygömbök szakirodalomban tapasztalható változatos C/O moláris elemarányaira, valamint az igen széles körű morfológiai diverzitásukra (elfolyósodott alaktól a tökéletes gömbig) is.

4. táblázat. A modell légköri kátránygömb- és fakátrányminták szénhez viszonyított oxigén (O/C) és hidrogén (H/C) moláris elemarányai TEM-EDS elemzések (minden minta esetében 12 db részecske vizsgálatával) és CHNS/O elemanalízis alapján.

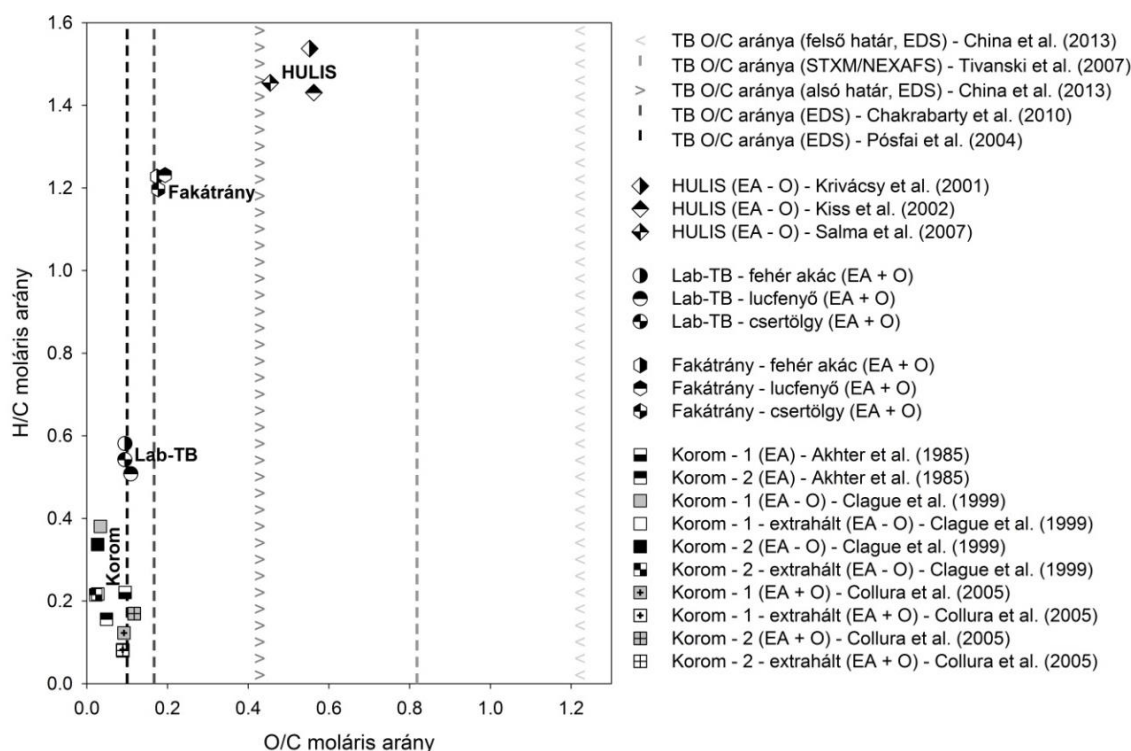
(A zárójelben feltüntetett számok az egyes paraméterek relatív sztenderd deviációját (RSD%) jelentik.)

	O/C moláris elemarány (TEM-EDS)	O/C moláris elemarány (CHNS/O)	H/C moláris elemarány (CHNS/O)
Lab-TB – fehér akác	0,110 (12%)	0,094 (6 %)	0,584 (3%)
Lab-TB – lucfenyő	0,108 (7%)	0,109 (8 %)	0,511 (22%)
Lab-TB – csertölgy	0,111 (9%)	0,094 (5%)	0,543 (1%)
Lab-TB-minták átlaga	0,110 (10%)	0,099 (10%)	0,546 (7%)
Fakátrányminták átlaga	nincs adat	0,182 (9%)	1,215 (4%)

Az átláthatóbb összehasonlítás érdekében van Krevelen-diagramon (17. ábra) ábrázoltam a fakátrányok és a Lab-TB-k általam meghatározott, illetve a különböző eredetű korom- és HULIS-minták irodalomban publikált moláris elemarányait. A diagramon függőlegesen jelöltem a légköri kátránygömbök TEM-EDS, SEM-EDS, illetve STXM/NEXAFS röntgenanalitikai technikákkal meghatározott irodalmi O/C elemarányait is (a H mennyisége ezekkel az analitikai módszerekkel nem mérhető; Pósfai *et al.*, 2004; Chakrabarty *et al.*, 2010; China *et al.*, 2013; Tivanski *et al.*, 2007).

Látható, hogy a Lab-TB-k átlagos O/C moláris elemarányai nagyon hasonlóak Pósfai és munkatársai (2004) által vizsgált légköri kátránygömbökéhez. Ezek az értékek azonban más szerzők által publikált eredményekhez képest kisebbek (Tivanski *et al.*, 2007; Chakrabarty *et al.*, 2010; China *et al.*, 2013). Az összetételbeli különbségek az eltérő képződési hőmérsékletnek és/vagy a légkörben lezajló kémiai öregedési folyamatoknak tulajdoníthatók. China és munkatársai (2013) a Las Conchas-i erdőtüzek (Új-Mexikó, USA, 2011) füstölgő fázisából gyenge légköri öregedésen átesett (1–2 órás) részecskéket gyűjtöttek. Chakrabarty és munkatársai (2010) száraz fenyőávar füstölgő égéséből keletkező részecskéket vizsgált, míg Tivanski és munkatársai (2007) öregedett kátránygömböket tanulmányoztak a légkörben tapasztalt

nagy fényszórással jellemezhető időszakokban. Ezzel szemben Pósfai és munkatársai (2003; illetve 2004) szavannatüzek különböző égési fázisaiból (lángoló és füstölő) származó légköri kátránygömböket elemeztek. Munkájukban megjegyzik, hogy nem lehetett az egyes égési fázisokból szelektíven mintát gyűjteni, mert ezek egyidejűleg jelen lehettek az adott területen. A kutatások eredményeiből arra lehet következtetni, hogy a környezetben eltérő tulajdonságú és típusú légköri kátránygömbök is létezhetnek. Különböző O/C moláris elemarányokkal jellemezhetőek, attól függően, hogy milyen keletkezési hőmérsékleten képződnek, milyen időtartamú hősokknak vannak kitéve, és/vagy légköri kémiai öregedési folyamatokban részt vettek-e, és ha igen, milyen mértékben.



17. ábra. Különböző korom-, modell légköri kátránygömb- (Lab-TB), fakátrány-,

HULIS- és légköri kátránygömbminták Van Krevelen-diagramja.

(Elemi összetétel meghatározás: EDS, STXM/NEXAF és különböző CHNS/O elemanalízisek (EA (csak CHN), illetve oxigén tartalmat közvetlen (EA + O) és közvetett módon meghatározó módszerek (EA - O))

Összehasonlítva a Lab-TB-k elemi összetételét a HULIS-okéval, egyértelműen megállapítható, hogy O/C (0,094–0,109) és H/C (0,511–0,584) moláris elemarányaik lényegesen kisebbek, mint a HULIS irodalomban publikált értékei (O/C: 0.455–0.563; H/C: 1.431–1.537) (Krivácsy *et al.*, 2001; Kiss *et al.*, 2002; Salma *et al.*, 2007). Látható az is, hogy más légköri kátránygömbök O/C moláris elemarányai széles intervallumban változnak és néhány esetben jó egyezést mutatnak a HULIS-okra jellemző értékekkel (Tivanski *et al.*, 2007; China *et al.*, 2013). Továbbá az előállításához használt fakátrányok O/C (átlag: 0,182) és H/C (átlag: 1,215) elemarányai is kisebbek voltak, mint a HULIS értékei.

Pósfai és munkatársai (2004) által szavannatüzekből azonosított légköri kátránygömbök és az általam előállított modell részecskék O/C (0,094–0,109), illetve H/C (0,511–0,584) moláris elemarányai közel állnak a koromra jellemző arányok felső határértékeihez (O/C: ~0,12; H/C: ~0,38).

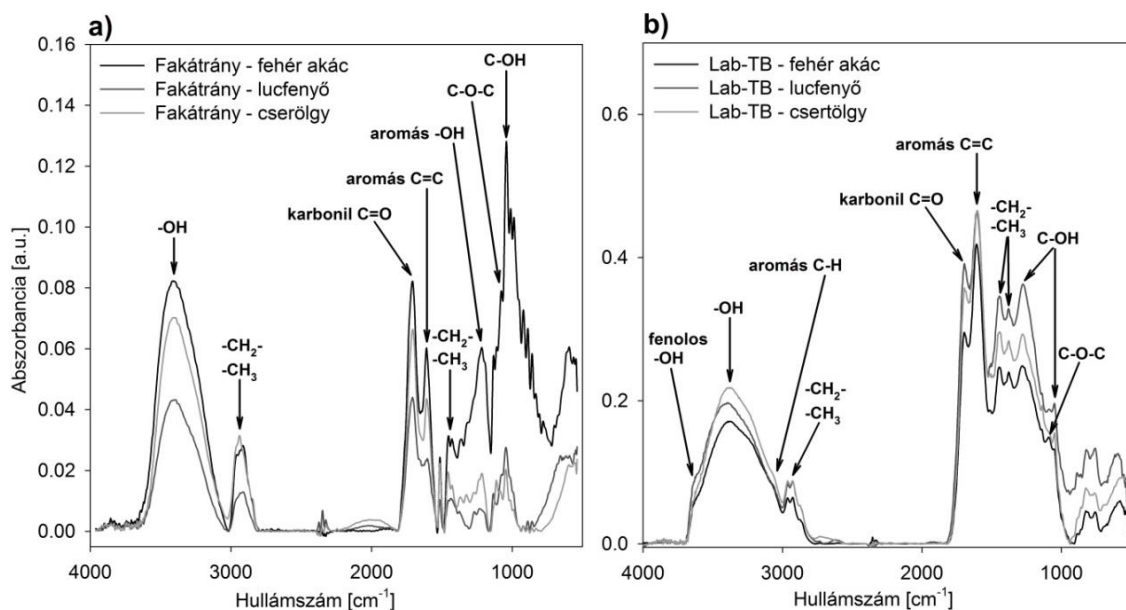
A CHNS/O elemzések alapján a modell légköri kátránygömbök átlagos tömegkonverziós faktora (OM/TC): 1,21(RSD: 0,5%), ami a HULIS- (1,81–1,93; Krivácsy *et al.*, 2001; Kiss *et al.*, 2002; Salma *et al.*, 2007) és a koromminták (1,04–1,15; Akhter *et al.*, 1985; Clague *et al.*, 1999) értékei közé esik.

### 5.3.2. FT-IR spektroszkópiás vizsgálat

A fakátrány- (vizes fázis) és modell légköri kátránygömbminták FT-IR spektrumait széles, átfedő abszorpciós sávok jellemzik (18. ábra, a. és b.).

Jól látható, hogy a három különböző fafajból (akác, lucfenyő, csertölgy) előállított modell részecskék FT-IR spektrumai sokkal jobban hasonlítanak egymáshoz, mint a fakátrányoké. Különösen az IR ún. ujjlenyomat tartományában (1400–500  $\text{cm}^{-1}$ ) figyelhetőek meg jelentős különbségek a fakátrányok spektrumaiban. Az IR spektrumok alapján megállapítható, hogy a különböző biomasszákból (puha- és keményfákból) előállított Lab-TB-minták egymáshoz kémiaiilag nagyon hasonlókká váltak a hőkezelés hatására (Tóth *et al.*, 2018).





18. ábra. Különböző fafajokból előállított kátrány- és modell léggöri kátránygömbminták FT-IR spektrumai.

A fakátrány- és Lab-TB-minták FT-IR spektrumait vizsgálva, 3600 és 3000  $\text{cm}^{-1}$  közötti hullámszám-tartományában látható egy nagyon széles, intenzív elnyelési sáv, amely valószínűleg a fenolos és egyéb hidroxilcsoportok OH-vegyértékrezgéseire köthető. Ezzel a széles elnyelési sávval átfedve,  $\sim 3060 \text{ cm}^{-1}$ -nél válszerűen megjelenik az aromás- $\text{sp}^2\text{-C-H}$  vegyértékrezgéshez rendelhető elnyelési sáv (Coates, 2000; Cain *et al.*, 2010; Santamaría *et al.*, 2006). Ez a fakátrányok spektrumaiban alig, vagy egyáltalán nem látható, míg a Lab-TB-k esetében jól kivehető, azaz a kátránygömbök anyagában tapasztalható megnövekedett aromássági fokot jelzi.

A 18. ábra (a. és b.) spektrumain 3000 és 2780  $\text{cm}^{-1}$  közötti hullámszám-tartományban egy kisebb intenzitású, több csúcs átfedéséből létrejövő abszorpciós sáv látható, ami az alifás metil- és metilén-csoportok szimmetrikus és aszimmetrikus C-H-vegyértékrezgéseinek tulajdonítható (Coates, 2000; Graber and Rudich, 2006; Yang *et al.*, 2007).

Az IR spektrumokon  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ -en, illetve  $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$ -en két intenzív éles elnyelési sáv jelenik meg, melyek a C=O, illetve az aromás gyűrűk C=C vegyértékrezgéseire tartoznak (lehetséges aromás gyűrűn található C=O vegyértékrezgés átfedéssel is) (Coates, 2000; Graber and Rudich, 2006;

Santamaría *et al.*, 2006; Cain *et al.*, 2010). A kétféle (fakátrány-, illetve kátránygömb-) mintatípus spektrumában a két abszorpciós csúcs intenzitásának aránya fordított, vagyis a modell légköri kátránygömbök esetében az aromás C=C vegyértékrezgés intenzitása megnövekedett a C=O vegyértékrezgéséhez képest. Ez a spektrális különbség is a Lab-TB-k keletkezésekor, a hőhatásra bekövetkező nagyobb relatív aromásságot bizonyítja.

Az  $\sim 1450$  és  $\sim 1380$   $\text{cm}^{-1}$  közötti hullámhossz-tartományban található abszorpciós csúcsok az alifás, vagy aromás metil- és metilénecsoportok C–H deformációs rezgéseknek tulajdoníthatók (Craddock *et al.*, 2015; Coates, 2000; Santamaría *et al.*, 2006; Cain *et al.*, 2010).

Az  $1300$ – $1000$   $\text{cm}^{-1}$  tartományban nagy valószínűséggel a jelenlévő aromás, síkban deformációs C–C és C–H rezgésekhez tartozó elnyelési sávok átfednek a C–O vegyérték rezgéséhez tartozóakkal. A fakátrány- és Lab-TB-minták spektrumaiban  $1220$   $\text{cm}^{-1}$ -en megjelenő széles sáv feltehetőleg a fenolos hidroxil csoport C–O(H)-vegyértékrezgéséhez rendelhető (Coates, 2000; Yang *et al.*, 2007). Az  $\sim 1321$ ,  $\sim 1110$ ,  $\sim 1040$ ,  $\sim 920$   $\text{cm}^{-1}$ -es hullámhosszakon megjelenő abszorpciós sávok sorrendben a C–OH csoportok O–H deformációs rezgéséhez, az éteres C–O–C csoportok C–O vegyértékrezgéséhez, a szénhidrátokban jelenlévő C–OH csoportok C–O vegyértékrezgéséhez, illetve a szénhidrátok C–H vegyértékrezgéséhez tartozhatnak (Santamaría *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2007; Cain *et al.*, 2010; Carletti *et al.*, 2010; Anjos *et al.*, 2015).

Összehasonlítva a modell légköri kátránygömbök és a HULIS FT-IR spektrumait, megállapítható, hogy nagyfokú hasonlóságot mutatnak egymással, mivel mindkettőben jelen vannak ugyanazon funkciós csoportokhoz (alifás és aromás C–H, aromás C=C, hidroxil- és ketocsoport) tartozó elnyelési sávok (Krivácsy *et al.*, 2001; Kiss *et al.*, 2002; Duarte *et al.*, 2005; Graber and Rudich, 2006; Kristensen *et al.*, 2015). Viszont a C=O ( $\sim 1700$   $\text{cm}^{-1}$ ) és C=C ( $\sim 1605$   $\text{cm}^{-1}$ ) elnyelési sávok intenzitásaránya fordított. Ez arra utalhat, hogy a Lab-TB-k nagyobb arányban tartalmazhatnak aromás komponenseket, így valószínűleg a HULIS összetétele sokkal jobban hasonlít a fakátrányokéra, mint a modell légköri kátránygömbökére. Egy másik jelentős különbség a Lab-TB-k és a HULIS FT-IR spektrumai között, hogy a HULIS spektruma  $3400$ – $2400$   $\text{cm}^{-1}$ -es intervallumban tartalmaz egy nagyon széles, de lapos elnyelési

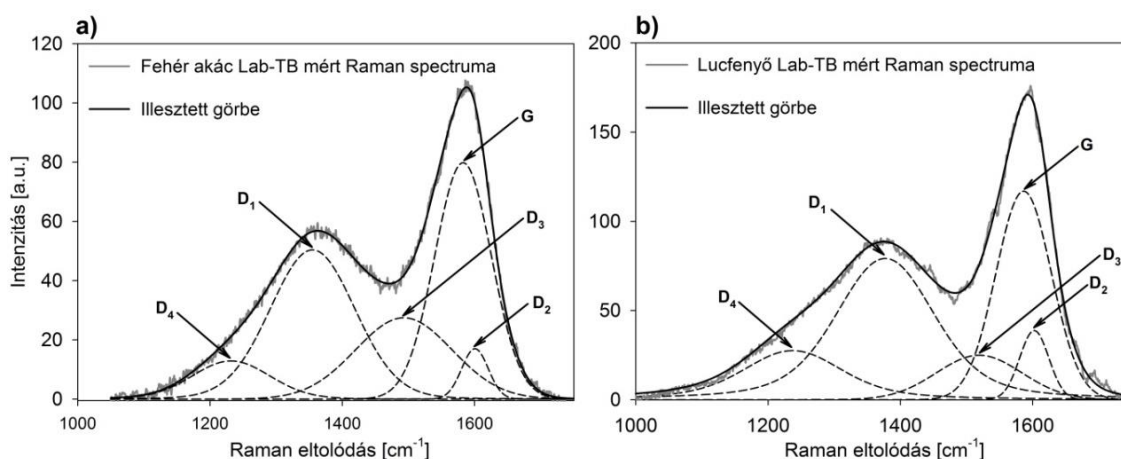
sávot (a karboxilcsoportok O–H vízrezgéséhez tartozó), amely gyakran átfed a C–H vízrezgés sávjaival is. A fakátrány- és a Lab-TB-minták spektrumából hiányzik ez a széles sáv, ezért a kátránygömbmintákban a karboxilcsoport jelenléte nem igazolható.

A modell légköri kátránygömbök FT-IR spektrumai különböznek a korommintákétól is. A Lab-TB-k esetében hiányzik a koromra jellemző, széles,  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ -es hullámhosszon megjelenő etinilcsoport ( $\text{HC}\equiv\text{C}$ -) vegyértékrezgési sávja, míg a koromminták spektrumából az OH-vegyértékrezgések elnyelési sávja hiányzik (Cain *et al.*, 2010; Santamaría *et al.*, 2006; Santamaria *et al.*, 2010).

### 5.3.3. Raman-spektroszkópiás vizsgálat

A modell légköri kátránygömbök molekuláris szerkezetében kialakult rövidtávú rendezettséget Raman-spektroszkópiával vizsgáltam (Tóth *et al.*, 2018). A fakátrányminták (vizes fázis, bepárolt) esetében nem tapasztaltam Raman-aktivitást az  $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  Raman-eltolódási tartományban. Ez a kémiai összetétel, vagy a mintavételi felületeken található komponensek kisebb mennyisége miatt is lehet. Ezzel szemben a Lab-TB-k spektrumaiban két intenzív csúcs (G:  $\sim 1580$  és D:  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) jelenik meg, mely a rendezett grafénes szerkezetek jelenlétét (G-csúcs), illetve azok rendezetlenségét jelzik (D-csúcsok: a szerkezetek széleinek és felületeinek hibáira jellemző). Ezek a csúcsok a különféle koromminták Raman-spektrumaira nagyon jellemzőek. Intenzitásukból és arányaikból ( $I_D/I_G$ ) a grafénes szerkezetek kiterjedésére, illetve azok rendezetlenségének mértékére (rendezett és rendezetlen szerkezeti részek arányaira) lehet következtetni (Sadeczky *et al.*, 2005; Ivleva *et al.*, 2007).

A kettős csúcsot tartalmazó Raman-görbét először Sadeczky és munkatársai (2005) által javasolt módon, ötcsúcsos illesztési eljárással bontottam fel, négy Lorenz- (G,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_4$ ) és egy Gauss-görbe ( $D_3$ ) segítségével. Ennél jobb illeszkedést kaptam (megfelelő ismételtetőséggel) Catelani és munkatársai (2014) által javasolt öt Voigt-görbe alkalmazásával. A modell légköri kátránygömbök Raman-spektrumainak és azok Catelani és munkatársai (2014) szerinti felbontása a 19. ábrán látható ( $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  közötti Raman-elolódási tartományban). A csertőlgyből származó Lab-TB-minta Raman-spektrumára történő csúcsillesztést a nagy zaj-jel arány okozta bizonytalanság miatt nem értékeltem ki.



19. ábra. Ötcsúcsos görbeillesztés a fehér akácból (a) és a lucfenyőből (b) előállított modell léggömbi kátránygömbök elsőrendű Raman-spektrumaira Catelani *et al.* (2014) által széntartalmú anyagokra javasolt módon (gerjesztési hullámhossz:  $\lambda_0 = 532$  nm).

A modell léggömbi kátránygömbök Raman-spektrumaiban a G-csúcs megjelenése arra utal, hogy ezek a részecskék  $sp^2$ -hibridállapotú szénatomokból felépülő aromás szerkezeteket, esetleg rétegeket tartalmaznak. A D-csúcsok a rosszul strukturálódott (aromás rétegek szélei), vagy a teljesen rendezetlen (amorf) széntartalmú szerkezetek jelenlétét jelzik (Sadeczky *et al.*, 2005).

Kristensen és munkatársai (2015) különböző HULIS-minták IR és Raman-spektrumait vizsgálták. Az  $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  Raman-eltolódási tartományban három kisebb intenzitású csúcsot találtak, melyből az  $1630\text{ cm}^{-1}$ -es csúcs az aromás vázrezgéseknek tulajdonítható. Ennek intenzitása némileg nagyobb volt a sztenderdként alkalmazott fulvósavminta esetében, mint a városi és a vidéki aeroszorból kinyert HULIS-mintáknál, ami a fulvósav nagyobb aromasságát jelzi.

Ivleva és munkatársai (2007) sztenderd huminsav (HULIS-hoz hasonló vizsgálati anyagként alkalmazták), különféle eredetű korom-, illetve grafitminták Raman-spektrumait vizsgálták. Ezek spektrumában a G- és a D-csúcsok intenzívebbek voltak (még a huminsavnál is), mint a korábban említett HULIS-minták esetében (Kristensen *et al.*, 2015).

Összehasonlítva az általunk készített Raman-spektrumokat az irodalomban találhatóakkal, a makromolekuláris sztenderd huminsavminta (tisztított,

*Carl Roth GmbH*, Karlsruhe, Németország) spektruma hasonlított leginkább a modell légköri kátránygömbökéhez.

#### 5.3.4. Py-GC-MS vizsgálat

A modell légköri kátránygömbminták Py-GC-MS kromatogramjaiból megközelítőleg 40 komponenst sikerült azonosítanom (2. táblázat) a *NIST 02* típusú spektrumkönyvtárban (*NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library*, USA, 2002) található sztenderd tömegspektrumok alapján (Tóth *et al.*, 2018). A pirolizátumaikból főként aromás szénhidrogéneket (benzol, alkil-, illetve alkenil-szubsztituált benzolok), kisebb molekulatömegű policiklikus aromás szénhidrogéneket (2–3 gyűrűs PAH-ok), oxigéntartalmú aromásokat (fenol, alkil-szubsztituált fenolok), és oxigéntartalmú heterociklusos aromásokat (ftálsav-anhidrid, furán, benzofurán, dibenzofurán és származékaik) azonosítottam. Ez jó egyezést mutat a CHNS/O elemanalízis (aromás jellegre utaló H/C moláris elemarányok), az FT-IR (nagy az aromás C=C/C=O abszorpciós sávok intenzitásaránya) és a Raman-spektroszkópia (az  $sp^2$ -hibridállapotú szénatomokból felépülő, rendezett, aromás szerkezetekre jellemző G-csúcs jelenléte) eredményeivel.

Korábbi kutatások során a fent említett komponensek közül sok vegyületet azonosítottak már aeroszol eredetű huminsavból (városi aeroszolmintából NaOH- és HCl-oldattal izolált) és különböző eredetű (hexán, benzin, gázolaj és fa égetéséből származó) korommintákból ugyanezzel az analitikai technikával (Subbalakshmi *et al.*, 2000; Song and Peng, 2010). A policiklikus aromás szénhidrogének (PAH-ok) számában és azok gyűrűszámában figyeltem meg jelentős különbségeket a huminsav-, a különböző eredetű koromminták, illetve a modell légköri kátránygömbök Py-GC-MS kromatogramjainak összehasonlításakor (5. táblázat). A huminsavból csak néhány, kis molekulatömegű (2-gyűrűs) PAH-ot (pl. naftalin és származékai: metil- és dimetil-naftalin) mutattak ki, ezzel szemben a korommintákból (Song and Peng, 2010) a kisebbek mellett, közepes (2–3 gyűrűs) és nagy molekulatömegű (4–5 gyűrűs) policiklikus aromás szénhidrogéneket is azonosítottak. A Lab-TB-k ilyen tekintetben is átmenetet képeznek a huminsav (HULIS) és a korom között, ugyanis a pirokromatogramjaikban kis molekulatömegű (2-gyűrűs) PAH-ok

mellett, közepeseket (3-gyűrűs) is azonosítottam, de a koromra jellemző nagyobbakat (4–5 gyűrűs) már nem találtam meg. Megfigyeltem azt is, hogy a huminsavra jellemző, metoxicsoporttal szubsztituált aromás komponensek (pl. 2-metoxi-fenol, 2-metoxi-4-metil-fenol) sem a modell légköri kátránygömbökből, sem a korommintákból nem voltak kimutathatóak. Ennek legvalószínűbb magyarázata az, hogy a metoxicsoport már kisebb hőfokon elbomlik metanolra vagy metánra, mint a légköri kátránygömbök és a légköri koromrészecskék képződési hőmérsékletei (Shen *et al.*, 2010).

5. táblázat. A különböző tüzfából előállított modell légköri kátránygömbminták Py-GC-MS kromatogramjai alapján azonosított komponensei, valamint összehasonlításképpen hasonló módon vizsgált hexán-, benzin-, dízel-, fakoromból és aeroszolmintából extrahált huminsav pirolitikus komponensei.

Azonosított komponensek	Vizsgált minták			Referencia minták				
	Fehér akác Lab-TB	Lucfenyő Lab-TB	Csertőlgly Lab-TB	Hexán-korom	Benzin-korom	Dízel-korom	Fa-korom	Huminsav
AROMÁS SZÉNHIIDROGÉNEK								
1- GYŰRŰS AROMÁS SZÉNHIIDROGÉNEK								
Benzol	x	x	x					x
<i>o/m/p</i> -Dimetil-benzol	x	x*	x	x	x	x	x	x
<i>α</i> -Metil-sztirol	x	x	x*					x
Sztirol	x	x*	x*	x	x	x	x	x
Toluol	x	x	x	x	x	x	x	
2-GYŰRŰS AROMÁS SZÉNHIIDROGÉNEK								
Bifenil	x	x	x	x	x	x	x	x
1,6-Dimetil-naftalin	x	x	x					x
2,3-Dimetil-naftalin	x	x	x					x
2,7-Dimetil-naftalin	x	x	x					x
Indén	x	x	x	x	x			
2-Metil-indén	x	x	x					
1-Metil-naftalin	x	x	x	x	x		x	
2-Metil-naftalin	x	x	x	x	x		x	
3-Metil-1H-indén	x	x	x					
Naftalin	x	x	x	x	x	x	x	
3-GYŰRŰS AROMÁS SZÉNHIIDROGÉNEK								
Acenaftilén	x	x	x	x				
Antracén				x	x		x	
Fluorén	x	x	x	x	x		x	
1-Metil-9H-fluorén			x					
4-Metil-9H-fluorén			x					
Fenantrén				x	x	x	x	
4-GYŰRŰS AROMÁS SZÉNHIIDROGÉNEK								
Fluorantén				x	x		x	
Pirén				x	x	x	x	

5-GYŰRŰS AROMÁS SZÉNHYDROGÉNEK								
Benzo[mno]fluorantén				x	x			x
OXIGÉNTARTALMÚ AROMÁSOK								
1-GYŰRŰS OXIGÉNTARTALMÚ AROMÁSOK								
Acetofenon	x	x	x					
Benzaldehid	x	x*	x*					x
2,4-dihidrox-3,6-dimetil-benzaldehid		x	x					
2,3-Dimetil-fenol	x	x	x		x			
2,4-Dimetil-fenol	x	x	x		x			
2,5-Dimetil-fenol	x	x	x		x			
2,6-Dimetil-fenol		x	x		x			
3,4-Dimetil-fenol	x				x			
2,6-Dimetoxi-fenol								x
2-Etil-fenol		x	x					x
2-Metoxi-4-metil-fenol								x
2-Metoxi-fenol								x
2-Metil-fenol	x	x	x		x			x
4-Metil-fenol	x	x	x		x			x
Fenol	x	x	x	x	x	x	x	x
2-GYŰRŰS OXIGÉNTARTALMÚ AROMÁSOK								
2,3-Dihidro-1H-Indén-1-on	x*	x	x*					
Ftálsav-anhidrid	x	x	x					x
OXIGÉNTARTALMÚ HETEROCIKLUSOS AROMÁSOK								
1-GYŰRŰS OXIGÉNTARTALMÚ HETEROCIKLUSOS AROMÁSOK								
3-Furánkarboxaldehid			x					x
5-Metil-2-furaldehid	x*	x	x*					x
2- GYŰRŰS OXIGÉNTARTALMÚ HETEROCIKLUSOS AROMÁSOK								
2-Metil-benzofurán	x	x	x					
7-Metil-benzofurán	x	x	x					
Benzofurán	x	x	x		x	x	x	
3- GYŰRŰS OXIGÉNTARTALMÚ HETEROCIKLUSOS AROMÁSOK								
Dibenzofurán	x	x	x					x

\* Az adott komponens első szűrőn mért koncentrációja megegyezik a hátsó szűrőn (*back-up* filteren) mért koncentrációjával.

### 5.3.5. OC/EC analízis

Azáltal, hogy a légköri kátránygömbök a széntartalmú aeroszol BrC frakciójába tartoznak, azt feltételezhetjük, hogy az EC-tartalmuk kicsi vagy elhanyagolhatóan csekély. Ezzel a vélekedéssel szemben állnak a Raman-spektroszkópiai eredményeim, melyek szerint a Lab-TB-k mutatnak némi szerkezeti hasonlóságot (rövid-távú rendezettség:  $sp^2$ -hibridállapotú szénatomokból felépülő aromás rétegek jelenléte) a légköri koromrészecskék anyagával a spektrumaikban található G- és D-csúcsok alapján.

6. táblázat. A háromféle tűzifából előállított modell légköri kátránygömbminta (vizsgált szűrő hasznos átmérője:  $\varnothing$  13,06 mm) *EUSAAR\_2* protokoll szerint mért szerves szén- (OC), elemi szén- (EC), teljes széntartalma (TC), illetve az elemi szén teljes széntartalomhoz viszonyított (EC/TC) tömegaránya.

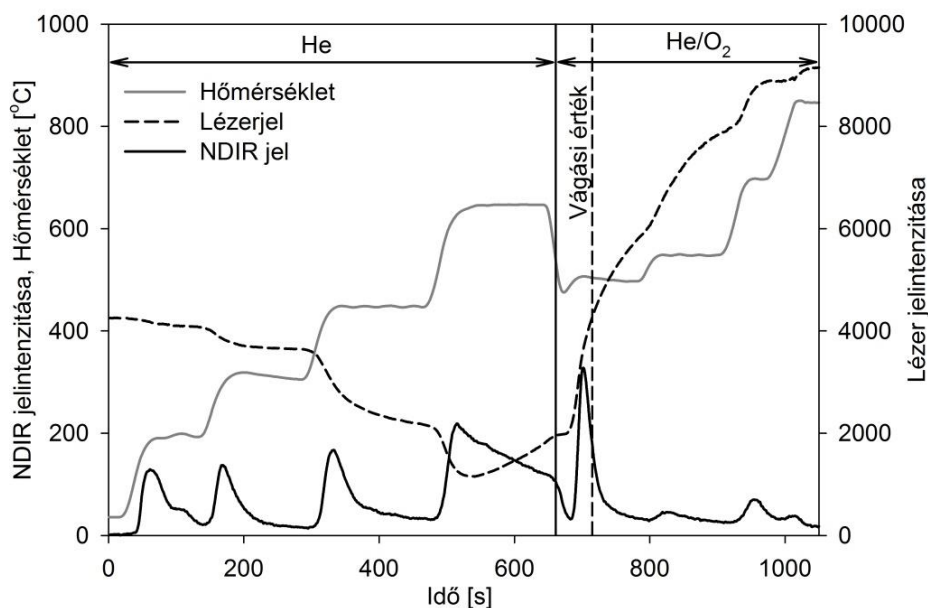
	OC [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	EC [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	TC [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	EC/TC
Lab-TB – fehér akác	9,0	4,2	13,2	0,32
Lab-TB – lucfenyő	14,1	2,9	17,1	0,17
Lab-TB – csertölggy	14,2	2,9	17,1	0,17
Lab-TB-minták átlag:				0,22 (RSD: 39%)

Termikus-optikai-transzmissziós OC/EC analízissel (*EUSAAR\_2* protokoll szerint) meghatároztam a modell légköri kátránygömbök látszólagos EC tartalmát. A háromféle tűzifából (fehér akác, lucfenyő, csertölggy) előállított Lab-TB-minták (n=3 db, fajtánként 1 db minta) OC/EC analízis eredményeit a 6. táblázatban foglaltam össze.

A modell légköri kátránygömbök EC/TC aránya 0,17 és 0,32 között változik (átlagosan: 0,22; RSD: 39%), ami cáfolja azt a vélekedést, hogy minden BrC-tartalmú részecske elemi széntartalma elhanyagolhatóan kicsi (Tóth *et al.*, 2018).

Piazzalunga és munkatársai (2011) ugyanezen protokoll szerint vizsgáltak egy városi háttér aeroszolminta vízoldható frakcióját (amely közel 20% HULIS-t tartalmazott), melynek EC/TC arányát csupán 0,02-nek találták. Míg Han és munkatársai (2007) más módszerrel (*IMPROVE TOR*) vizsgált, különböző SRM korom- és faszénmintákra sorrendben 0,68–0,96, illetve 0,53–0,85 EC/TC arányokat kaptak. Az eredményeket összehasonlítva, jól látszik, hogy a Lab-TB-k EC/TC arányai a HULIS- és a koromminták értékei közé esnek. Ez is azt igazolja, hogy a nagy C/O moláris elemarányal rendelkező légköri kátránygömbök anyaga átmenetet képez a HULIS és a korom között.





20. ábra. A lucfenyőből előállított modell légköri kátránygömbminta *EUSAAR\_2* protokoll szerint mért termikus-optikai-transzmissziós OC/EC analízis termogramja.

Fontos megjegyezni, hogy a Lab-TB-minták OC/EC mérése során az EC-tartalom meghatározásának bizonytalanságát nagyban növeli, hogy az automatikusan kijelölt vágási érték a PC-csúcs intenzitás-maximuma közelébe esik, ezért az EC mennyisége érzékenyen függ a PC-csúcs aktuális értékétől. A példaként bemutatott lucfenyőből előállított Lab-TB-minta termogramján jól látható, hogy a PC-csúcs igen jelentős (20. ábra). Ennek több oka is lehet. A legvalószínűbb, hogy a nagy C/O moláris elemarányval rendelkező Lab-TB-eket nagy arányban – az előállítás során alkalmazott hőkezelés miatt – termikusan ellenálló anyag (*Refractory Carbon*) alkotja, ami PC-ként került meghatározásra. A termogramon az is látszik, hogy az NDIR detektor jele a negyedik OC-csúcs (OC-4) után nem tért vissza a kezdeti értékre, így lehet, hogy az OC-4 frakció egy része is PC-ként került azonosításra. Ezért fennáll annak a lehetősége, hogy az OC-nak egy bizonyos részét EC-ként határozta meg a műszer az alkalmazott protokollal.

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

A frissen képződött légköri kátránygömbök homogén belső szerkezettel rendelkeznek, nem tartalmaznak kondenzációs magot, nem koagulálnak más részecskékkel, valamint aerodinamikai átmérőjük és C/O moláris elemarányuk is elég nagy. Ezek ismeretében azt feltételeztem, hogy a légköri kátránygömbök elsődleges folyamatok során keletkeznek, azaz különböző mértékű hőhatáson (hősokkon) áteső kátránycseppek formájában kerülnek ki az égő biomassza pórusaiból a légkörbe, ahol idővel megszilárdulnak.

A biomassza égése során lezajló alapvető folyamatokat modellező kísérleti rendszert állítottam össze. Elsőként sikerült laboratóriumi körülmények között, tűztől elzártan, gömb alakú, nagy C/O moláris elemarányú (~10) részecskéket előállítanom. TEM-EDS-sel megfigyelhető fontosabb tulajdonságaik megegyeztek Pósfai és munkatársai (2004) által leírt, szavannatüzekből származó légköri kátránygömbökével (morfológia, mérettartomány, homogén összetétel, belső mag hiánya, nagy C/O moláris elemarány, koaguláció hiánya).

Ezek alapján igazoltam a részecskék képződésére vonatkozó feltételezést, mely szerint a légköri kátránygömbök elsődleges folyamatok során keletkeznek. Ezt a képződési mechanizmust alátámasztja az a tény is, hogy a különféle tűzifák pórusainak mérettartománya nagymértékben egybeesik a légköri kátránygömbök méreteloszlásával.

Bizonyítottam az alkalmazott hősokknak a részecskék morfológiájára, összetételére és optikai tulajdonságaira gyakorolt hatását is. Azonban fontos megjegyezni, hogy a környezetben található légköri kátránygömbök összetételét a légkörben lezajló kémiai öregedési folyamatok is módosíthatják, melyeket kísérleteim során nem vizsgáltam.

A kifejlesztett laboratóriumi rendszer további módosításokkal lehetővé tette, hogy nagyobb mennyiségben állítsak elő modell légköri kátránygömböket, megteremtve a lehetőségét a közvetlen módon történő optikai, illetve átfogó kémiai vizsgálatuknak is.

A modell légköri kátránygömbök abszorpciós koefficiensét a látható tartományban ( $\lambda=462\text{--}652\text{ nm}$ ) CLAP segítségével, míg a szélesebb hullámhossz-tartományban ( $\lambda=470\text{--}950\text{ nm}$ ) aethelométerrel mértem.

A meghatározott optikai tulajdonságaik (MAC: 0,8–3,0 m<sup>2</sup>/g, RI: 1,84–0,21i,  $\lambda=550$  nm; AAE: 2,7–3,4,  $\lambda=462$ –652 nm) alapján a légköri kátránygömbök közelebb állnak a koromhoz, mint a gyenge fajlagos abszorpcióval rendelkező légköri humuszszerű anyagokhoz (HULIS), annak ellenére, hogy alapvetően különbözik morfológiájuk és képződési mechanizmusuk.

Eredményeim alapján a troposzférában nagy számban előforduló légköri kátránygömbök relatív nagy fényelnyelési hatékonysággal rendelkeznek a Nap teljes látható spektrumában, így hozzájárulásuk a rövidhullámú sugárzás elnyeléséhez jelentős lehet. Ez különösen igaz azokra a régiókra, ahol tartósan sokáig és nagy területeken alakul ki biomassza égetésből származó légszennyezettség (pl. ABCs).

Az aethalométer két mérési csatornája ( $\lambda=880$  és 950 nm) lehetővé tette a modell légköri kátránygömbök abszorpciós együtthatójának közvetlen mérését a közeli-IR tartományban is. Az AAE értékük 470–950 nm hullámhossz-tartományban 2,7–3,6 között, míg a komplex törésmutatójuk 880 nm-en 1,64–0,09i és 1,83–0,08i között változik. A modell légköri kátránygömbök 880 nm-en mért abszorpciós együtthatói a 470 nm-es értékek 10%-át is meghaladják. Ezek az eredmények jó egyezést mutatnak Alexander és munkatársainak (2008) EELS spektrumok alapján tett megállapításaival, miszerint az ún. BrC-gömbök (más néven: légköri kátránygömbök) hatékonyan nyelik el a közeli-IR tartományba eső elektromágneses sugárzást is. Az eredményeim egyértelműen cáfolják azt a tudományosan elfogadott feltételezést, miszerint 880 nm-en a BrC fényelnyelése elhanyagolható mértékű, így ezen a hullámhosszon kizárólag már csak a BC képes fényabszorpcióra (Bahadur *et al.*, 2012; Kirchstetter and Thatcher, 2012; Lu *et al.*, 2015). A kísérletileg is alátámasztott cáfolat egyik következménye – azáltal, hogy jelenleg az aeroszol fényelnyelését a vörös és a közeli-IR tartományban kizárólag a koromnak tulajdonítják –, hogy a BC szerepét túlbecsülhetik, így a mérési, távérzékelési és modellezési módszerek újraértelmezése szükséges.

A modell légköri kátránygömbök kémiai vizsgálatát olyan műszeres analitikai technikákkal valósítottam meg, melyeket korábban még nem alkalmaztak jellemzésükre.

Elemi összetételüket tekintve a különböző fafajokból (fehér akác, lucfenyő és csertölgy) előállított modell légköri kátránygömbök nagyon hasonlítotak egymásra, valamint a szavannatüzekből származó légköri kátránygömbökre (Pósfai *et al.*, 2004).

A kapott eredményeket van Krevelen-diagramon (H/C vs. O/C moláris elemarányok) ábrázolva hasonlítottam össze a korom, a HULIS és a légköri kátránygömbök irodalomban közölt értékeivel, annak érdekében, hogy a nagy C/O moláris elemarányú (~10) légköri kátránygömbök elhelyezhetőek legyenek kémiai szempontból is a széntartalmú aeroszol kontinuumában. Megállapítottam, hogy amíg az irodalomban publikált korom- és a HULIS-minták O/C moláris elemarányai meglehetősen szűk tartományokra korlátozódnak, addig a légköri kátránygömbök elemarányai igen széles intervallumban változnak. Valószínűleg attól függően, hogy a képződési és a légköri kémiai öregedési folyamataik során milyen körülmények állnak fenn. A szavannatüzekből származó környezeti kátránygömbökre hasonlító modell kátránygömbök O/C és H/C moláris elemarányai sokkal kisebbek, mint a HULIS-mintáké, s közelebb állnak a koromrészecskékre jellemző elemarányok felső határértékeihez.

A háromféle fából származó modell légköri kátránygömbök FT-IR spektrumaik alapján is nagyon hasonlítanak egymásra (a CHNS/O elemzéseket alátámasztva). A Lab-TB-k és a HULIS FT-IR spektrumai között bizonyos hasonlóságok fedezhetőek fel, amelyek az azonos funkciós csoportok jelenlétére utalnak. Azonban a modell kátránygömbök spektrumaiban nem található meg a HULIS esetében megfigyelhető, széles elnyelési sáv ( $3400\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ ), amely a karboxilcsoportban lévő hidroxilra jellemző. Az aromássági fok mértékéről is információt nyújtó  $C=C/C=O$  elnyelési sávok intenzitásaránya a modell légköri kátránygömböknél a fakátrányokhoz és a HULIS-hoz képest is nagyobb, mely igazolja – a H/C moláris elemarányok mellett – a modell légköri kátránygömbök anyagának nagyobb fokú aromásságát. Az FT-IR vizsgálatok szerint a nagy C/O moláris elemarányú (~10) modell légköri kátránygömb részecskék oxigéntartalmának jelentős része keto- és hidroxilcsoportokban van jelen, de ezek mennyisége a hőssok hatására nagyon lecsökken a fakátrányokban tapasztaltakhoz képest.

Amíg a fakátrányok az  $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban nem bizonyultak Raman-aktívnek, addig a modell légköri kátránygömbök Raman-spektrumaiban megjelenő G- (a rendezett  $sp^2$ -hibridállapotú szénstruktúrákra jellemző) és D-sávok (a struktúrákban jelenlévő szerkezeti rendezetlenségre jellemző) a molekulaszervezetben kialakult rövidtávú rendezettségre utalnak. A rendezett, nagyobb kiterjedésű aromás szerkezetek

jelenléte – a koromhoz hasonlóan – magyarázatot ad a nagy C/O moláris elemarányal rendelkező modell légköri kátránygömböknél megfigyelt fényabszorpciós tulajdonságokra (viszonylag nagy MAC értékekre).

Összhangban a CHNS/O elemanalízis, az FT-IR és a Raman-spektroszkópiás eredményekkel, a modell légköri kátránygömbminták Py-GC-MS vizsgálatai során főképp aromás vegyületeket azonosítottam (pl. aromás szénhidrogének, oxigéntartalmú aromás szénhidrogének, PAH-ok és heterociklusos aromások). A modell részecskék pirokromatogramjaiban kis molekulatömegű PAH-ok (2-gyűrűs, a huminsavra, illetve a HULIS-ra jellemző) mellett, közepeseket (3-gyűrűs) is azonosítottam, de a koromra jellemző nagyobbakat (4–5 gyűrűs) már nem találtam meg. Ez azt valószínűsíti, hogy a modell légköri kátránygömbök magasabb hőmérsékleten képződnek, mint a HULIS, de kisebb hőmérsékleten, mint a korom, azaz ilyen tekintetben is a nagy C/O moláris elemarányú légköri kátránygömbök átmenetet képeznek a huminsav (illetve HULIS) és a korom között.

Az *EUSAAR\_2* protokoll alapján végrehajtott OC/EC-elemzések során a modell légköri kátránygömbök széntartalmának átlagosan 22%-át elemi szénként (EC) azonosítottam. Ez az eredmény azt bizonyítja, hogy ezzel az analitikai technikával a szerves széntartalmú BrC nem különböztethető meg egyértelműen az EC-től, és cáfolja azt a tudományosan elfogadott vélekedést is, miszerint minden BrC-tartalmú aeroszol részecske EC-tartalma elhanyagolhatóan kicsi.

A modell részecskék analitikai eredményei és azok összehasonlítása más LAC-komponensek tulajdonságaival, rámutattak arra, hogy a nagy C/O moláris elemarányú légköri kátránygömbök számos kémiai tulajdonságuk alapján átmenetet képeznek a HULIS és a korom között, míg egyes kémiai paramétereik tekintetében viszont közelebb állnak a koromhoz, mint a HULIS-hoz.

Eredményeim alapján a nagy C/O moláris elemarányú, gömb alakú légköri kátránygömbök olyan aeroszol részecskék, melyek széles spektrális tartományban nagy hatékonysággal képesek elnyelni a rövidhullámú sugárzást, ezáltal fontos szerepet tölthetnek be a Föld-légkör sugárzási mérlegében. A széntartalmú aeroszol részecskék optikai tulajdonságai szoros összefüggésben állnak kémiai összetételükkel, így ezek a vizsgálati eredmények közvetett bizonyítékokat szolgáltatnak a légköri kátránygömbök hatékony fényelnyelésére.

## ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A biomassza égése során és a füstben lejátszódó folyamatokat szimulálva egy laboratóriumi kísérleti rendszert állítottam össze, aminek segítségével elsőként sikerült előállítanom égetés nélkül, lángtól teljesen elzártan a légköri kátránygömbökhöz nagyon hasonló, gömb alakú, homogén összetételű, nagy szén/oxigén moláris elemarányal ( $\sim 10$ ) rendelkező részecskéket.

2. A biomassza égése során lejátszódó folyamatokat szimuláló kísérleti rendszerben előállított részecskék és a légköri kátránygömbök morfológiai tulajdonságainak, kémiai összetételének hasonlóságából a légköri kátránygömbök keletkezési mechanizmusára következtettem. Megállapítottam, hogy a légköri kátránygömbök egyik lehetséges keletkezési módja az égés során keletkező pirolízis-folyadék cseppek formájában történő közvetlen légkörbe jutása az égő biomassza pórusaiból.

3. Az abszorpciós és szórási koefficiens közvetlen módszerrel történő mérésével meghatároztam a légköri kátránygömbökkel azonos morfológiájú és összetételű (C/O moláris elemarány:  $\sim 10$ ) modell részecskék optikai paramétereit. Vizsgálataim alapján megállapítottam, hogy a modell légköri kátránygömbök számított tömegabszorpciós koefficiense ( $\lambda=550$  nm hullámhosszon:  $0,8\text{--}3,0$  m<sup>2</sup>/g) közelebb áll a koromra jellemző értékekhez, mint a légköri humuszszerű anyagok (HULIS) értékeihez. Mérésekkel igazoltam, hogy az általam előállított részecskék abszorpciójának hullámhosszfüggése (abszorpciós Ångström-exponens) nagyobb, mint a koromé, de kisebb, mint a HULIS-é. A modell légköri kátránygömbök abszorpciós Ångström-exponensének értéke 467–652 nm hullámhossz-tartományban 2,7–3,4 között változott, míg az átlagos komplex törésmutatójuk 550 nm-en 1,84–0,21i-nek adódott.

4. Aethalométerrel szélesebb hullámhossz-tartományban ( $\lambda=470\text{--}950$  nm), közvetlen módon végzett fényabszorpciós koefficiens mérésével megállapítottam, hogy két fafaj (fehér akác és lucfenyő) kátrányaiból előállított modell légköri kátránygömbök (C/O moláris elemarány:  $\sim 10$ ) abszorpciós koefficiensei még a közeli infravörös tartományban ( $\lambda=800\text{--}950$  nm) sem elhanyagolható mértékűek. A 880 nm-en mért abszorpciós koefficiensek átlagos értéke több, mint 10%-a a 470 nm-en mérteknek, ami azt jelenti, hogy a mérések és az éghajlati kényszer modellezése során ebben

a hullámhossz-tartományban a korom szerepét egyaránt túlbecsülhetik, azáltal, hogy az aeroszol fényelnyelését a vörös és közeli-IR tartományban kizárólag a koromnak tulajdonítják. Így eredményeim a mérési, távérzékelési és modellezési módszerek újraértelmezését teszik szükségessé. A modell léggöri kátránygömbök komplex törésmutatóját 880 nm-en is meghatároztam, ami: 1,64–0,09i és 1,83–0,08i között változott.

**5.** A különböző fafajok (fehér akác, lucfenyő, csertölgy) kátrányaiból előállított modell léggöri kátránygömbök kémiai vizsgálatát olyan analitikai módszerekkel valósítottam meg, amelyeket korábban még soha nem alkalmaztak a léggöri kátránygömbök kémiai jellemzésére. A részecskék O/C és H/C moláris elemarányait CHNS/O elemanalízissel határoztam meg. Az O/C arányok nagyon hasonlóak a léggöri kátránygömbök TEM-EDS-sel korábban meghatározott értékeihez. Megállapítottam, hogy a modell léggöri kátránygömbök elemarányainak értékei közelebb esnek a koromra jellemző értékek felső határához, mint a HULIS-ra jellemző értékekhez. Mind elemösszetételük, mind FT-IR spektrumaik alapján a különböző fafajokból előállított modell léggöri kátránygömbök a hőkezelés során egymáshoz nagyon hasonlóakká váltak. Az FT-IR vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a léggöri kátránygömbök (C/O moláris elemarány: ~10) oxigéntartalmának jelentős része hidroxil- és ketocsoportokban van jelen, de ezek mennyisége a modell léggöri kátránygömbökben nagyon lecsökkent a kiindulási fakátrányokhoz képest. A Raman-spektroszkópiás eredmények alapján megállapítottam, hogy a modell léggöri kátránygömbök – szemben a fakátrányokkal – Raman-aktívak az 1100–1800  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám tartományban, illetve a spektrumaikon a D-csúcsok mellett megjelenő G-csúcs a részecskék anyagában kialakult rövidtávú szerkezeti rendezettséget jelzi. A Py-GC-MS vizsgálatok alapján megállapítható – összhangban a CHNS/O elemanalízis, FT-IR és Raman-spektroszkópiás eredményekkel –, hogy a modell léggöri kátránygömbök pirolízis-termékei javarészt aromás és oxigéntartalmú aromás szénhidrogén komponenseket tartalmaznak. Alapvető összetételbeli különbséget találtam a modell léggöri kátránygömb-, a huminsav- és a koromminták pirolizátumai között a PAH-ok számában és azok gyűrűszámában. Végezetül megállapítottam, hogy az OC/EC elemzések alapján a modell léggöri kátránygömbök teljes széntartalmának akár ötöde is elemi szénként (EC) azonosítható.

## THESES

1. I have constructed a laboratory experimental system that simulates the processes taking place during biomass burning. By using this experimental setup I have succeeded for the first time to produce particles without burning and totally separated from flame that are very similar in their properties (spherical shape, homogenous inner structure, high carbon/oxygen molar ratio ( $\sim 10$ )) to atmospheric tar balls.

2. Based on the morphological and chemical similarity between atmospheric tar balls and the particles generated in the laboratory experimental system under conditions simulating the processes occurring during biomass burning, I have inferred a possible formation mechanism of the atmospheric tar ball particles. I have established that one of the possible pathways of formation of atmospheric tar balls is the direct release of pyrolytic liquid in the form of droplets from the pores of the burning biomass during combustion.

3. I have determined the optical parameters of laboratory-generated tar ball particles with the same morphology and composition (C/O molar ratio:  $\sim 10$ ) as atmospheric tar balls by measuring the absorption and scattering coefficients directly. Based on my investigations the values of calculated mass absorption coefficient ( $0.8\text{--}3.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  at 550 nm) of laboratory-generated atmospheric tar balls are closer to those of soot, than those of humic-like substances (HULIS). I have proved by direct measurements that the wavelength dependence of absorption (absorption Ångström exponent) of laboratory-generated tar ball particles is higher than that of soot, but smaller than that of HULIS. The value of absorption Ångström exponent for laboratory-generated tar ball particles ranges between 2.7 and 3.4 in the wavelength range of 467–652 nm, while the average complex refractive index was found to be  $1.84\text{--}0.21i$  at 550 nm.

4. Based on the direct measurement of absorption coefficients in a wide wavelength range ( $\lambda=470\text{--}950 \text{ nm}$ ) by an aethalometer I have found that the absorption coefficients of laboratory-generated tar ball particles produced from tar of two wood species (Norway spruce, black locust) are not negligible even in the near infrared range ( $\lambda=800\text{--}950 \text{ nm}$ ). The average value of the absorption coefficient at 880 nm is higher than 10% of that at 470 nm, which means that the role of soot can be overestimated in



this wavelength range in ambient atmospheric measurements and modelling of climate forcing by attributing the light absorption of the aerosol exclusively to soot in the red and near-IR range. Thus, my results necessitate a reinterpretation of measurement, remote sensing and modelling methods. I have determined the complex refractive index of the laboratory-generated tar balls at 880 nm as well, which ranges between  $1.64-0.09i$  and  $1.83-0.08i$ .

**5.** I have investigated the chemical properties of tar balls generated from various tar of wood species (black locust, Norway spruce, Turkey oak) with analytical techniques which had never been used before for the chemical characterisation of atmospheric tar balls. The O/C and H/C molar ratios of these particles were determined by CHNS/O elemental analysis. The O/C ratios are very similar to the values of atmospheric tar balls determined previously by TEM-EDS. I have found that the values of molar ratios of laboratory-generated tar balls are closer to the upper limits of those of soot particles than to those of HULIS. In terms of both their elemental composition and their FT-IR spectra, the laboratory-generated tar balls produced from different wood species became very similar to each other as a consequence of heat treatment. On the basis of FT-IR analyses I found that major fraction of the oxygen content of the tar balls (C/O:  $\sim 10$ ) was present in hydroxyl and keto functional groups, but their amounts were significantly reduced in the laboratory-generated tar balls compared to those of wood tars, the starting materials of tar balls. From the results of Raman spectroscopic investigation I concluded that the laboratory-generated tar balls were Raman active in the frequency range of  $1100-1800\text{ cm}^{-1}$  – in contrast to various wood tars –, and the appearing G peak beside the D peaks in their spectra indicated short-range structural order of the material of tar balls. Based on Py-GC-MS studies the pyrolysates of the laboratory-generated tar balls contain mostly aromatic and oxygenated aromatic hydrocarbon components in accordance with the results of CHNS/O elemental analysis, FT-IR and Raman spectroscopic investigations. Fundamental difference in the composition of the pyrolysates of laboratory-generated tar balls, humic acid and soot samples was found in the abundance of PAHs and the number of their aromatic rings. Finally, on the basis of OC/EC analysis I found that up to one-fifth of the total carbon content could be identified as elemental carbon (EC).

## IRODALOMJEGYZÉK

- Abel, S. J., Haywood, J. M., Highwood, E. J., Li, J., and Buseck, P. R.: Evolution of aerosol properties from biomass burning measured during SAFARI 2000, *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1783, <https://doi.org/10.1029/2003GL017342>, 2003.
- Adachi, K. and Buseck, P. R.: Atmospheric tar balls from biomass burning in Mexico, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **116**, <https://doi.org/10.1029/2010jd015102>, 2011.
- Adachi, K., Sedlacek, A. J. III., Kleinman, L., Chand, D., Hubbe J. M., and Buseck, P. R.: Volume changes upon heating of aerosol particles from biomass burning using transmission electron microscopy, *Aerosol Sci. Tech.*, **52**, 45–56 <https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1373181>, 2017.
- Akhter, M. S., Chughtai, A. R., and Smith, D. M.: The structure of hexane soot I: spectroscopic studies, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 143–153, 1985.
- Alexander, D. T. L., Crozier, P. A., and Anderson, J. R.: Brown carbon spheres in East Asian outflow and their optical properties, *Science*, **321**, 833–836, <https://doi.org/10.1126/science.1155296>, 2008.
- Alves, C. A.: Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview, *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, **80**, 21–82, <https://doi.org/10.1590/s0001-37652008000100003>, 2008.
- Anderson, T. L., Covert, D. S., Marshall, S. F., Laucks, M. L., Charlson, R. J., Waggoner, A. P., Ogren, J. A., Caldow, R., Holm, R., Quant, F., Sem, G., Wiedensohler, A., Ahlquist, N. A., and Bates, T. S.: Performance characteristics of a high-sensitivity, three-wavelength, total scatter/backscatter nephelometer, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **13**, 967–986, 1996.
- Anderson, T. L. and Ogren, J. A.: Determining aerosol radiative properties using the TSI 3563 integrating nephelometer, *Aerosol Sci. Tech.*, **29**, 57–69, 1998.
- Andreae, M. O. and Merlet, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biochemical Cycles*, **15**, 4, 955–966, <https://doi.org/10.1029/2000GB001382>, 2001.

- Andreae, M. O. and Gelencsér, A.: Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3131–3148, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3131-2006>, 2006.
- Anjos, O., Campos, M. G., Ruiz, P. C., Antunes, P.: Application of FTIR-ATR spectroscopy to the quantification of sugar in honey, *Food Chem.*, **169**, 218–223, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.138>, 2015.
- Arola, A., Schuster, G., Myhre, G., Kazadzis, S., Dey, S., and Tripathi, S. N.: Inferring absorbing organic carbon content from AERONET data, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 215–225, <https://doi.org/10.5194/acp-11-215-2011>, 2011.
- Baduel, C., Voisin, D., Jaffrezo, J. L.: Comparison of analytical methods for humic like substances (HULIS) measurements in atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5949–5962, <https://doi.org/10.5194/acp-9-5949-2009>, 2009.
- Bahadur, R., Praveen, P. S., Xu, Y., and Ramanathan, V.: Solar absorption by elemental and brown carbon determined from spectral observations, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 17366–17371, <https://doi.org/10.1073/pnas.1205910109>, 2012.
- Barsanti, K. C. and Pankow, J. F.: Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions – Part 3: Carboxylic and dicarboxylic acids, *Atmos. Environ.*, **40**, 6676–6686, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.013>, 2006.
- Beres, N. D. and Moosmüller, H.: Apparatus for dry deposition of aerosols on snow, *Atmos. Meas. Tech.*, **11**, 6803–6813, <https://doi.org/10.5194/amt-11-6803-2018>, 2018.
- Bhandari, J., China, S., Girotto, G., Scarnato, B. V., Gorkowski, K., Aiken, A. C., Dubey, K. M., Mazzoleni, C.: Optical properties and radiative forcing of fractal-like tar ball aggregates from biomass burning, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, **230**, 65–74, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2019.01.032>, 2019.
- Bond, T. C., Anderson, T. L., and Campbell, D.: Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols, *Aerosol Sci. Tech.*, **30**, 582–600, 1999.

- Bond, T. C.: Spectral dependence of visible light absorption by carbonaceous particles emitted from coal combustion, *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 4075–4078, 2001.
- Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J. H., and Klimont, Z.: A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *J. Geophys. Res.*, **109**, D14203, <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>, 2004.
- Bond, T. C. and Bergstrom, R. W.: Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review, *Aerosol Sci. Tech.*, **40**, 27–67, <https://doi.org/10.1080/02786820500421521>, 2006.
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., and Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geophys. Res.*, **118**, 5380–5552, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>, 2013.
- Bozó, L., Mészáros, E., Molnár, Á.: *Levegőkörnyezet, Modellezés és megfigyelés*, Akadémiai Kiadó, Budapest, ISBN: 963-05-83100, 2006.
- Bureau of Meteorology, *Special Climate Statement 71 – severe fire weather southeast Queensland and northeast New South Wales in September 2019*, <http://www.bom.gov.au/climate/current/statements/scs71.pdf>, 2019.
- Bureau of Meteorology, *Special Climate Statement 72 – dangerous bushfire weather in spring 2019*, <http://www.bom.gov.au/climate/current/statements/scs72.pdf>, 2019.
- Buseck, P. R., Huang, B. J., and Keller, L. P.: Electron-microscope investigation of the structures of annealed carbons, *Energy and Fuels*, **1**, 105–110, 1987.
- Buseck, P. R., Adachi, K., Gelencsér, A., Tompa, É., and Pósfai, M.: Ns-soot: a material-based term for strongly light-absorbing carbonaceous particles, *Aerosol Sci. Tech.*, **48**, 777–788. <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.919374>, 2014.

- Cain, J. P., Gassman, P. L., Wang, H., and Laskin, A.: Micro-FTIR study of soot chemical composition - evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 5206–5218, <https://doi.org/10.1039/b924344e>, 2010.
- Cappa, C. D., Lack, D. A., Burkholder, J. B., and Ravishankara, A. R.: Bias in filter-based aerosol light absorption measurements due to organic aerosol loading: evidence from laboratory measurements, *Aerosol Sci. Tech.*, **42**, 1022–1032, <https://doi.org/10.1080/02786820802389285>, 2008.
- Carletti, C., Roldán, M. L., Francioso, O., Nardi, S., Sanchez-Cortes, S.: Structural characterization of humic-like substances with conventional and surface-enhanced spectroscopic techniques, *J. Mol. Struct.*, **982**, 169–175, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.08.028>, 2010.
- Catelani, T., Pratesi, G., and Zoppi, M.: Raman characterization of ambient airborne soot and associated mineral phases, *Aerosol Sci. Tech.*, **48**, 13–21, <https://doi.org/10.1080/02786826.2013.847270>, 2014.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud J.-P.: Toward a standardised thermal–optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, **3**, 79–89, <https://doi.org/10.5194/amt-3-79-2010>, 2010.
- Cereceda-Balic, F., Vidal, V., Moosmüller, H., and Lapuerta, M.: Reduction of snow albedo from vehicle emissions at Portillo, Chile, *Cold Reg. Sci. Technol.*, **146**, 43–52, <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2017.11.008>, 2018.
- Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Garro, M. A., Arnott, W. P., Walker, J., Susott, R. A., Babbitt, R. E., Wold, C. E., Lincoln, E. N., and Hao W. M.: Emissions from the laboratory combustion of wildland fuels: particle morphology and size, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **111**, <https://doi.org/10.1029/2005JD006659>, 2006.
- Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Chen, L.-W. A., Lewis, K., Arnott, W. P., Mazzoleni, C., Dubey, M. K., Wold, C. E., Hao, W. M., and Kreidenweis, S. M.: Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 6363–6370, <https://doi.org/10.5194/acp-10-6363-2010>, 2010.

- Chakrabarty, R. K., Gyawali, M., Yatavelli, R. L. N., Pandey, A., Watts, A. C., Knue, J., Chen, L.-W. A., Pattison, R. R., Tsibart, A., Samburova, V., and Moosmüller, H.: Brown carbon aerosols from burning of boreal peatlands: microphysical properties, emission factors, and implications for direct radiative forcing, *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, 3033–3040, <https://doi.org/10.5194/acp-16-3033-2016>, 2016.
- Chan, M. N., Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Schilling, K., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Edney, E. O., Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Edgerton, E. S., Tanner, R. L., Shaw, S. L., Zheng, M., Knipping, E. M., Seinfeld, J. H.: Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from beta-caryophyllene, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 1735–1751, <https://doi.org/10.5194/acp-11-1735-2011>, 2011.
- Chang, J. L., Thompson, J. E.: Characterization of colored products formed during irradiation of aqueous solutions containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and phenolic compounds, *Atmos. Environ.*, **44**, 541–551, 2010.
- Chen, J., Li, C., Ristovski, Z., Milic, A., Gu, Y., Islam, M. S., Wang, S., Hao, J., Zhang, H., He, C., Guo, H., Fu, H., Miljevic, B., Morawska, L., Thai, P., Lam, Y. F., Pereira, G., Ding, A., Huang, X., Dumka, U. C.: A review of biomass burning: emissions and impacts on air quality, health and climate in China, *Sci. Total Environ.*, **579**, 1000–1034, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.025>, 2017.
- Chen, L.-W., A., Moosmüller, H., Arnott, W., P., Chow, J., C., and Watson J., G.: Particle emissions from laboratory combustion of wildland fuels: In situ optical and mass measurements, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L04803, <https://doi.org/10.1029/2005GL024838>, 2006.
- China, S., Mazzoleni, C., Gorkowski, K., Aiken, A. C., and Dubey, M. K.: Morphology and mixing state of individual freshly emitted wildfire carbonaceous particles, *Nat. Commun.*, **4**, 2122, <https://doi.org/10.1038/ncomms3122>, 2013.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier C. A., Purcell R. G.: The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies, *Atmos. Environ.*, **27**, 1185–1201, [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90245-T](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90245-T), 1993.

- Chow, J. C., Watson, J. G., Doraiswamy, P., Chen, L.-W. A., Sodeman, D. A., Lowenthal, D. H., Park, K., Arnott, W. P., and Motallebi, N.: Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California, *Atmos. Res.*, **93**, 874–887, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.04.010>, 2009.
- Chughtai, A. R., Kim, J. M., and Smith, D. M.: The effect of air/fuel ratio on properties and reactivity of combustion soots, *J. Atmos. Chem.*, **43**, 21–43, <https://doi.org/10.1023/A:1016131112199>, 2002.
- Chung, C. E., Ramanathan, V., and Decremer, D.: Observationally constrained estimates of carbonaceous aerosol radiative forcing, *P. Natl. Acad. Sci. USA.*, **109**, 11624–11629, <https://doi.org/10.1073/pnas.1203707109>, 2012.
- Clague, A. D. H., Donnet, J., Wang, T. K., and Peng, J. C. M.: A comparison of diesel engine soot with carbon black, *Carbon*, **37**, 1553–1565, 1999.
- Clarke, A. D., Shinozuka, Y., Kapustin, V. N., Howell, S., Huebert, B., Doherty, S., Anderson, T. Covert, D., Anderson, J., Hua, X., Moore II, K. G., McNaughton, C., Carmichael, G., and Weber, R.: Size distributions and mixtures of dust and black carbon aerosol in Asian outflow: Physiochemistry and optical properties, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **109**, D15S09, <https://doi.org/10.1029/2003JD004378>, 2004.
- Coates, J.: Interpretation of infrared spectra, a practical approach, Encyclopedia of analytical chemistry, edited by: Meyers, R. A., *John Wiley and Sons Ltd.*, Chichester, 2000.
- Cofer, W. R., Levine, J. S., Sebacher, D. I., Winstead, E. L., Rikken, P. J., Brass, J. A., and Ambrosia, V. G.: Particulate emissions from a mid-latitude prescribed chaparral fire, *J. Geophys. Res.*, **93**, 5207–5212, 1988.
- Colbeck, I., Appleby, L., Hardman, E. J., and Harrison, R. M.: The optical properties and morphology of cloud-processed carbonaceous smoke, *J. Aerosol Sci.*, **21**, 527–538, 1990.

- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J. S., Jennings, S. G., Moerman, M., Petzold, A., Schmid, O., and Baltensperger, U.: Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms, *Atmos. Meas. Tech.*, **3**, 457–474, <https://doi.org/10.5194/amt-3-457-2010>, 2010.
- Collura, S., Chaoui, N., Azambre, B., Fingueneisel, G., Heintz, O., Krzton, A., Koch, A., and Weber, J. V.: Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot, *Carbon*, **43**, 605–613, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.026>, 2005.
- Cong, Z., Kang, S., Dong, S., Zhang, Y.: Individual particle analysis of atmospheric aerosols at Nam Co, Tibetan plateau, *Aerosol Air Qual. Res.*, **9**, 323–331, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2008.12.0064>, 2009.
- Cong, Z., Kang, S., Dong, S., Liu, X., Qin, D.: Elemental and individual particle analysis of atmospheric aerosols from high Himalayas, *Environ. Monit. Assess.*, **160**, 323–335, <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0698-3>, 2010.
- Craddock, P. R., Doan, T. V. L., Bake, K., Polyakov, M., Charsky, A. M., and Pomerantz A. E.: Evolution of kerogen and bitumen during thermal maturation via semi-open pyrolysis investigated by infrared spectroscopy, *Energy Fuels*, **29**, 2197–2210 <https://doi.org/10.1021/ef5027532>, 2015.
- Crutzen P. J. and Andreae M. O.: Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, **250**, 1669–1678, <https://doi.org/10.1126/science.250.4988.1669>, 1990.
- Da Rocha, G. O., Allen, A. G., Cardoso, A. A.: Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in southeastern Brazil, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5293–5301, <https://doi.org/10.1021/es048007u>, 2005.
- Decesari, S., Facchini, M. C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Putaud, J. P.: Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy, *Atmos. Environ.*, **35**, 3691–3699, 2001.



- Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M.O., Tagliavini, E., Moretti, F., Artaxo, P., Characterization of the organic composition of aerosols from Rondonia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 375–402, <https://doi.org/10.5194/acp-6-375-2006>, 2006.
- Denkenberger, K. A., Moffet, R. C., Holecek, J. C., Rebotier, T. P., Prather, K. A.: Realtime, single-particle measurements of oligomers in aged ambient aerosol particles, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5439–5446, <https://doi.org/10.1021/es0703291>, 2007.
- Dinar, E., Mentel, T. F., Rudich, Y., The density of humic acids and humic like substances (HULIS) from fresh and aged wood burning and pollution aerosol particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 5213–5224, <https://doi.org/10.5194/acp-6-5213-2006>, 2006.
- Duarte, R. M. B. O., Pio, C. A., Duarte A., C.: Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions, *Anal. Chim. Acta*, **530**, 7–14, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.08.049>, 2005.
- Einfeld, W., Ward, D. E., and Hardy, C. C.: Effects of fire behavior on prescribed fire smoke characteristics: A case study, in: Global biomass burning: atmospheric, climatic, and biospheric implications, edited by: Levine, J. S., *MIT Press*, Cambridge, MA, 412–3419, 1991.
- Emmenegger, C., Reinhardt, A., Hueglin, C., Zenobi, R., Kalberer, M., Evaporative light scattering: a novel detection method for the quantitative analysis of humic-like substances in aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2473–2478, <https://doi.org/10.1021/es061095t>, 2007.
- Engling, G. and Gelencsér, A: Atmospheric brown clouds: from local air pollution to climate change, *Elements*, **6**, 223–228, <https://doi.org/10.2113/gselements.6.4.223>, 2010.

- Ervens, B., Turpin, B. J., Weber, R. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 11069–11102, <https://doi.org/10.5194/acp-11-11069-2011>, 2011.
- Feczko, T., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Gelencsér, A., Pio, C., Preunkert, S., Legrand, M.: Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **112**, <https://doi.org/10.1029/2006jd008331>, 2007.
- Feng, Y., Ramanathan, V., and Kotamarthi, V. R.: Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation?, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 8607–8621, <https://doi.org/10.5194/acp-13-8607-2013>, 2013.
- Ferry, D., Suzanne, J., Nitsche, S., Popovitcheva, O. B., and Shonija, N. K.: Water adsorption and dynamics on kerosene soot under atmospheric conditions, *J. Geophys. Res.*, **107**, 4734, <https://doi.org/10.1029/2002JD002459>, 2002.
- Francioso, O., Sanchez-Cortes, S., Bonora, S., Roldán, M. L., Certini, G.: Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt *Pinus pinea* forest by FT-IR, Raman and surface-enhanced Raman spectroscopies, *J. Mol. Struct.*, **994**, 155–162, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.03.011>, 2011.
- Fu, H., Zhang, M., Li, W., Chen, J., Wang, L., Quan, X., and Wang, W.: Morphology, composition and mixing state of individual carbonaceous aerosol in urban Shanghai, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 693–707, [doi:10.5194/acp-12-693-2012](https://doi.org/10.5194/acp-12-693-2012), 2012.
- Gao, S., Surratt, J. D., Knipping, E. M., Edgerton, E. S., Shahgholi, M., Seinfeld, J. H.: Characterization of polar organic components in fine aerosols in the southeastern United States: identity, origin, and evolution. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **111**, <https://doi.org/10.1029/2005JD006601>, 2006.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Krivacsy, Z., Kiss, G., Molnar, A., and Meszaros, E.: On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **107**, D12, 4137, <https://doi.org/10.1029/2001JD001299>, 2002.

- Gelencsér, A., Hoffer, A., Kiss, G., Tombacz, E., Kurdi, R., Bencze, L.: In-situ formation of light-absorbing organic matter in cloud water, *J. Atmos. Chem.*, **45**, 25–33, <https://doi.org/10.1023/A:1024060428172>, 2003.
- Gelencsér, A.: Carbonaceous aerosol, *Springer Netherlands*, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, 352 p., ISBN: 978-1-4020-2886-1, <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2887-8>, 2004.
- Giroto, G., China, S., Bhandari, J., Gorkowski, K., Scarnato, B. V., Capek, T., Marinoni, A., Veghte, D. P., Kulkarni, G., Aiken, A. C., Dubey, M., Mazzoleni, C.: Fractal-like tar ball aggregates from wildfire smoke, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2018**, 5, 360–365, <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00229>, 2018.
- Graber E. R. and Rudich Y.: Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 729–753, <https://doi.org/10.5194/acp-6-729-2006>, 2006.
- Grieco, W. J., Howard, J. B., Rainey, L. C., and Vander Sande, J. B.: Fullerenic carbon in combustion-generated soot, *Carbon*, **38**, 597–614, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00149-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00149-9), 2000.
- Guyon, P., Boucher, O., Graham, B., Beck, J., Mayol-Bracero, O. L., Roberts, G. C., Maenhaut, W., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Refractive index of aerosol particles over the Amazon tropical forest during LBA-EUSTACH 1999, *J. Aerosol. Sci.*, **34**, 883–907, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00052-1](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00052-1), 2003.
- Han, Y., Cao, J., Chow, J. C., Watson, J. G., An, Z., Jin, Z., Fung, K., and Liu, S.: Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC, *Chemosphere*, **69**, 569–574, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.024>, 2007.
- Hand, J. L., Malm, W. C., Laskin, A., Day, D., Lee, T., Wang, C., Carrico, C., Carrillo, J., Cowin, J. P., Collet, Jr., J., and Iedema, M. J.: Optical, physical and chemical properties of tar balls observed during the Yosemite Aerosol Characterisation Study, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **110**, D21210, <https://doi.org/10.1029/2004JD005728>, 2005.

- Hansen, J. and Nazarenko L.: Soot climate forcing via snow and ice albedos, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 2, 423–428, <https://doi.org/10.1073/pnas2237157100>, 2004.
- Havers, N., Burba, P., Lambert, J., Klockow, D.: Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, *J. Atmos. Chem.*, **29**, 45–54, <https://doi.org/10.1023/A:1005875225800>, 1998.
- Herckes, P., Valsaraj, K. T., and Collett, J. L.: A review of observations of organic matter in fogs and clouds: Origin, processing and fate, *Atmos. Res.*, **132–133**, 434–449. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.06.005>, 2013.
- Hoffer, A., Kiss, G., Blazso, M., Gelencser, A.: Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) formed from a lignin-type precursor in model cloud water, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, <https://doi.org/10.1029/2003GL018962>, 2004.
- Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G. P., Artaxo, P., and Andreae, M. O.: Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3563–3570, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3563-2006>, 2006.
- Hoffer, A., Tóth, A., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., and Gelencsér, A.: Light absorption properties of laboratory-generated tar ball particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, 239–246, <https://doi.org/10.5194/acp-16-239-2016>, 2016.
- Hoffer, A., Tóth, Á., Pósfai, M., Chung, C. E., and Gelencsér, A.: Brown carbon absorption in the red and near-infrared spectral region, *Atmos. Meas. Tech.*, **10**, 2353–2359, <https://doi.org/10.5194/amt-10-2353-2017>, 2017.
- Holmes, B. J., Petrucci, G. A.: Water-soluble oligomer formation from acidcatalyzed reactions of levoglucosan in proxies of atmospheric aqueous aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4983–4989, <https://doi.org/10.1021/es060646c>, 2006.
- Horvath, H.: Atmospheric light absorption – A review, *Atmos. Environ.*, **27A**, 3, 293–317, 1993.
- Iinuma, Y., Mueller, C., Boege, O., Gnauk, T., Herrmann, H., The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions, *Atmos. Environ.*, **41**, 5571–5583, 2007.

- IPCC 1990: Climate Change 1990, The Intergovernmental Panel on Climate Change Scientific Assessment, Eds.: Houghton, J. T., Jenkins, G. J., Ephreums, J. J., *Cambridge University Press*, Cambridge, UK, 1990.
- IPCC, 2013: Climate Change 2013: The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley P. M., *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp., 2013.
- Ivleva, N. P., McKeon, U., Niessner, R., and Pöschl, U.: Raman microspectroscopic analysis of size-resolved atmospheric aerosol particle samples collected with an ELPI: soot, humic-like substances, and inorganic compounds, *Aerosol Sci. Tech.*, **41**, 655–671, <https://doi.org/10.1080/02786820701376391>, 2007.
- Jacobson M. Z.: Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, **409**, 695–697, <https://doi.org/10.1038/35055518>, 2001.
- Jacobson, M. Z.: Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **107**, 4410, <https://doi.org/10.1029/2001JD001376>, 2002.
- Jacobson, M. Z.: Effects of biomass burning on climate, accounting for heat and moisture fluxes, black and brown carbon, and cloud absorption effects, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **119**, 8980–9002, <https://doi.org/10.1002/2014jd021861>, 2014.
- Jammoul, A., Gligorovski, S., George, C., D'Anna, B.: Photosensitized heterogeneous chemistry of ozone on organic films, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1268–1276, <https://doi.org/10.1021/jp074348t>, 2008.

- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, **326**, 1525–1529, <https://doi.org/10.1126/science.1180353>, 2009.
- Kirchstetter, T. W., Novakov, T., and Hobbs, P. V.: Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *J. Geophys. Res.*, **109**, D21208, <https://doi.org/doi:10.1029/2004JD004999>, 2004.
- Kirchstetter, T. W. and Thatcher, T. L.: Contribution of organic carbon to wood smoke particulate matter absorption of solar radiation, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 6067–6072, <https://doi.org/10.5194/acp-12-6067-2012>, 2012.
- Kiss, Gy., Varga, B., Galambos, I., and Ganszky I.: Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **107**, 8339, <https://doi.org/10.1029/2001JD000603>, 2002.
- Konovalov, I. B., Beekmann, M., D’Anna, B., George, C., Significant light induced ozone loss on biomass burning aerosol: evidence from chemistry-transport modeling based on new laboratory studies, *Geophys. Res. Lett.*, **39**, <https://doi.org/10.1029/2012GL052432>, 2012.
- Kristensen, T. B., Du, L., Nguyen, Q. T., Nøjgaard, J. K., Koch, C. B., Nielsen, O. F., Hallar, A. G., Lowenthal, D. H., Nekat, B., van Pinxteren, D., Herrmann, H., Glasius, M., Kjaergaard, H. G., and Bilde, M.: Chemical properties of HULIS from three different environments, *J. Atmos. Chem.*, **72**, 65–80, <https://doi.org/10.1007/s10874-015-9302-8>, 2015.

- Krivácsy, Z., Gelencsér, A., Kiss, G., Mészáros, E., Molnár, A., Hoffer, A., Mészáros, T., Sárvári, Z., Temesi, D., Varga, B., Baltensperger, U., Nyeki, S., and Weingartner, E.: Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch, *J. Atmos. Chem.*, **39**, 235–259, 2001.
- Krivácsy, Z., Kiss, G., Ceburnis, D., Jennings, G., Maenhaut, W., Salma, I., Shooter, D.: Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments, *Atmos. Res.*, **87**, 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.04.005>, 2008.
- Lack, D. A., Cappa, C. D., Covert, D. S., Baynard, T., Massoli, P., Sierau, B., Bates, T. S., Quinn, P. K., Lovejoy, E. R., and Ravishankara, A. R.: Bias in filter-based aerosol light absorption measurements due to organic aerosol loading: evidence from ambient measurements, *Aerosol Sci. Tech.*, **42**, 1033–1041, <https://doi.org/10.1080/02786820802389277>, 2008.
- Laskin, A., Laskin, J., and Nizkorodov, S. A.: Chemistry of Atmospheric Brown Carbon, *Chem. Rev.*, **115**, 4335–4382, <https://doi.org/10.1021/cr5006167>, 2015.
- Li, J., Pósfai, M., Hobbs, P. V., and Buseck, P. R.: Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2. Compositions and aging of inorganic particles, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **108**, <https://doi.org/10.1029/2002JD002310>, 2003.
- Likens, G. E. and Galloway, J. N.: The composition and deposition of organic carbon in precipitation, *Tellus*, **35B**, 16–24, 1983.
- Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., Turpin, B. J.: Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 10521–10539, 10539, <https://10.5194/acp-10-10521-2010>, 2010.
- Limbeck, A., Kulmala, M., and Puxbaum, H.: Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1996, <https://doi.org/10.1029/2003gl017738>, 2003.
- Lin, P., Engling, G., Yu, J. Z.: Humic-like substances in fresh emissions of rice straw burning and in ambient aerosols in the Pearl River Delta Region, China, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 6487–6500, <https://doi.org/10.5194/acp-10-6487-2010>, 2010a.

- Lin, P., Huang, X.-F., He, L.-Y., Yu J. Z.: Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China, *J. Aerosol Sci*, **41**, 74–87, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.09.001>, 2010b.
- Liu, J., Scheuer, E., Dibb, J., Ziemba, L. D., Thornhill, K. L., Anderson, B. E., Wisthaler, A., Mikoviny, T., Devi, J. J., and Bergin, M.: Brown carbon in the continental troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, **41**, 2191–2195, <https://doi.org/10.1002/2013GL058976>, 2014.
- Lu, Q., Li, W. Z., and Zhu, X. F.: Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils, *Energ. Convers. Manage.*, **50**, 1376–1383, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>, 2009.
- Lu, Z., Streets, D. G., Winijkul, E., Yan, F., Chen, Y., Bond, T. C., Feng, Y., Dubey, M. K., Liu, S., Pinto, J. P., and Carmichael, G. R.: Light absorption properties and radiative effects of primary organic aerosol emissions, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 4868–4877, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00211>, 2015.
- Malm, W. C., Sisler, L. T., Kaufman, D., Eldred, R. A., and Cahill, T. A.: Spatial and seasonal trends in particle concentrations and optical extinction in the United States, *J. Geophys. Res.*, **99**, 1347–1370, 1994.
- Martins, J. V., Hobbs, P. V., Weiss, R. E., and Artaxo, P.: Sphericity and morphology of smoke particles from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, **103**, 32051–32057, 1998.
- Massoli, P., Murphy, D. M., Lack, D. A., Baynard, T., Brock, C. A., and Lovejoy, E. R.: Uncertainty in light scattering measurements by TSI nephelometer: results from laboratory studies and implications for ambient measurements, *Aerosol Sci. Tech.*, **43**, 1064–1074, <https://doi.org/10.1080/02786820903156542>, 2009.
- Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M. O., Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., and Artaxo, P.: Water soluble organic compounds in biomass burning aerosol over Amazonia: Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction, *J. Geophys. Res.*, **107**, D20, 8091, <https://doi.org/10.1029/2001JD000522>, 2002.



- Medalia, A. I. and Rivin, D.: Particulate carbon and other components of soot and carbon black, *Carbon*, **20**, 481–492, 1982.
- Mészáros, E.: Levegőkémia, *Veszprémi Egyetemi Kiadó*, Veszprém, 1997.
- Mohan, D., Pittman, Jr., C. U., and Steele, P. H.: Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy and Fuels*, **20**, 848–889, <https://doi.org/10.1021/ef0502397>, 2006.
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., and Arnott, W. P.: Aerosol light absorption and its measurement: A review, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, **110**, 844–878, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.035>; 2009.
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., Ehlers, K. M., and Arnott, W. P.: Absorption Ångström coefficient, brown carbon, and aerosols: basic concepts, bulk matter, and spherical particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 1217–1225, <https://doi.org/10.5194/acp-11-1217-2011>, 2011.
- Moteki, N. and Kondo Y.: Dependence of laser-induced incandescence on physical properties of black carbon aerosols: Measurements and theoretical interpretation, *Aerosol Sci. Technol.*, **44**, 663–675, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.484450>, 2010.
- Mukai, H. and Ambe, Y.: Characterization of a humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin, *Atmos. Environ.*, **20**, 813–819, 1986.
- Nemzeti Élelmiszerlánc-biztonsági Hivatal, Erdészeti Igazgatóság: Országos Statisztikai Adatfelvételi Program (OSAP) 1254, 1257 és 1260, Budapest, 2013.
- Nessler, R., Weingartner, E., Baltensperger, U.: Effect of humidity on aerosol light absorption and its implications for extinction and the single scattering albedo illustrated for a site in the lower free troposphere, *Aerosol Science*, **36**, 958–972, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.11.012>, 2004.

- Niemi, J. V., Saarikoski, S., Tervahattu, H., Mäkelä, T., Hillamo, R., Vehkamäki, H., Sogacheva, L., and Kulmala M.: Changes in background aerosol composition in Finland during polluted and clean periods studied by TEM/EDX individual particle analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 5049–5066, <https://doi.org/10.5194/acp-6-5049-2006>, 2006.
- Ogren, J. A.: Comment on calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols, *Aerosol Sci. Tech.*, **44**, 589–591, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.482111>, 2010.
- Ohlemiller, T. J.: Modeling of smoldering combustion propagation, *Prog. Energ. Combust.*, **11**, 277–310, [https://doi.org/doi:10.1016/0360-1285\(85\)90004-8](https://doi.org/doi:10.1016/0360-1285(85)90004-8), 1985.
- Pardo, M., Li, C., He, Q., Levin-Zaidman, S., Tsoory, M., Yu, Q., Wang, X., and Rudich Y.: Mechanisms of lung toxicity induced by biomass burning aerosols, *Particle and Fibre Toxicology*, **17**, <https://doi.org/10.1186/s12989-020-0337-x>, 2020.
- Park, R. J., Kim, M. J., Jeong, J. I., Youn, D., Kim, S. A.: A contribution of brown carbon aerosol to the aerosol light absorption and its radiative forcing in East Asia, *Atmos. Environ.*, **44**, 1414–1421, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.042>, 2010.
- Pattanotai, T., Watanabe, H., and Okazaki, K.: Experimental investigation of intraparticle secondary reactions of tar during wood pyrolysis, *Fuel*, **104**, 468–475, <https://doi.org/doi:10.1016/j.fuel.2012.08.047>, 2013.
- Patterson, E. M., and McMahon, C. K.: Absorption characteristics of forest fire particulate matter, *Atmos. Environ.*, **18**, 2541–2551, 1984.
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., and Zhang, X.-Y.: Recommendations for reporting “black carbon” measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 8365–8379, <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>, 2013.

- Piazzalunga, A., Bernardoni, V., Fermo, P., Valli, G., and Vecchi, R.: Technical note: On the effect of water-soluble compounds removal on EC quantification by TOT analysis in urban aerosol samples, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 10193–10203, <https://doi.org/10.5194/acp-11-10193-2011>, 2011.
- Pinnick, R. G., Rosen, J. M., and Hofmann, D. J.: Measured light scattering properties of individual aerosol particles compared to Mie scattering theory, *Appl. Optics*, **12**, 37–43, 1973.
- Pio, C. A., Alves, C. A., Duarte, A., C.: Organic components of aerosols in a forested area of central Greece, *Atmos. Environ.*, **35**, 389–401; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00135-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00135-7), 2001.
- Plötze, M. and Niemz, P.: Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry, *Eur. J. Wood Wood Prod.*, **69**, 649–657, <https://doi.org/10.1007/s00107-010-0504-0>, 2011.
- Polidori, A., Turpin, B. J., Davidson, C. I., Rodenburg, L. A., Maimone, F., Organic PM<sub>2.5</sub>: Fractionation by polarity, FTIR spectroscopy, and OM/OC ratio for the Pittsburgh aerosol, *Aerosol Sci. and Tech.*, **42**, 233–246, <https://doi.org/10.1080/02786820801958767>, 2008.
- Pósfai, M., Simonics, R., Li, J., Hobbs, P.V., and Buseck, P.R.: Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **108**, D13, 8483, <https://doi.org/doi:10.1029/2002JD002291>, 2003.
- Pósfai, M., Gelencsér, A., Simonics, R., Arató, K., Li, J., Hobbs, P. V., and Buseck, P. R.: Atmospheric tar balls: particles from biomass and biofuel burning, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **109**, D06213, <https://doi.org/doi:10.1029/2003JD004169>, 2004.
- Pöschl, U.: Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7520–7540, <https://doi.org/10.1002/anie.200501122>, 2005.

- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J-P., Seinfeld, J. H., Adams, P.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, **34**, 4215–4240, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00239-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00239-9), 2000.
- Ramanathan, V. and Crutzen P. J.: New directions: atmospheric brown "clouds", *Atmos. Environ.*, **37**, 4033–4035, [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(03\)00536-3](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(03)00536-3), 2003.
- Ramanathan, V., Chung, C., Kim, D., Bettge, T., Buja, L., Kiehl, J. T., Washington, W. M., Fu, Q., Sikka, D.R., Wild, D.: Atmospheric brown clouds: impacts on South Asian climate and hydrological cycle, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 5326–5333, <https://doi.org/10.1073/pnas.0500656102>, 2005.
- Ramanathan, V., Ramana, M. V, Roberts, G., Kim, D., Corrigan, C., Chung, C., Winker, D.: Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption, *Nature*, **448**: 575–578, 2007.
- Ramanathan, V. and Carmichael, G.: Global and regional climate changes due to black carbon, *Nat. Geosci.*, **1**, 221–227, <https://doi.org/10.1038/ngeo156>, 2008.
- Reid, J. S., Koppmann, R., Eck, T. F., and Eleuterio, D. P.: A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 799–825, <https://doi.org/10.5194/acp-5-799-2005>, 2005.
- Sadeczky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., Pöschl, U.: Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information, *Carbon*, **43**, 1731–1742, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>, 2005.
- Saleh, R., Robinson, E. S., Tkacik, D. S., Ahern, A. T., Liu, S., Aiken, A. C., Sullivan, R. C., Presto, A. A., Dubey, M. K., Yokelson, R. J., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Brownness of organics in aerosols from biomass burning linked to their black carbon content, *Nat. Geosci.*, **7**, 647–650, <https://doi.org/10.1038/ngeo2220>, 2014.

- Salma, I., Ocskay, R., Chi, X., and Maenhaut, W.: Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment, *Atmos. Environ.*, **41**, 4106–4118, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.01.027>, 2007.
- Salma, I., Meszaros, T., Maenhaut, W., Vass, E., Majer, Z.: Chirality and the origin of atmospheric humic-like substances, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 1315–1327, <https://doi.org/10.5194/acp-10-1315-2010>, 2010.
- Samburova, V., Didenko, T., Kunenkov, E., Emmenegger, C., Zenobi, R., Kalberer, M.: Functional group analysis of high-molecular weight compounds in the water-soluble fraction of organic aerosols, *Atmos. Environ.*, **41**, 4703–4710, 2007.
- Santamaría, A., Mondragón, F., Molina, A., Marsh, N. D., Eddings, E., Sarofim, G. A. F.: FT-IR and <sup>1</sup>H NMR characterization of the products of an ethylene inverse diffusion flame, *Combust. Flame*, **146**, 52–62, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.04.008>, 2006.
- Santamaria, A., Yang, N., Eddings, E., Mondragon, F.: Chemical and morphological characterization of soot and soot precursors generated in an inverse diffusion flame with aromatic and aliphatic fuels, *Combust. Flame*, **157**, 33–42, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.09.016>, 2010.
- Schmid, O., Artaxo, P., Arnott, W. P., Chand, D., Gatti, L. V., Frank, G. P., Hoffer, A., Schnaiter, M., and Andreae, M. O.: Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. I: Comparison and field calibration of absorption measurement techniques, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3443–3462, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3443-2006>, 2006.
- Schnaiter, M., Horvath, H., Mohler, O., Naumann, K. H., Saathoff, H., and Schock, O. W.: UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols, *J. Aerosol. Sci.*, **34**, 1421–1444, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00361-6](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00361-6), 2003.

- Schuster, G. L., Dubovik, O., Holben, B. N., and Clothiaux E. E.: Inferring black carbon content and specific absorption from Aerosol Robotic Network (AERONET) aerosol retrievals, *J. Geophys. Res.*, **110**, D10S17, <https://doi.org/10.1029/2004JD004548>, 2005.
- Schwartz, S. E., Group Report: Connections between aerosol properties and forcing of climate, In: *Aerosol forcing of climate*, Eds: Charlson, R. J., Heintzenberg J., 251–280, *John Wiley and Sons Ltd.*, Chichester, England, 1994.
- Schwarz, J. P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Darbeheshti, M., Baumgardner, D. G., Kok, G. L., Chung, S. H., Schulz, M., Hendricks, J., Lauer, A., Kärcher, B., Slowik, J. G., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Langford, A. O., Loewenstein, M., and Aikin K. C.: Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **111**, (D16), 207, <https://doi.org/10.1029/2006JD007076>, 2006.
- Schwarz, J. P., Spackman, R., Fahey, D. W., Gao, R. S., Lohmann, U., Stier, P., Watts, L. A., Thomson, D. S., Lack, D. A., Pfister, L., Mahoney, M. J., Baumgardner, D., Wilson, J. C., and J. M. Reeves Coatings and their enhancement of black carbon light absorption in the tropical atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **113**, (D3), 203, <https://doi.org/10.1029/2007JD009042>, 2008.
- Sedlacek III, A. J., Buseck, P. R., Adachi, K., Onasch, T. B., Springston, S. R., and Kleinman, L.: Formation and evolution of tar balls from northwestern US wildfires, *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 11289–11301, <https://doi.org/10.5194/acp-18-11289-2018>, 2018.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change, 3rd Edition, *John Wiley and Sons*, Hoboken, 2016.
- Semeniuk, T. A., Wise, M. E., Martin, S. T., Russell, L. M., Buseck, P. R.: Hygroscopic behavior of aerosol particles from biomass fires using environmental transmission electron microscopy, *J. Atmos. Chem.*, **56**, 259–273, <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9055-5>, 2007.

- Shen, D. K., Gua, S., Luo, K. H., Wang, S. R., Fang M. X.: The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process, *Bioresource Technol.*, **101**, 6136–6146, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.078>, 2010.
- Shrivastava, M., Cappa, C. D., Fan, J., Goldstein, A. H., Guenther, A. B., Jimenez, J. L., Kuang, C., Laskin, A., Martin, S. T., Ng, N. L., Petaja, T., Pierce, J. R., Rasch, P. J., Roldin, P., Seinfeld, J. H., Shilling, J., Smith, J. N., Thornton, J. A., Volkamer, R., Wang, J., Worsnop, D. R., Zaveri, R. A., Zelenyuk, A., Zhang, Q.: Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing, *Rev. Geophys.*, **55**, 509–559, <https://doi.org/10.1002/2016RG000540>, 2017.
- Simoneit, B. R. T.: Eolian particulates from oceanic and rural areas – their lipids fulvic and humic acids and residual carbon, in: *Advances in Organic Geochemistry*, edited by: Douglas, A. G. and Maxwell, J. R., *Pergamon Press*, Oxford, 343–352, 1980.
- Simoneit, B. R. T.: Molecular indicators (biomarkers) of past life, *The Anatomical Record*, **68**, 186–195, <https://doi.org/10.1002/ar.10153>, 2002.
- Song, J. and Peng, P.: Characterisation of black carbon materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **87**, 129–137, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.11.003>, 2010.
- Song, J., He, L., Peng, P. A., Zhao, J., Ma, S., Chemical and isotopic composition of humic-like substances (HULIS) in ambient aerosols in Guangzhou, South China, *Aerosol Sci. Techn.*, **46**, 533–546, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.645956>, 2012.
- Su, D. S., Müller, J. O., Jentoft, R. E., Rothe, D., Jacob, E., and Schlögl, R.: Fullerene-like soot from EuroIV diesel engine: consequences for catalytic automotive pollution control, *Topics in Catalysis*, **30–31**, 241–245, 2004.
- Subbalakshmi, Y., Patti, A. F., Lee, G. S. H., and Hooper, M. A.: Structural characterisation of macromolecular organic material in air particulate matter using Py-GC-MS and solid state <sup>13</sup>C-NMR., *J. Environ. Monit.*, **2**, 561–565, <https://doi.org/10.1039/b005596o>, 2000.

- Sullivan, A. P., Weber, R. J.: Chemical characterization of the ambient organic aerosol soluble in water: 1. Isolation of hydrophobic and hydrophilic fractions with a XAD-8 resin, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **111**, <https://doi.org/10.1029/2005JD006486>, 2006.
- Sumlin, B. J., Heinson, Y. W., Shetty, N., Pandey, A., Pattison, R. S., Baker, S., Hao, W. M., and Chakrabarty, R. K.: UV–Vis–IR spectral complex refractive indices and optical properties of brown carbon aerosol from biomass burning, *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, **206**, 392–398, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.12.009>, 2018.
- Sun, J. M. and Ariya, P. A.: Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): a review, *Atmos. Environ.*, **40**, 795–820, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.052>, 2006.
- Surratt, J. D., Kroll, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Claeys, M., Sorooshian, A., Ng, N. L., Offenberg, J. H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H.: Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Techn.*, **41**, 517–527, 2007.
- Sze, S. K., Siddique, N., Sloan, J. J., and Escribano, R.: Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmos. Environ.*, **35**, 561–568, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00325-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00325-3), 2001.
- Taha, G., Box, P. G., Cohen, D. D., Stelcer E.: Black Carbon Measurement using Laser Integrating Plate Method, *Aerosol Sci. and Techn.*, **41**, 3, 266–276, <https://doi.org/10.1080/02786820601156224>, 2007.
- Tanner, R. L., Parkhurst, W. J., and McNichol, A. P.: Fossil sources of ambient aerosol carbon based on <sup>14</sup>C measurements, *Aerosol Sci. Techn.*, **38**, 133–139, <https://doi.org/10.1080/02786820390229453>, 2004.
- Ten Hoeve, J. E., Jacobson M. Z., and Remer, L. A.: Comparing results from a physical model with satellite and in situ observations to determine whether biomass burning aerosols over the Amazon brighten or burn off clouds, *J. Geophys. Res.*, **117**, D08203, <https://doi.org/10.1029/2011JD016856>, 2012.
- Tivanski, A. V., Hopkins, R. J., Tyliczszak, T., Gilles, M. K.: Oxygenated interface on biomass burn tar balls determined by single particle scanning transmission X-ray



- microscopy, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 5448–5458, <https://doi.org/10.1021/jp070155u>, 2007.
- Tóth, A., Hoffer, A., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., and Gelencsér, A.: Atmospheric tar balls: aged primary droplets from biomass burning?, *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 6669–6675, <https://doi.org/10.5194/acp-14-6669-2014>, 2014.
- Tóth, Á., Hoffer, A., Pósfai, M., Ajtai, T., Kónya, Z., Blazsó, M., Czégény, Zs., Kiss, Gy., Bozóki, Z., and Gelencsér, A.: Chemical characterization of laboratory-generated tar ball particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **18**, 10407–10418, <https://doi.org/10.5194/acp-18-10407-2018>, 2018.
- Turpin, B. J., Cary, R. A., and Huntzicker, J. J.: An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon, *Aerosol Sci. Technol.*, **12**, 161–171; <https://doi.org/10.1080/02786829008959336>, 1990.
- United States Environmental Protection Agency (EPA): Report to congress on black carbon, Publication No.: EPA-450/R-12-001, USA, 2012.
- Urbas, J. and Parker W. J.: Surface temperature measurements on burning wood specimens in the cone calorimeter and the effect of grain orientation, *Fire and Materials*, **17**, 205–208, 1993.
- Varga, B., Kiss, G., Ganszky, I., Gelencser, A. and Krivacsy, Z.: Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol, *Talanta*, **55**, 561–572, [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(01\)00446-5](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(01)00446-5), 2001.
- Wang, H.-C. and John, W.: Characteristics of the Berner impactor for sampling inorganic ions, *Aerosol Sci. Tech.*, **8**, 157–172, <https://doi.org/10.1080/02786828808959179>, 1988.
- Watson, J. G., Chow, J. C, and Chen L.-W. A.: Summary of organic and elemental/black carbon analysis methods and intercomparisons, *Aerosol Air Qual. Res.*, **5**, 65–102, 2005.
- Wei, Y. Y., Zhang, Q., and Thompson, J. E.: The wetting behavior of fresh and aged soot studied through contact angle measurements, *Atmospheric and Climate Sciences*, **7**, 11–22, <http://dx.doi.org/10.4236/acs.2017.71002>, 2017.

- Weingartner, E., Burtscher, H., and Baltensperger, U.: Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles, *Atmos. Environ.*, **31**, 2311–2327, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00023-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00023-X), 1997.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by mean of aethalometers, *J. Aerosol Sci.*, **34**, 1445–1463, [https://doi.org/10.1016/s0021-8502\(03\)00359-8](https://doi.org/10.1016/s0021-8502(03)00359-8), 2003.
- Wentzel, M., Gorzawski, H., Naumann, K. H., Saathoff, H., and Weinbruch, S.: Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols, *J. Aerosol Sci.*, **34**, 1347–1370, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00360-4](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00360-4), 2003.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., and Zheng, C.: Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, **86**, 1781–1788, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>, 2007.
- Zheng, G., He, K., Duan, F., Cheng, Y., Ma Y.: Measurement of humic-like substances in aerosols: A review, *Environmental Pollution*, **181**, 301–314, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.055>, 2013.
- Zieger, P., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Ström, J., Henne, S., Yttri, K. E., Baltensperger, U., and Weingartner, E.: Effects of relative humidity on aerosol light scattering in the Arctic, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 3875–3890, <https://doi.org/10.5194/acp-10-3875-2010>, 2010.
- Zieger, P., Fierz-Schmidhauser, R., Weingartner, E., and Baltensperger U.: Effects of relative humidity on aerosol light scattering: results from different European sites, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 10609–10631, <https://doi.org/10.5194/acp-13-10609-2013>, 2013.

## AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

### Publikációk:

Tóth, Á., Hoffer, A., Pósfai, M., Ajtai, T., Kónya, Z., Blazsó, M., Czégény, Zs., Kiss, Gy., Bozóki, Z., Gelencsér, A.: Chemical characterization of laboratory-generated tar ball particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **18**, 10407–10418, <https://doi.org/10.5194/acp-18-10407-2018>, 2018. IF: 5,668; Besorolás: Q1; Független SCI hivatkozás: 5

Hoffer, A., Tóth, Á., Pósfai, M., Chung, C. E., Gelencsér, A.: Brown carbon absorption in the red and near-infrared spectral region, *Atmospheric Measurement Techniques*, **10**, 2353–2359, 2017. <https://doi.org/10.5194/amt-10-2353-2017>. IF: 3,248; Besorolás: Q1; Független SCI hivatkozás: 9

Hoffer, A., Tóth, A., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Light absorption properties of laboratory-generated tar ball particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**, 239–246, <https://doi.org/10.5194/acp-16-239-2016>, 2016. IF: 5,318; Besorolás: Q1; Független SCI hivatkozás: 26

Tóth, A., Hoffer, A., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Atmospheric tar balls: aged primary droplets from biomass burning? *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 6669–6675, <https://doi.org/10.5194/acp-14-6669-2014>, 2014. IF: 5,053; Besorolás: Q1; Független SCI hivatkozás: 23

### **Idegen nyelven tartott előadások:**

Tóth, Á., Hoffer, A., Pósfai, M., Ajtai, T., Kónya, Z., Blaszó, M., Czégény Z., Kiss, G., Bozóki, Z., Gelencsér, A.: Chemical characterization of laboratory-generated tar ball particles, *12th International Conference on Carbonaceous Particles in Atmosphere (ICCPA)*, Bécs, Ausztria, 2019. április 3–6.

Tóth, Á., Hoffer, A., Ajtai, T., Blaszó, M., Czégény, Z., Kiss, G., Pósfai, M., Szabó, P., Gelencsér, A.: Chemical characterization of laboratory-generated tar ball particles, *European Aerosol Conference (EAC 2016)*, Tours, Franciaország, 2016. szeptember 4–9.

Hoffer, A., Tóth, Á., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Atmospheric tar balls – The dark side of brown carbon, *International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere (ICCPA 2015)*, Berkeley, Kalifornia, Egyesült Államok (USA), 2015. augusztus 10–13.

Tóth, Á., Hoffer, A., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Formation of tar balls and their light absorption: direct laboratory studies, *Goldschmidt Conference*, Sacramento, Kalifornia, Egyesült Államok (USA), 2014. június 8–13.

### **Idegen nyelvű poszterek:**

Tóth, Á., Hoffer, A., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Atmospheric tar balls: primary droplets from biomass burning? *European Aerosol Conference (EAC 2013)*, Prága, Csehország, 2013. szeptember 1–6.

### **Magyar nyelven tartott előadások:**

Tóth, Á., Hoffer, A., Ajtai, T., Kónya, Z., Blazsó, M., Czégény, Zs., Kiss, Gy., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Léggöri kátránygömb részecskék előállítása, tulajdonságai és éghajlati hatásai, *Pannon Tudományos Nap 2017*, Nagykanizsa, 2017. október 12.

Tóth, Á., Hoffer, A., Ajtai, T., Kónya, Z., Blazsó, M., Czégény, Zs., Kiss, Gy., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Laboratóriumban előállított kátránygömbök (tar ball) kémiai jellemzése, *XIII. Magyar Aeroszol Konferencia*, Pécs, 2017. április 19–20.

Tóth, Á., Hoffer, A., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Laboratóriumban előállított kátránygömbök optikai tulajdonságai, *XII. Magyar Aeroszol Konferencia*, Szeged, 2015. március 18–20.

Hoffer, A., Tóth, Á., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Léggöri kátránygömbök (tar balls) képződése és tulajdonságai, *Új eredmények a Magyar Tudományos Akadémia által támogatott földtudományi kutatások köréből c., MTA Földtudományok Osztálya és MTA földtudományi intézetei és TKI-nak tudományos ülése*, Budapest, 2013. február 13.

Tóth, Á., Hoffer, A., Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M., Gelencsér, A.: Léggöri kátránygömbök: elsődleges eredet? *XI. Magyar Aeroszol Konferencia*, MTA ATOMKI, Debrecen, 2013. október 28–30.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsőként köszönetet szeretnék mondani *Páromnak, Szüleimnek, Nevelőapámnak* és *Nagymamáimnak* sok éves támogatásukért, ami nélkül ez a doktori disszertáció nem készülhetett volna el.

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, *Hoffer Andrásnak* az eredmények kiértékelésében és a dolgozat elkészítése során nyújtott segítségért, valamint a majdnem másfél évtizedes, kitartó szakmai nevelésemért.

Külön köszönöm *Gelencsér Andrásnak* a munkám elvégzéséhez szükséges feltételek biztosításáért, innovatív ötleteiért, támogatásáért és a dolgozat elkészítésében nyújtott segítségéért.

Köszönettel tartozom *Nyirő-Kósa Ilonának, Czégény Zsuzsannának, Pósfai Mihálynak, Kiss Gyulának* és *Ajtai Tibornak* a mérések során nyújtott szakmai tanácsaikért.

Köszönöm *Szabóné Bárdos Erzsébetnek* és *Molnár Ágnesnek* a disszertációm elkészítéséhez nyújtott segítségüket.

Köszönet illeti munkatársamat, *Jancsek-Turóczi Beatrixot*, aki barátomként mindig mellettem állt és átsegített a nehezebb időszakokon.

Végezetül köszönöm a *Pannon Egyetem Környezettudományi Intézetében dolgozó munkatársaknak*, hogy közöttük ösztönző és baráti légkörben dolgozhattam.

Tóth Ádám