Ph.D. ÉRTEKEZÉS

A FOTOAKUSZTIKUS SPEKTROSZKÓPIA SZÉLESKÖRŰ ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK ALÁTÁMASZTÁSA AZ IPARBAN, A BIOLÓGIÁBAN ÉS A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN

Írta: Hegedis Veres Anikó

Témavezetők:

Dr. Szabó Gábor Egyetemi tanár, az MTA tagja Dr. Bozóki Zoltán Tudományos főmunkatárs

Fizika Doktori Iskola Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék SZTE TTIK 2010 Szeged

Tartalomjegyzék

I. BEVEZETÉS	1
II. A FOTOAKUSZTIKUS SPEKTROSZKÓPIA ALAPJAI	3
II.1. Történeti áttekintés	3
II.2. A fotoakusztikus jelkeltés alapjai	4
II.3. A fotoakusztikus jelkeltés matematikai leírása II.3.a. Hőkeltés II.3.b. Hanghullám generálás	6 7 9
II.4. A fényforrás II.4.a. Gázlézerek II.4.b. Szilárdtest lézerek II.4.c. Félvezető lézerek	12 14 18 22
II.5. A fotoakusztikus kamra	24
II.6. A detektáló egység II.6.a. Multikomponens analízis	29 31
III. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK, CÉLKITŰZÉSEK	33
III.1. A molekuláris relaxáció hatása a fotoakusztikus jelkeltésre	
III.2. Fotoakusztikus módszer alkalmazása rizsnövények alkoholos erjedésének vizsgálatához	35
III.3. Ózon mérése fotoakusztikus módszerrel	41
III.4. Aeroszolok optikai abszorpciójának mérése fotoakusztikus módszerrel	45
IV. CO2 MÉRÉSE 1,43 μm HULLÁMHOSZON KÜLSŐ DIÓDALÉZERES FÉNYFORRÁSSAL; A MOLEKULÁRIS RELAXÁCIÓ	48
IV.1. A molekuláris relaxáció hatása a CO2 fotoakusztikus jelére	48
IV.2. A rendszer kalibrációja	49
IV.3. Vízgőz hatása a molekuláris relaxációra	52
IV.4. Nedves gázminták kiértékelési módszere	54
IV.5. A CO2 mérés gyakorlati alkalmazhatósága 1431,4 nm hullámhosszon	57
IV.6. Összefoglalás	58
V. ÁRADÁSRA REZISZTENS ÉS ÉRZÉKENY RIZSPALÁNTÁK ANYAGCSERÉJ (ALKOHOLOS ERJEDÉSÉNEK) VIZSGÁLATA ANAEROB ÉS MIKRO-AEROB KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT	IÉNEK 60
V.1. Anyagok és módszerek. V.1.a. A mérésekhez használt növényi minták (csíráztatás, nevelés, előkészítés és utónevelés)	60 60
V.1.b. A mérési eljárás	
V.1.c. A mérési elrendezés	63
V.2. Mérési eredmények és következtetések V.2.a. Gázcsere aerob körülmények között	65

V.2.b. Fény jelenléte nélküli anaerob kísérletek gázcserjéje	66
V.2.c. Fény jelenléte nélküli mikro-aerob kísérletek gázcserjéje	
V.2.d. Fény jelenléte nélküli mikro-aerob – anaerob kisérletek gázcseréje	
V.2.e. reny jelemeleden vegzen underod kiserielek guzcsereje	74
V.S. A meresi eredmenyek összegzese	
V.4. Molekuláris szintű értelmezés	81
V.5. Osszefoglalás	83
VI. ÓZON MÉRÉSE Nd:YAG LÉZER ALAPÚ FOTOAKUSZTIKUS MÓDSZERR	EL85
VI.1. Az ózon UV optikai spektrumának elemzése	85
VI.2. Optikai hullámhossz konverziós rendszer megtervezése	86
VI.3. Ózon mérésére alkalmas fotoakusztikus rendszerek	89
VI.3.a. Impulzus üzemmódú rendszer	89
VI.3.b. Kvázifolytonos modulált üzemmódú rendszer	
VI.3.c. Kvázifolytonos szaggatott üzemmódú rendszer	
VI.4. Mérési módszerek	94
VI.4.a. Az ózonmérő rendszerek kalibrálása	94
VI.4.a. A kvázifolytonos modulált ózonmérő rendszer terepi tesztelése	94
VI.5. Mérési eredmények	95
VI.5.a. Az ózonmérő rendszerek kalibrálása	95
VI.5.b. A kvázifolytonos modulált üzemmódú ózonmérő rendszer terepi mérése	97
VI.6. A mérési eredmények kiértékelése	98
VI.7. Összefoglalás	100
VII. Nd: YAG LÉZER ALAPÚ FOTOAKUSZTIKUS MÉRŐRENDSZER AEROSZO MÉRÉSÉRE	OLOK 101
VII.1. Az ózonmérő fotoakusztikus rendszer átalakítása aeroszolok optikai abszorpo	ciójának
mérésére alkalmas fotoakusztikus rendszerré	
VII 2. Mérési módszerek	104
VII.2.a. A rendszer kalibrálása	104
VII.2.b. Laboratóriumi mérések	105
VII.2.c. A rendszer terepi tesztelése	106
VII.3. Mérési eredmények	107
VII.3.a. A rendszer kalibrálása	107
VII.3.b. A laboratóriumi mérések eredményei	109
VII.3.c. A rendszer terepi tesztelésének eredményei	111
VII.4. A mérési eredmények kiértékelése	111
VII.5. Összefoglalás	113
VIII. ÖSSZEFOGLALÁS	114
VIII. SUMMARY	116
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	118
IRODALOMJEGYZÉK	119

I. BEVEZETÉS

Az egyre dinamikusabban fejlődő világunkban folyamatosan nő az igény a különböző gázok nyomokban előforduló mennyiségét is érzékelő, szelektív és megbízható módszerek iránt. Napjainkig számos különböző technikát alkalmazó módszert fejlesztettek ki gázok érzékeny detektálására pl.: kromatográfok, spektrométerek, különböző gázszenzorok. Egyik közkedvelt módszer az infravörös spektroszkópia, mivel alkalmazása során nincs szükség fogyóeszközökre és vegyszerekre, tehát a fenntartási költségek és a felügyelet szükséglete is nagymértékben csökken. A fotoakusztikus spektroszkópia –az infravörös spektroszkópia egy speciális változata – mint módszer megállja helyét valamennyi gázdetektálási területen. Legyen szó akár a gyors, automatikus és hosszú távú stabil működést igénylő megoldásra az iparban, a nagy érzékenységet megkövetelő módszerre a biológiában, vagy az egyre nagyobb szerephez jutó környezetvédelemi alkalmazásokban.

A fotoakusztikus spektroszkópia felfedezésétől napjainkig óriási fejlődésen ment keresztül, ennek ellenére fejlesztése még számos lehetőséget rejt magában. Ide tartozik például az adott célnak legmegfelelőbb jelkeltés és jeldetektálás technikai megoldásának problematikája, ami különösen olyan speciális gázkeverékek mérésénél okoz gondot, amelyek komponensei külön-külön jelentős fotoakusztikus jelet keltenek. A fotoakusztikus rendszerek fejlesztéséhez széles tárházat nyújthat új fényforrásokkal alkalmazása, új gerjesztő technikák kialakítása, valamint a már meglévő rendszerek új alkalmazási területeinek a felderítése. Dolgozatom alapjában véve a fent említett három fejlesztési lehetőséggel kapcsolatban elért eredményeimre épül.

Disszertációm elején (II. fejezet) áttekintést adok a fotoakusztikus spektroszkópia rövid történetéről, a fotoakusztikus effektusról és a jelkeltés alapjairól. Ismertetem a fotoakusztikus rendszer legfontosabb elemeit, részletesebben kitérve azokra az eszközökre, amelyeket a munkám során használtam. A III. fejezet tartalmazza a célkitűzéseimet. Ezek után konkrét példákon keresztül igazolom a fotoakusztikus spektroszkópia sokoldalú alkalmazhatóságát és fejlesztési lehetőségeit. Ennek megfelelően a IV. fejezetben szén-dioxid koncentráció 1431,4 nm hullámhosszon történő fotoakusztikus méréséről lesz szó. Ezen belül ismertetem a molekuláris relaxációt, ami ezen a hullámhosszon nitrogén jelenlétében lép fel, és amelynek mértéke függ a vízgőz koncentrációjától is. Megmutatom, hogy megfelelő méréstechnikával a relaxációs effektus zavaró hatása kiküszöbölhető, azaz a szén-dioxid lényegében olyan pontossággal mérhető, mintha nem lenne molekuláris relaxáció. Ezáltal olyan készülék fejleszthető, amelynek érzékenysége eléri az ipari alkalmazások követelményeit. Az V. fejezetben a fotoakusztikus spektroszkópiai igen nagy érzékenységet megkövetelő biológiai alkalmazását írom le, amelynek célja a rizsnövények áradás hatására mutatott anyagcserefolyamatainak tanulmányozása. Ennek keretében ismertetem azokat a kutatásaimat, amelyek segítségével meghatároztam azt a minimális oxigén koncentrációt, amelynek jelenléte megakadályozza az erjedési folyamatot és elégséges az aerob légzés fenntartására. Továbbá áttekintést adok a kísérleti eredményeim alapján felállított elméletről, ami megmagyarázza egyes rizsfajták nagyobb mértékű áradástűrését.

A két utolsó fejezetben a fotoakusztikus spektroszkópia két lehetséges környezetvédelmi alkalmazását mutatom be. Ismertetem az általam megépített több (három) hullámhosszú fényforrást, valamint a fényforráson alapuló ózonmérő készüléket (VI. fejezet). Áttekintést adok a készülék továbbfejlesztésével megépített, az aeroszol részecskék megkülönböztetését lehetővé tévő, azok optikai abszorpcióját meghatározó három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszerről (VII. fejezet).

II. A FOTOAKUSZTIKUS SPEKTROSZKÓPIA ALAPJAI

II.1. Történeti áttekintés

A fotoakusztikus jelenséget először Alexander Graham Bell (II.1. ábra) írta le 1880ban közölt dolgozatában [1]. Tapasztalata szerint, ha egy megfelelően választott mintát modulált fénysugárral világított meg, akkor a mintában az elnyelt fényenergia hatására akusztikus



II.1. ábra. Alexander Graham Bell

hullám, azaz hang keletkezett. Ő fotofonnak nevezte az általa megalkotott kísérleti összeállítást, mert telekommunikációs célokra [2] szerette volna használni. Később John Tyndall [3] és Wilhelm Roentgen [4] kezdte behatóbban vizsgálni a jelenséget. Munkásságuk eredményeképpen számos kísérleti elrendezés született, amelyekben a Nap, illetve a higany ívkisülésének modulált fényét használták fel fényforrásként, a mintával töltött zárt kamrában keletkező hangot pedig egy sztetoszkóp segítségével érzékelték. Vizsgálataik kiterjedtek mind a három halmazállapotú (gáz, cseppfolyós és szilárd) anyagra. Az általuk vizsgált mintákat – ha szükséges volt – meg is festették az optikai vagy az infravörös abszorpció

növelése céljából. A jelenség által kiváltott kezdeti érdeklődés azonban hamar lecsengett, mivel tudományos és gyakorlati haszon nélküli, pusztán érdekes és ritka jelenségnek tekintették. Ennek legfőbb okát egyrészről a megfelelő detektor hiánya jelentette, ugyanis a kísérletező fülének fiziológiai érzetére volt szükség a hang érzékelésére, ami nem volt alkalmas kvantitatív mérések elvégzésére. A módszer elterjedését másrészről a megfelelő fényforrások hiánya okozta, hiszen az addig használt napfény csak ahhoz volt elegendő, hogy demonstrálják a jelenséget. Jelentős előrehaladás a múlt század második felétől következett be, amikor a fényforrások, a mikrofonok és az elektronika fejlődése versenyképessé tette a fotoakusztikus méréstechnikát más módszerekkel szemben.

A fotoakusztikus spektroszkópiát elsőként Viengerov [5] alkalmazta gázok infravörös abszorpciójának vizsgálatára, valamint koncentrációjuk meghatározására. Az általa megalkotott gázanalizáló berendezést spektrafonnak [6] nevezte. A 40-es években Gorelik [7] és Slobodskaya [8] gáz halmazállapotú molekulák vibrációs élettartalmának tanulmányozására használták fel a fotoakusztikus effektust. Az 50-es éveket követően a spektrafont felváltotta az infravörös spektrofotométer [9]. A lézeres fotoakusztikus spektroszkópia megteremtői Kerr és Atwood [10], akik rubinlézer alkalmazásával levegő nedvességtartalmát mérték, illetve Kreuzer [11], aki a 3,39 µm hullámhosszon emittáló He-Ne lézer felhasználásával 10 ppb érzékenységgel tudott nitrogén vivőgázban levő metánt mérni. A nagyteljesítményű fényforrásoknak és az érzékeny detektoroknak köszönhetően a fotoakusztikus spektroszkópia méltó ellenfele lett a gázkromatográfiának.

A 70-es és 80-as években olyan nagy volt az érdeklődés a fotoakusztika iránt, hogy külön folyóirattal (Journal of Photoacoustic) rendelkezett. A CO és CO₂ lézerek bonyolult működése azonban megnehezíti a nagyérzékenységű fotoakusztikus technika alkalmazásának elterjedését. Ebből kifolyólag napjainkban leginkább új lehetőségek keresése zajlik, mind a fényforrások, mind a felhasználás tekintetében. Kutatómunkám során én is használtam CO lézert, de már új fényforrást (diódalézert és Nd:YAG lézert) is alkalmaztam.

II.2. A fotoakusztikus jelkeltés alapjai

Egy foton molekula által történő abszorpciója, a fény hullámhosszától (frekvenciájától) függően, különböző folyamatokat válthat ki (lásd II.2. ábra). Abban az esetben, ha az abszorbeált foton energiája elegendően nagy a fotokémiai reakciók lejátszódásához, a gerjesztett molekula ionizálódik, sőt disszociálódhat is. A kisebb energiájú fotonok által gerjesztett molekulák sugárzásos relaxációval (mint amilyen a spontán vagy a gerjesztett emisszió), illetve sugárzásmentes relaxációval jutnak vissza alapállapotukba.





II.2. ábra. Fény abszorpciója által előidézett lehetséges folyamatok

növekedés alakul ki, ami lokális hőtágulást idéz elő. Az impulzusszerű gerjesztés egy lecsengő nyomásingadozást, míg a modulált gerjesztő fényforrás a gerjesztés modulációs frekvenciájával megegyező frekvenciájú periodikus nyomásingadozást eredményez, tehát mindkét esetben akusztikus hullám, azaz hang keletkezik, amit mikrofonnal detektálhatunk. Maga a fotoakusztika, mint a módszer elnevezése, a fent említett jelkeltés mechanizmusából ered, ugyanis az abszorbeált fény (foton) energiája hangenergiává (akusztikus hullámmá) alakul át. Gyakorlatilag egy háttér nélküli mérést tesz lehetővé, hiszen a jelkeltés csak abszorpció esetében következik be. Mivel munkám során gáz fázisú méréseket végeztem, a továbbiakban csak a gáz fázisú fotoakusztikus technikával foglalkozom.



II.3. ábra. Egy fotoakusztikus rendszer elvi felépítése

Egy fotoakusztikus rendszer általános felépítése a II.3. ábrán látható. Az alkalmazott célnak megfelelő hullámhosszú **fényforrás**ból – általában impulzus üzemmódú vagy folytonos üzemmódú modulált lézer – kilépő fénynyaláb keresztülhalad a mérendő mintát tartalmazó fotoakusztikus **kamrán**. Mivel itt történik a fotoakusztikus jelkeltés, itt helyezkedik el a mérőmikrofon is, amelynek jele feldolgozás céljából a **detektáló egységbe** jut. Nem szükségszerű, de ajánlott, a fényforrás fényteljesítményének mérése például **teljesítménymérő**vel, mivel a fotoakusztikus jel arányos a fény teljesítményével (lásd később (1) egyenlet). Ettől csak abban az esetben lehet eltekinteni, ha állandó teljesítményű a fényforrás. Attól függően, hogy milyen részegységekből tevődik össze számos fotoakusztikus rendszer létezik. Dolgozatomban csak a munkám során megépítet és használt rendszerekről lesz szó, amelyek alapvető felépítés, működési mód és alkalmazási körülmények szerinti összehasonlítását a II.1. táblázat tartalmazza.

A fotoakusztikus effektus által gerjesztett és a mikrofon által mért $J [\mu V]$ jel amplitúdója egyenesen arányos a gerjesztő fény P [mW] teljesítményével, a mérendő gáznak a gerjesztő fény hullámhosszához tartozó α [cm⁻¹] abszorpciós együtthatójával, a mérőmikrofon M[μ V/Pa] érzékenységével és az elnyelő gáz c [ppm] koncentrációjával:

$$J = P \alpha M c C, \tag{1}$$

ahol C [Pa·cm/mW] az ún. kamra-konstans, ami a mérendő gázmintát tartalmazó fotoakusztikus kamra akusztikus tulajdonságaira jellemző arányossági tényező. A kamra-konstans értéke a kamra gondos akusztikus tervezésétől és kivitelezésétől függ. A fenti lineáris összefüggés a foto-akusztikus spektroszkópia esetében 5-6 nagyságrenden keresztül érvényes, ellentétben más módszerekkel, ahol a mérendő koncentráció és a mért jel közötti linearitás csak 1-2 nagy-ságrenden keresztül áll fenn. Ez a sajátosság széles dinamikus tartományt biztosít a fotoakusz-tikus módszernek.

	CO ₂ mérő Rendszer (IV. fejezet)	Fermentációt mérő rendszer (V. fejezet)	Ózonmérő rendszer* (VI. fejezet)	Aeroszol mérő rendszer (VII. fejezet)
Alkalmazott fényforrás	Diódalézer	CO lézer	Nd:YAG lézer	Nd:YAG lézer
Fotoakusztikus kamrák száma és elhelyezke- dése	2 kamra (1 mérő és 1 referencia), lézerrezonátoron kívül egymás után	3 kamra, lézerrezonátoron belül egymás után	1 kamra, lézerrezonátoron kívüli	3 kamra (fény- utanként egy), lézerrezonátoron kívüli
Spektrális in- terferencia kezelése	2 hullámhosz- szon mérés, 2 komponensű analízis	6 hullámhosz- szon mérés, multikomponens analízis	Nem alkalmaz- tam	1 hullámhosz- szon mérés, nullgáz előállí- tás
Rendszerstabi- litás biztosítási módja	Referencia- kamra	Teljesítmény- mérő	Teljesítmény- mérő	Fényutanként egy teljesít- ménymérő
Mért minták	Mesterséges gázkeverékek	Biológiai minták által kibocsátott gázok	Környezeti le- vegő	Környezeti le- vegő
Alkalmazási körülmények	Laboratóriumi	Laboratóriumi	Laboratórium és terepi	Laboratórium és terepi

II.1. táblázat. Az általam használt fotoakusztikus rendszerek összehasonlítása alapvető felépítés, működési mód és alkalmazási körülmények szempontjából

^{*} a véglegesített változat

II.3. A fotoakusztikus jelkeltés matematikai leírása

A fotoakusztikus jelkeltés többféle gerjesztési módon (fényimpulzussal, Raman effektus révén, folytonos lézer frekvenciájának (hullámhosszának), illetve intenzitásának modulációjával) történhet. Kísérleteim során az impulzus- és az amplitúdó-moduláción alapuló gerjesztési technikákat használtam, ezért a továbbiakban a gáz fázisban keltett fotoakusztikus jel mikroszkopikus leírását ismertetem.

II.3.a. Hőkeltés

A vizsgált minta által elnyelt periodikus intenzitású fényenergia változó hőforrásként jelenik meg a gáztérben, ami a kialakuló hang forrása. Ez azt jelenti, hogy a fényenergia hangenergiává történő átalakulása egy kétlépcsős folyamat. Az $I(\mathbf{r},t)$ fényintenzitás és ennek abszorpciójából eredő hőforrás közötti összefüggést a következő egyenlet adja meg [12]:

$$H(\mathbf{r},t) = \alpha I(\mathbf{r},t), \qquad (2)$$

ahol $I(\mathbf{r},t)$ [J cm⁻² s⁻¹] a fényintenzitás az \mathbf{r} helyvektorú helyen a t időpillanatban, α [cm⁻¹] a gáz abszorpciós együtthatója és $H(\mathbf{r},t)$ [J cm⁻³ s⁻¹] a hőmennyiség keletkezési sebessége az \mathbf{r} helyvektorú helyen a t időpillanatban. A fenti (2) egyenlet két feltétel teljesülése esetében írható csak fel. Egyrészről, ha a gerjesztő fény $I(\mathbf{r},t)$ intenzitása elegendően kicsi ahhoz, hogy a gáz gerjesztett vibrációs átmenete nem kerül optikai telítődésbe. Másrészről, ha $I(\mathbf{r},t)$ időbeli változása sokkal lassabb, mint az elnyelt energia hővé történő átalakulási sebessége. Ha a fenti feltételek valamelyike nem teljesül, pl. nagy fényintenzitások alkalmazása esetében, megszűnik a linearitás a hőmennyiség keletkezési sebessége és a fényintenzitás között, illetve a lézer fényintenzitásának nagyon gyors változásainak következtében, α frekvenciafüggő abszorpciós együttható lesz. Abban az esetben, ha a fenti feltételek egyike sem teljesül, a folyamat igen komplexé válik, és fontossá válhatnak a kvantummechanika koherencia effektusai.

A fotoakusztikus jelkeltés szempontjából tekintsük az N molekulasűrűségű abszorbeáló gázmolekulákat kétállapotú rendszernek, ahol a gerjesztett és a vibrációs alapállapot molekulasűrűsége rendre $N'(\mathbf{r},t)$ és N- $N'(\mathbf{r},t)$, hv a két állapot közötti energia-különbség, Δv az átmenet spektrális vonalszélessége, S az átmenet vonalerőssége, τ_R és τ_c a gerjesztett állapot sugárzásos (<u>r</u>adiation), illetve ütközéses (<u>c</u>ollision) legerjesztődéséhez tartozó relaxációs idő. A fentiekben bevezetett jelöléseket alkalmazva a vibrációs-rotációs gerjesztett állapotból ütközési relaxációval alapállapotba jutó molekulák által leadott hőmennyiség a következő alakban írható fel:

$$H(\mathbf{r},t) = N'(\mathbf{r},t)\tau_c^{-1}hv.$$
(3)

A gerjesztett állapot populációjának változását leíró egyenlet, amely feltételezi, hogy a gerjesztett állapotú molekulák csak foton kisugárzása, illetve ütközés révén jutnak vissza alap állapotukba, a következő [12]:

$$\frac{dN'}{dt} = -N' \left[\frac{I}{h\nu} \left(\frac{S}{\pi \Delta \nu} \right) + \tau_C^{-1} + \tau_R^{-1} \right] + (N - N') \left(\frac{I}{h\nu} \right) \left(\frac{S}{\pi \Delta \nu} \right).$$
(4)

A fenti (4) egyenlet megoldása megadja az összefüggést a gerjesztett állapot populációja, a fényintenzitás ($I(\mathbf{r},t)$), az abszorbeáló molekulák sűrűsége (N) és az átmenetet leíró különböző

paraméterek között. Harmonikus gerjesztés esetén a beeső fényintenzitást leíró egyenlet:

$$I(t) = I_0 [1 + \exp(i\omega t)],$$
(5)

amelynek csak valós része rendelkezik fizikai jelentéssel. Az (5) egyenlet konstans része elhagyható, hiszen csak a modulált hőforrás képes a fotoakusztikus jelkeltésre. Abban az esetben, ha I(t) változása kellő képen lassú, a (4) egyenlet megoldása a következő alakban írható fel:

$$\frac{N'}{N} = \frac{(IS / h \nu \pi \Delta \nu)}{(2IS / h \nu \pi \Delta \nu) + \tau^{-1}},$$
(6)

ahol $\tau^{-1} = \tau_{\rm C}^{-1} + \tau_{\rm R}^{-1}$ jelöli a gerjesztett állapot spontán relaxációs idejét. Nagy fényintenzitás

$$2IS/hv\pi\Delta v \gg \tau^{-1} \tag{7}$$

alkalmazása esetén a (6) egyenlet az $N'/N \approx 1/2$ eredményt adja, azaz az abszorbeáló molekulák egyenletesen oszlanak el a gerjesztett és alapállapot között (optikai telítődés). Megjegyzendő, hogy munkám során impulzusgerjesztés alkalmazásakor fellépett az optikai telítődés, amit az VI. fejezetben vizsgálni is fogom. Kellően alacsony fényintenzitások

$$2IS/hv\pi\Delta v \ll \tau^{-1} \tag{8}$$

alkalmazása esetében a (6) egyenlet a következő alakra egyszerűsödik:

$$\frac{N'}{N} = \frac{IS\tau}{h\nu\pi\Delta\nu}.$$
(9)

A (9) egyenlet értelmében, időben állandó és kellően gyenge fényintenzitás használatakor a gerjesztett állapot molekulasűrűsége arányos a fény intenzitásával. A (2), (3) és (9) egyenletek összevonásával az α fotoakusztikus abszorpció

$$\alpha = N \frac{S \tau}{\pi \,\Delta v \,\tau_c} \tag{10}$$

kifejezéshez jutunk. A (2) egyenlet és a fotoakusztikus abszorpció (10) egyenlettel megadott kifejezése leírják a fényenergia hővé való alakulásának folyamatát.

Valós körülmények között, atmoszférikus nyomású gázok esetében (gáznyomás $\approx 10^5$ Pa), a gerjesztett molekulák sugárzásos átmenetének valószínűsége kicsi, mivel igen rövid a molekulák szabad úthossza. A sugárzáson kívül azonban más relaxációs folyamatok (pl. fotokémiai reakciók vagy másodlagos sugárzás) lejátszódása lehetséges. A hagyományos abszorpciós spektroszkópiával, ami a mintán áthaladó fény intenzitáscsökkenését méri, összehasonlítva a fotoakusztikus spektroszkópia információt ad az abszorpciós folyamat típusáról és időbeli lefolyásáról is, azaz a vibrációs energiaszintek élettartamáról, valamint a vibrációs és transzlációs szabadsági fokok közötti energiacsere sebességéről. A későbbiekben ismertetésre kerülő CO₂ méréseim (IV. fejezet) során a fotoakusztikus módszer a molekuláris relaxációról ad hasznos információt.

II.3.b. Hanghullám generálás

A következőkben tekintsük át a (3) egyenlettel kifejezett hőforrás által keltett akusztikus hullám generálását, amelynek levezetése rezonáns és nem-rezonáns fotoakusztikus kamrák alkalmazása esetében Kreuzer munkásságának köszönhető. Az akusztikus teret jellemző $p(\mathbf{r},t)$ akusztikus nyomás és a $H(\mathbf{r},t)$ hőforrás közötti kapcsolatot az inhomogén (Helmholtz) hullámegyenlet írja le [13]:

$$\nabla^2 p - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\frac{\gamma - 1}{v^2} \frac{\partial H}{\partial t},\tag{11}$$

ahol v a hang sebessége az adott gázban és γ a gáz állandó nyomásra és térfogatra vonatkozó hőkapacitásainak hányadosa. Ez az egyenlet nem tartalmazza a hővezetésből és viszkozitásból származó akusztikus veszteségeket, azok figyelembe vétele empirikus úton történik. Folytonos fénysugár szinuszos (ω körfrekvenciájú) modulációja esetében a fenti (11) egyenlet megoldása felírható a normál akusztikus módusok (p_j) Fourier transzformáltjainak összegeként a következő módon:

$$p(\mathbf{r},\omega) = \sum_{j} A_{j}(\omega) p_{j}(\mathbf{r}).$$
(12)

 $A_j(\omega)$ jelöli a *j*-dik normál módushoz tartozó (komplex) amplitúdót. A p_j normál módusok a homogén hullámegyenlet [13, 14]:

$$\left(\nabla^2 + \frac{\omega_j^2}{c^2}\right) p_j(\mathbf{r}) = 0$$
(13)

megoldásai, amelyek eleget tesznek a peremfeltételnek (merev falú fotoakusztikus kamra esetében az akusztikus sebesség kamra falára merőleges komponense a falnál nulla). A kapott ortogonális módusok hengerszimmetrikus megoldása [13, 14]:

$$p_{j}(r,\phi,z) = g_{j}J_{m}\left(\alpha_{mn}\frac{\pi r}{R_{0}}\right)\cos(m\phi)\cos\left(\frac{k\pi z}{L}\right),$$
(14)

ahol a megfelelő sajátfrekvencia:

$$\omega_{j} = \pi c \sqrt{\left(\frac{k}{L}\right)^{2} + \left(\frac{\alpha_{mn}}{R_{0}}\right)^{2}}, \qquad (15)$$

 g_j normálási tényező; L és R_0 a fotoakusztikus kamra hossza és sugara; r, ϕ és z a henger

koordináták; *k*, *m és n* rendre a longitudinális, azimutális és radiális módusok (II.4. ábra) hullámszáma; J_m az első fajú, m-ed rendű Bessel függvény és α_{mn} a $dJ_m/dr=0$ egyenlet n-dik megoldása $r = R_0$ –nál.



II.4. ábra. Az akusztikus normál módusok hengerszimmetrikus kamra esetén: longitudinális, azimutális és radiális módus

A normál módusok amplitúdóját megkapjuk, ha a (12) egyenletet behelyettesítjük a (11) egyenlet Fourier transzformáltjába

$$\left(\nabla^{2} + \frac{\omega^{2}}{c^{2}}\right) p(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\gamma - 1}{c^{2}} i\omega H(\mathbf{r}, \omega)$$
(16)

és kihasználjuk a p_j sajátfüggvények ortogonalitását. Ennek felhasználásával az inhomogén hullámegyenlet (11) veszteségeket is figyelembe vevő megoldása:

$$p(r,\omega) = \sum_{j} -\frac{i\omega}{\omega_{j}^{2}} \cdot \frac{\left(\frac{\gamma-1}{V_{0}}\right) \int p_{j}^{*} H dV}{1 - \frac{\omega^{2}}{\omega_{j}^{2}} - \frac{i\omega}{\omega_{j}Q_{j}}} p_{j}(r), \qquad (17)$$

$$Q_j = \frac{\omega_j}{2g_j},\tag{18}$$

ahol Q_j a p_j akusztikus módus jósági tényezője (gyakorlatilag az akusztikus veszteségeket figyelembe vevő tényező), p_j^* a (14) egyenlettel megadott p_j normál akusztikus módusok komplex konjugáltját és V_0 a teljes kamratérfogatot jelöli. Az integrál a H hőforrás és a p_j normálmódus közötti csatolást fejezi ki. Szimmetria okokból kifolyólag előfordulhat, hogy bizonyos módusok nem gerjeszthetők, mivel ez az integrál nulla. Adott módusfrekvenciához (ω_j) tartozó jósági tényező nem más, mint a módusfrekvencia (f_0) és a fotoakusztikus teljesítményspektrum ezen frekvenciához tartozó félértékszélességének (Δf) hányadosa, ami a következő formában írható:

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \,. \tag{19}$$

Modulált, folytonos fényforrásból származó fényenergia abszorpciója után kialakuló fotoakusztikus jel a kamra *r*-rel jelölt helyén a *p*-re vonatkozó (17) és a normálmódusokat leíró (14) egyenlettel egyértelműen meghatározott.

A Helmholtz (11) egyenlet megoldása impulzusgerjesztés esetében is felírható a (12) egyenlet szerint, azonban ekkor a normálmódusok amplitúdói időfüggők lesznek, és a következő alakot öltik fel [15]:

$$p(\mathbf{r},t) = \sum_{j} \frac{\alpha(\gamma - 1) \int p_{j}^{*} I dV}{D_{j} V_{0}} p_{j} \exp\left[-\frac{\omega_{j}}{2Q_{j}} g_{j}(t - T_{H}) + i\omega_{j}(t - T_{H})\right], \quad (20)$$

ahol D_j a normált sajátfüggvényekre vonatkozó térfogati integrál, T_H a lézerimpulzus időtartama és I a lézer impulzusának intenzitása. Ez azt jelenti, hogy a hangnyomás jele néhány exponenciálisan csökkenő szinuszos hullám szuperpozicíója.

A kétféle gerjesztési mód esetén kapott akusztikus nyomások összehasonlításával látható, hogy időben állandó amplitúdójú folytonos szinuszos gerjesztés esetén a keletkező akusztikus nyomás amplitúdója időben állandó lesz, és frekvenciája megegyezik a modulációs frekvenciával. Impulzusgerjesztés esetében – a rezonátor akusztikus módusainak frekvenciáitól és a hozzájuk tartozó jósági tényezőtől függő mértékben – a keletkező nyomáshullám exponenciálisan csökkenő amplitúdójú.

Gyakran előforduló feladat ugyanazon fotoakusztikus kamrának fényimpulzussal gerjesztett jeléből folytonos lézerrel történő gerjesztés esetében várható válaszának becslése. Ebből a célból érdemes bevezetni az ekvivalens lézerteljesítmény (W_{Ekv}) fogalmát, ami annak az impulzusnak az energiájával ekvivalens lézerteljesítmény, amely modulált jelkeltés esetében ugyanakkora fotoakusztikus jelet eredményez, mint amekkorát az adott energiájú impulzus kelt. Ez az *E* energiájú impulzus esetében a következő egyenlettel számolható [15]:

$$W_{Ekv} = \frac{\omega_j E}{Q_j},\tag{21}$$

ahol Q_j a rezonátor adott módusához tartozó jósági tényezője és ω_j a folytonos gerjesztés modulációs frekvenciája. A (19) egyenlettel megadott jósági tényezőt a (21) egyenletbe helyettesítve az ekvivalens lézerteljesítmény:

$$W_{Ekv} = E\Delta f \ . \tag{22}$$

Ezt a fogalmat az VI. fejezetben ismertetésre kerülő kétféle (folytonos és impulzusos) gerjesztési technika összehasonlítási vizsgálatánál fogom felhasználni.

II.4. A fényforrás

Ez a fejezet áttekintést ad az általam használt koherens fényforrásokról, külön figyelmet fordítva a később ismertetésre kerülő kísérletekben alkalmazott lézertípusokra.

Egy fotoakusztikus rendszer megfelelő fényforrásának kiválasztásánál mindig három tényezőt kell figyelembe venni. Ezek az egyszerűség (nehezen megfogalmazható, de a gyakorlati alkalmazásnál fontos fogalom), a hangolhatóság (ami megszabja a kvázifolytonosan mérhető gázösszetevők számát), valamint az emissziós sávszélesség. Ez utóbbi igen lényeges tulajdonsággá válik bonyolult gázösszetételű minta szelektív vizsgálata esetében. Annak ellenére, hogy a feketetest sugárzók egyszerű működésűek, valamint a kisugárzott fényük széles hullámhossz tartományt fed le, a használatuk során elért szelektivitás nem kielégítő. Ezzel szemben a lézeres fényforrások alkalmazásával kiváló szelektivitás érhető el, azonban a lézerek egyszerűsége és hullámhossz lefedettsége nem minden esetben optimális. A fentiek alapján teljesen egyértelmű, hogy egy adott alkalmazásra épülő fotoakusztikus rendszer fényforrásának megválasztása alapvető jelentőséggel bír. A lézerek első alkalmazása [10] után már szinte tömegesen jelentek meg a lézeres (eleinte leginkább valamilyen UV lézeres [16]) fotoakusztikával elvégzett kísérletek eredményei. Később az UV lézereket felváltották az infravörös gázlézerek (főként a CO₂ és CO lézer [17]), amelyek alkalmazásával nagyfokú érzékenység érhető el, azonban alkalmazásuk az iparban bonyolult működésük és robosztus méretük miatt nem terjedt el. Napjainkban a félvezető diódalézereken [18, 19] vagy kvantumkaszkád [20] lézereken alapuló fotoakusztikus készülékek iránti érdeklődés növekedett meg, relatív egyszerűségük, hosszú élettartalmuk és automatizálható működésüknek köszönhetően.

Attól függően, hogy milyen halmazállapotú a lézer fényerősítő közege megkülönböztetünk gáz (atom-, ion- és molekula, fémgőz, illetve excímer), folyadék (festék), szilárdtest (kristály, üveg) és félvezető lézereket. A II.2. táblázat áttekintést ad az általam használt fényforrások összehasonlításáról.

A fotoakusztikus jelkeltés, mint már említettem, történhet impulzusos vagy modulációs gerjesztéssel. Az impulzusos technikában nagyintenzitású és rövid impulzusú lézereket használnak fényforrásként. A keltett jel analízise általában abban az időtartományban történik, ahol az igen intenzív akusztikus jel (melynek időbeli alakja egy csillapodó oszcillációnak felel meg) maximális és minimális amplitúdó-különbségéhez rendelhető a mérendő gáz koncentrációja. A zajcsökkentés céljából az egyes impulzusok által keltett jeleket átlagolják. A keltett fotoakusztikus jel sok Fourier komponensből tevődik össze, amelyek egyidőben analizálhatók, azonban rezonáns kamra esetében a kamra rezonancia-frekvenciáján jelentkezik a legerősebb komponens. Az impulzusszerű gerjesztés előnye, hogy a fényenergia akusztikus energiává történő átalakításának hatásfoka nagyobb lehet, mint modulált gerjesztés esetében, ami érzékenyebb detektáláshoz vezethet [21].

	Diódalézer (CO2 mérő rendszer)	CO lézer (fermentációt mérő rendszer)	Nd:YAG lézer (ózonmérő rendszer [*])	Nd:YAG lézer (aero- szol mérő rendszer)
A fény hullám- hossza	Infravörös (1,43 μm)	Infravörös (6,69 – 5,17 nm)	Ultraibolya (266 nm)	IR, látható és UV (1064, 532 és 266 nm)
A fényforrás modulációja	A lézer ára- mának modu- lációja	Mechanikus fényszaggató (chopper)	Q-kapcsolás frekvenciája	Kapuzott impulzusso- rozatok
Hullámhossz- hangolás	Lézer hőmér- sékletével	Rács mechani- kus hangolása	-	-
A fényforrás teljesítménye	1 mW	40 - 1 W	1,5 mW @266 nm	750 mW @1064 nm, 80 mW @ 532 nm, 4 mW @ 266 nm

II.2. táblázat. Az alkalmazott fényforrások összehasonlítása

^{*} a véglegesített változat

Az impulzus üzemmódúakkal szemben a folytonos üzemmódú lézerek külön modulációs technikát igényelnek. Ebből kifolyólag a lézer modulálhatósága is egy fontos paraméter. A moduláció vonatkozhat a lézer amplitúdójára, illetve hullámhosszára, hiszen mindkét esetben időben változik az elnyelődés mértéke, ami fotoakusztikus jelkeltéshez vezet. Az amplitúdó-moduláció alkalmazásakor a lézerfény intenzitását változtatjuk mechanikusan egy megfelelő szaggatóval (chopperrel), elektromos úton (a lézer fényének ki-be kapcsolásával), elektro-optikai eljárás segítségével vagy akuszto-optikai módszerrel [21]. Amplitúdómoduláció alkalmazásával a lézer a szaggatásnak megfelelő periódussal gerjeszt a fény útjába eső optikai abszorpcióval rendelkező minden anyagot. Ebből kifolyólag a kamra be- és kilépő ablakain, illetve a kamra falán történő fényelnyelődéskor keletkező háttérjel csökkentésében a fázisérzékeny detektálás nem segít. Hullámhossz-moduláció esetében a lézer hullámhosszát a detektálandó gáz elnyelési vonaláról periodikus módon lehangoljuk a lézerfény intenzitásának minimális változatásával, tipikusan néhány század nanométerrel, amennyiben keskeny elnyelésű vonallal rendelkező gázokat (CO₂, H₂O, stb.) gerjesztünk. A közeli hullámhossz értékek miatt a környezet fényelnyelése gyakorlatilag egyforma mindkét hullámhosszon, ezért jóval kisebb mértékben jelenik meg az amplitúdó-modulációnál fellépő zavaró háttérjel. Mivel az akusztikus energia konverziós hatásfoka alacsony, a folytonos modulációs technika erősen abszorbeáló anyagok mérésénél előnyös [21].

II.4.a. Gázlézerek

A gázlézerek aktív anyaga üvegcsőbe töltött tiszta gáz (pl. nitrogénlézer) vagy gázelegy (pl. He-Ne lézer). A lézerátmenet történhet atomok, ionok, molekulák elektronállapotai között és molekulák rezgési állapotai között. Az előbbiek ultraibolya, vagy látható fényt sugároznak, az utóbbiak infravöröset. Gyakorlatilag lefedik az optikai színképtartomány nagy részét [22]. A gázlézerek gerjesztése többnyire elektromos kisüléssel történik, hiszen a gázok keskeny abszorpciós vonalai miatt az optikai pumpálásnak nem sok értelme van. A gáztérben elhelyezett elektródákra kapcsolt feszültség hatására kialakuló szikra az egyes molekulákról elektront szakít le. A keletkező kationok és elektronok a jelen levő feszültség hatására felgyorsulnak, más gázmolekulákkal ütközve azokat gerjesztik vagy ionizálják. Így jön létre a plazma, az elektronok, az alap- és a különböző gerjesztett állapotú molekulák, valamint az alap- és a különböző gerjesztett állapotú kationok elegye.

A gáz nyomása alapján megkülönböztethetünk csökkentett, atmoszféra-, illetve többszörös atmoszféranyomású lézereket. A kisnyomású, folytonos gázlézerek viszonylag kis teljesítményűek (1 mW - 10 W), nagy méretűek (0,5 - 2 m) és kis nyalábdivergenciával rendelkeznek. Az impulzus üzemmódú gázlézerekre azonban a nagy nyomás, a nagy hasznos térfogat, a nagy teljesítmény (10 kW - 10 MW) és a széles nyalábdivergencia a jellemző. A legismertebb kisnyomású, folytonos gázlézer típus a He-Ne lézer (atom-lézer) vagy a sokkal nagyobb teljesítményű Ar⁺- és Kr⁺-lézer. A gázlézerek jelentős csoportját alkotják a molekulalézerek, a rezgési-rotációs átmeneteken működnek a CO, CO₂, N₂O és a kémiai lézerek, míg az elektronátmeneteket a N₂ és excimer (KrF) lézerek használják ki.

A kísérleteim során alkalmazott CO gázlézer

A gázlézerek közül egy folyékony nitrogénnel hűtött, csökkentett nyomású CO lézert [23] használtam rizspalánták alkoholos erjedési mechanizmusának tanulmányozása során (V. fejezet). Igen közkedvelt lézer a ppb vagy ez alatti gázkoncentrációk kimutatására nagy teljesítménye és széles hangolhatósági tartománya (8,33 és 4,76 µm között 350 CO vonalra hangolható) miatt, ugyanis ezen az infravörös tartományon számos szervetlen és szerves molekula rendelkezik intenzív abszorpciós színképpel. Másodrendű visszaverődés alkalmazása esetében további nagyjából 300 lézervonal érhető el a 4,08 - 2,63 μm hullámhossz tartományban [24].

A CO gázlézer működése plazmakisülésen alapszik, amely során a CO és N₂ molekulákat rugalmatlan elektronszórás "mozdítja ki" a vibrációs alapállapotukból. A gerjesztett N₂ molekulák ütközések révén átadják energiájukat a CO molekuláknak tovább növelve ezzel az alacsonyabb energiájú vibrációs szintek populációját. A CO molekulák az egymás közötti ütközések révén átadott energia hatására egyre feljebb kerülnek a vibrációs energialépcsőn. Ez a pumpálás annál hatékonyabb, minél alacsonyabb hőmérsékletű a kisülés. Ilyen pumpálás következtében a lézeremisszióban csak a P típusú átmenetek jönnek létre.

A CO lézer multimódusú működése elkerülhető, ha azt a folyékony nitrogén (77 K) hőmérsékletére hűtjük le [25]. Az alacsony hőmérséklet következtében a ro-vibrációs populáció kevesebb és az alacsonyabb energiájú rotációs szinteken oszlik el, ami kisebb mértékű átfedést okoz a szomszédos vibrációs átmenetek között. Az alacsony hőmérséklet következtében a létrehozható populáció inverzió mértéke igencsak megnövekszik, ami maga után vonja a lézer gyenge emissziós vonalainak megjelenését.



II.5. ábra. A CO gázlézer elvi felépítése

Az általam használt folyékony nitrogénnel hűtött CO lézer – melynek elvi felépítése az II.5. ábrán látható – "lelkét" alkotó kisülési csöve megegyezett a Bonni egyetem által készítettel [26]. A cső két végét egy-egy ZnSe (széles transzmissziós tartománnyal rendelkezik az infravörös tartományban) Brewster-ablak zár le, amelyeket kis áramlási sebességű héliumgáz folyamatosan öblít a kisülésből származó szennyeződések lerakódásának elkerülése céljából. Öblítőgázként nitrogén is használható, azonban a hélium alacsony ionizációs potenciálja miatt kis mértékben befolyásolja a lézer működési körülményeit. A lézer gáztöltetének a nagyobb hullámhosszú vonalakra történő optimalizációjával a lézer az 5,00 – 7,94 μm között 250 lézervonalra hangolható (II.6. ábra). A rezonátor belsejében a lézerteljesítmény elérheti akár a 40 W értéket is (5,21 µm hullámhosszon). A hosszabb hullámhosszak tartományában a lézer teljesítménye sokkal kisebb, de az egyes emissziós vonalakon így is eléri az 1 W értéket. A lézerközegként alkalmazott gázkeverék hélium, nitrogén, szén-monoxid és levegő megfelelő arányú keverékéből áll, melynek optimális összetétele mindig az aktuális alkalmazástól függ. A lézer rövidebb hullámhosszakon történő üzemletetése alapjában véve a gázkeverék kisebb CO koncentrációján érhető el. A gázkeverékben a hélium hűtőközegként szolgál, mennyisége nem túl kritikus csakúgy, mint a nitrogéné. Ezzel ellentétben, a lézer teljesítménye a gázkeverék kenti a kisülésben keletkező elektronok hőmérsékletét, ezáltal elősegíti a CO és N₂ vibrációs gerjesztését [27]. Túl sok oxigén jelenléte azonban gyorsabb vibrációs-transzlációs relaxációhoz vezet, ami csökkenti az erősítést. Ezen kívül, az oxigén meggátolja a CO molekulák diszszociációját. A disszociáció eredménye a kisülési cső falán képződő vékony szénréteg, ami néhány napos folyamatos működés után már szabad szemmel is láthatóvá válik. Ez a szeny-nyeződés eltüntethető a hélium-levegő gázkeverék szobahőmérsékleten (20°C) történő néhány órán át tartó kisülésének fenntartásával.



II.6. ábra. A CO lézer rezonátorából kicsatolt fényteljesítmény hullámhossz függése az 5,00 – 7,94 μm tartományban lévő 250 vonalon. A számozott nyilakkal jelölt piros színű vonalak a későbbiek során (V. fejezet) rendre felhasznált CO₂ (1), acetaldehid (2), H₂O (3), háttérjel (4) és két etanol (5, 6) abszorpciós vonalai.

A gázkeverék kisülési csőben való hosszanti (a két szélétől a közepe felé tartó) áramoltatásához egy vákuumpuma (pumpálási kapacitása 8 m³/h) szolgál, amellyel a kisülési cső belsejében lévő gázkeverék megfelelően alacsony nyomáson tartható (a bemutatásra kerülő mérések esetében ez az érték 75 mbar volt). Fele ekkora kapacitású vákuumpumpa alkalmazása kevesebb lézervonalat és kb. 40 %-os teljesítménycsökkenést eredményezett. Nagyobb kapacitású pumpák tesztelése során csekély teljesítménynövekedést tapasztaltak [23].

A lézer adott hullámhosszú vonalra történő hangolása számítógép vezérelt léptetőmotor (Oriel 18512) által irányított rács (230 karcolat/mm) megfelelő dőlési szögének beállításával történik, amely segítségével a lézert főleg elsőrendű visszaverődésben használják. A lézer végtükrén lévő piezo elem végzi a kiválasztott emissziós vonal maximumára történő finom hangolását, a lézerrezonátor hosszának optimalizációjával. A rácsról nulladrendben reflektálódó lézernyalábot, a lézer teljesítményének vizsgálata céljából, egy konkáv tükör egy piroelektromos detektorra fókuszálja.

A CO lézer hosszú távú folyamatos üzemeltetéséhez automatizálni kell a lézercsövet körülvevő folyékony nitrogén tartály feltöltését. Ezt három szintmérő különböző magasságban történő elhelyezésével oldották meg [28]. Abban az esetben, amikor a középső érzékelő hőmérséklete meghaladja a folyékony nitrogén hőmérsékletét, megindul a tartály feltöltése folyékony nitrogénnel mindaddig, amíg a felső érzékelő hőmérséklete el nem éri a 77 K fokot. A folyékony nitrogén tartály kiürülését az alsó érzékelő jelzi. Ekkor a rendszer átkapcsol egy új, teli tartályból történő feltöltésre. Ilyen módon a lézer több napon át folyamatosan működtethető.

A lézerfény modulációját egy aszimmetrikus mechanikai fényszaggató szolgáltatja, amelynek modulációs frekvenciája megegyezik a fotoakusztikus kamrák rezonanciafrekvenciájával. A mechanikus zajok csökkentése érdekében a fényszaggató egy gumiból készült vibrációcsökkentőn helyezkedik el.

Nagyfeszültségű, áramstabilizált tápegység (FUG, Rosenheim, Németország) szolgál a lézerkisülés fenntartásához. A két ágra osztott negatív nagyfeszültségű kimeneteket, amelyek mindegyikében nagyjából 2,3 MΩ nagyságú ellenállás szolgál a lézerkisülés negatív impedanciájának illesztésére, a kisülési cső közepén egymástól 10 cm-re elhelyezkedő katódokra vezették. A nagy illesztési ellenállás teszi lehetővé a lézer működését alacsony áramerősségen. A központi katódok közötti távolság megakadályozza, hogy a kisülés csak az egyik ágban jöjjön létre. Abban az esetben, ha a gázegyensúly nem optimális (pl. enyhe gázszivárgás van az egyik ágban), a kisülési körülmények kedvezőtlenné válnak, és a kisülés nem indul meg mind a két ágban. A probléma elkerülése céljából egy nitrogén gázáramot építettek a lézercső közepébe. A nitrogén a kisülést két ágra osztja, mivel ionizációs potenciálja magasabb, mint a lézer gázkeverékéé. Miután mindkét ágban létrejön a kisülés a nitrogén gázáram leállítása már semmilyen módon sem befolyásolja a kisülést. A földelt anódokat a lézercső két

végén helyezték el, ami lehetővé teszi egyetlen nagyfeszültségű áramforrás alkalmazását, valamint a fotoakusztikus kamra és a fényszaggató lézerablakhoz közeli elhelyezését. Az egyetlen lézervonalon történő optimális működés megvalósítása az elektromos áram és ennek következtében a plazma (rotációs) hőmérsékletének megfelelő beállításával történik; az alacsony rotációs kvantumszámú értékeken az alacsonyabb elektromos áram eredményez nagyobb teljesítményt.

A CO lézer előnyei, mint a szelektivitás, nagy érzékenység, relatív gyorsaság, pontosság, in vivo alkalmazhatóság lehetővé teszik különböző biológiai minták tanulmányozását, mint például rovarok és egyéb élőlények légzési mechanizmusának [23] és élettani funkcióinak [29] nyomon követését, gyümölcsök érési folyamatának [30] és a betakarítás utáni tárolási hatások [31] vizsgálatát. Továbbá, kiválóan alkalmas az ember anyagcsere-folyamatainak [32] elemzésére. Nagy érzékenységének köszönhetően a megfigyelés alatt tartott minták gázkibocsátása azonnal mérhető, és ezzel a folyamatok dinamikai vizsgálatát teszik lehetővé [33], ellenben egyéb vizsgálati módszerekkel, mint például a gázkromatográfiás mérések.

Annak ellenére, hogy a gázlézerek megjelenésével a fotoakusztika az egyik legérzékenyebb laboratóriumi mérőeszközzé vált – ugyanis segítségükkel akár 1 ppt koncentráció is kimutatható, amire addig csak a tömegspektrográfok voltak képesek – a lézerek mérete, bonyolultsága, valamint magas beszerzési és fenntartási költsége miatt nem nyertek alkalmazást a laboratóriumokon kívül.

II.4.b. Szilárdtest lézerek

A szilárdtest lézerek fényerősítése kristályokba vagy üveganyagokba szennyezőként bevitt fémionok energianívói között jön létre. A lézerek aktív közege általában henger alakú, amelynek rezonátor tükreit a két alaplapjára felgőzölögtetett ezüst- vagy más fémréteg alkotja. Pumpálásuk általában optikai gerjesztéssel történik, amelyhez nagyteljesítményű villanócsöveket vagy egy másik lézert használnak (pl. diódalézert). Jellemző rájuk a gázlézerekhez képest kisebb méret (5 - 20 cm), nagyobb erősítés és nagyobb sávszélesség, az igen nagy (impulzus-) teljesítmény és igen rövid impulzusidő. Legismertebb képviselői: rubinlézer, Ti:zafír és a Nd:YAG lézer. Az első szilárdtest lézert (rubinlézert) 1960-ban Maimann építette [34].

A lézer által kisugárzott csúcsteljesítmény több nagyságrenddel megnövelhető az ún. Q-kapcsolt [35, 36] üzemmódban, amikor az impulzus kisugárzási idejét lecsökkentik. Ennek lényege a rezonátor jósági tényezőjének kapcsolása a veszteségek periodikus változtatásával. A II.7. ábra mutatja a Q-kapcsolt rezonátor belsejében lévő veszteségek, erősítés és optikai teljesítmény időbeli alakulását. A lézer pumpálása során, a rezonátoron belüli veszteségek megnövelésével leromlik a rezonátor jósági tényezője, így késleltethető a lézereffektus létrejötte, miközben a populáció inverzió növekszik. Ezek után a rezonátor veszteségeinek hirtelen lecsökkentése következtében nagyon gyorsan kiépül egy intenzív lézersugár, ami egyetlen nagy energiájú impulzus formájában távozik a rezonátorból egy kicsatoló tükrön keresztül kiürítve az erősítő közegben felhal-





mozott erősítési tartalékot. A gyakorlatban Q-kapcsoló lehet egy mechanikusan mozgatott tükör vagy prizma (ez volt a Q-kapcsolás első megvalósítása (1961), amelynek hátránya a nagymértékű optikai veszteségek), elektrooptikai kapcsoló (Pockels-cella), akuszto-optikai kapcsoló (Kerr-cella) vagy valamilyen telítődő anyag (szerves festék) [37].

A szilárdtest lézerek közül a Nd:YAG lézereket használják a legszélesebb körben. Annak ellenére, hogy már a 60-as években beszámoltak a neodímiummal szennyezett YAG kristályok lézer működéséről [38], alkalmazásuk csak a 80-as évek vége felé vált elterjedtté. A YAG kristályok készítésekor speciális ittrium-alumínium-gránit (Y₃Al₅O₁₂) üveget szennyeznek neodímium vegyületekkel. Működhetnek folytonos üzemmódban is, de tipikusan Qkapcsolt üzemmódú lézerek.

A Nd:YAG lézer a négy energiaszintű lézerek közé tartozik, melynek energiadiagramját a II.8. ábra szemlélteti. A neodímium atomokat 730 – 800 nm hullámhosszú optikai gerjesztéssel – amit eleinte nagynyomású, kripton töltésű villanócsövekkel, manapság azonban jellemzően már diódalézerekkel valósítanak meg – az E₁ alapállapotból az E₄ energiaszintre gerjesztik. Innen az atomok nagyon gyors, sugárzásmentes legerjesztődéssel az E₃ energiájú metastabil állapotba jutnak, amelynek kb. 230 µs élettartalma elegendő a nagymértékű populáció inverzió létrehozásához. Erről a metastabil állapotból az E₂ energiaszintre történő legerjesztődés során következik be az 1064 nm hullámhosszú lézerfény kisugárzása. Az $E_2 \rightarrow E_1$ átmenet szintén nagyon gyors termikus legerjesztődés. A sugárzásmentes átmeneteknél az energia a kristálynak adódik át, ezért a nagyteljesítményű Nd:YAG lézereknél aktív víz- vagy léghűtés alkalmazására van szükség. Viszonylag keskeny sávszélességének köszönhetően nagy erősítési hatásfokkal rendelkezik és alacsony pumpáló teljesítményt igényel. A kisugárzott 1064 nm hullámhosszú fényt gyakran frekvenciatöbbszörözik, mint azt én is tettem (VI. és VII. fejezet), nemlineáris kristályok alkalmazásával (532, 355, illetve 266 nm hullámhosszakra).



II.8. ábra. A négyszintű lézer energiadiagramja

A kísérleteim során alkalmazott Nd:YAG lézerek

Munkám során kétféle Nd:YAG lézerrel dolgoztam. Egy impulzus üzemmódú ózonmérő rendszer (VI. fejezet) fényforrásaként villanólámpával gerjesztett gyárilag frekvenciakétszerezett Nd:YAG (Quanta ray, modell: GSR-190-10, Spectra Physics, Mountain View, USA) lézert alkalmaztam. A lézer 10 Hz ismétlési frekvencián működött. A kibocsátott 532 nm hullámhosszú fényimpulzusok félértékszélessége 10 ns értékű volt, melyek energiája elérheti akár a 350 mJ értéket is. A fotoakusztikus mérésekhez szükségtelen ekkora energiamennyiség, ezért a lézer energiáját 532 nm hullámhosszon 25 mJ értékre korlátoztam. A rendszer működéséről részletes információk a [39] irodalomban találhatók. Nyilvánvaló, hogy ez a lézer – ami egy ultrarövid-impulzusú nagyteljesítményű lézerrendszer része [39] – kissé túlméretezett a fotoakusztikus spektroszkópia céljához. Ennek ellenére kiváló lehetőséget biztosított az impulzus üzemmódú gerjesztési technika tanulmányozására. A lézer viszonylag terjedelmes méretű és működése laboratóriumi körülményekhez kötött. A lehetséges gyakorlati alkalmazásokhoz ma már kaphatóak sokkal kompaktabb és egyszerűbb működésű Nd:YAG lézerek.

Az ózon (VI. fejezet) és az aeroszol mérésekhez (VII. fejezet) megépített fotoakusztikus rendszerben egy nagy ismétlési frekvenciájú, Q-kapcsolású Nd:YAG lézert (Spectra Physics, lézerfej VHP80-106Q, tápegység J20I-8S40-16NSI, Mountain View, USA) használtam fényforrásként. A lézer ismétlési frekvenciája pár Hz értéktől 350 kHz értékig állítható, az efeletti frekvenciákon már folytonos üzemmódban működik. A lézer gerjesztése nagy teljesítményű optikai szálba csatolt diódalézer sorral történik. A diódalézer sor minden kisugárzója különálló multimódusú optikai szálba csatolódik. A szálakat együtt kötegelik és vezetik a lézer erősítő közegébe. Ilyen módon a gerjesztő forrás elszigetelődik a lézerfejtől. Ez a csatolási technika a gyártó által szabadalmaztatott ún. FC bar módszer, amellyel 85 %-ot meghaladó csatolási hatásfok érhető el 0,13 vagy ennél még kisebb numerikus apertúrával.

A szilárdtest lézerek teljesítményének optimalizálása során kulcsfontosságú jelentőséggel bír a pumpáló forrás által gerjesztett aktív közeg és az előállítandó lézermódus által elfoglalt aktív közeg térfogatainak átfedése. Ezen átfedés maximalizálását módusillesztésnek nevezzük. A longitudinális geometriájú gerjesztés nyújt optimális módusillesztést, lehetővé téve az optikai szálból kijövő fény fókuszálását az aktív közeg azon térfogatába, amely legjobban megfelel a TEM₀₀ módus térfogatának (II.9. ábra).



II.9. ábra. A Nd:YAG lézer módusillesztésének illusztrációja

A Nd:YAG lézer – mint minden egyéb szilárdtest lézer – aktív anyaga termális lencse effektust mutat a kristályanyag belsejében kialakuló hőmérséklet-gradiens miatt. A hőmérséklet-gradiens ugyanis törésmutató-gradienst eredményez, ami lencseként viselkedik és fókuszálja a kimenő lézernyalábot. Minél több energiát pumpálunk a kristályba, annál nagyobb mértékű lesz a termális lencse effektus és rövidebb a termális lencse effektív fókusztávolsága, azaz a kristály a pumpáló diódák energiájának függvényében változó fókusztávolságú lencseként viselkedik. Ebből kifolyólag a lézer által kisugárzott fénysugár mérete és divergenciája módosulhat a diódák pumpáló teljesítményének változásával. Ennek jelentősége az VI. fejezetben részletezésre kerülő felharmonikus keltésnél látható.

II.4.c. Félvezető lézerek

A félvezető lézerek annak ellenére, hogy szilárd anyagú erősítési közeggel rendelkeznek, működési elvük teljes mértékben eltér az eddig tárgyalt szilárdtest lézerekétől. A félvezető lézerek működése nem vezethető vissza az izolált atomok és molekulák energiaszintjeinek elméletére. Működésük a szilárdtestek elektronszerkezetét leíró sávelméleten alapul. Az első félvezető lézert 1962-ben készítették, alapanyaga GaAs volt [40].

A félvezető eszközök két egymásra rétegelt félvezető anyagból állnak. Az egyik anyag elektrontöbblettel (n típusú félvezető), a másik pedig elektronhiánnyal (p típusú félvezető) rendelkezik. A diódalézer működésének alapja a p-n átmeneti réteg. Ha erre az átmenetre feszültséget kapcsolunk, az átmeneten áram fog átfolyni. Az elektronok átjutnak az átmenet n oldaláról a p-típusú félvezető vegyértéksávjában található lyukakba és az átmenet n oldalán lyukak keletkeznek. Tehát külső elektromos tér hatására az n-típusú rétegből elektronok, a p-típusú rétegből lyukak vándorolnak az átmeneti rétegbe. A p-n átmeneti tartományban az elektronok és a lyukak egyesülése (rekombinációja) [41] következik be, miközben energiájuk fény formájában kisugárzódik, amit rekombinációs sugárzásnak nevezünk. A hullámhosszat az elektronok és lyukak energiakülönbsége szabja meg, ami a félvezető anyag és a szennyezőkoncentráció megválasztásával széles tartományban változtatható. Ha az elektronok és lyukak száma elegendően nagy, azaz elegendően nagy az áram és megfelelő a visszacsatolás, az egyes elektron-lyuk párok sugárzása indukált emisszióval egymáshoz kapcsolódik és beindul a lézerműködés. A spontán sugárzás indukált sugárzásba történő átmenete tehát egy bizonyos áramküszöb felett következik be. A lézerműködésbe való átmenet nemcsak a kisugárzott teljesítmény növekedésében, hanem az egyébként széles sugárzási spektrum és a sugárzás irányelosztásának jelentős összeszűkülésében is megnyilvánul. Visszacsatoló rezonátorként a kristály sík véglapjai szolgálnak, amelyek a kristály nagy törésmutatója miatt tükörként működnek.

A félvezető által emittált fénynyaláb a fényelhajlás miatt divergens (széttartó), ugyanis a kilépő rés mérete a fény hullámhosszának a nagyságrendjébe esik. Növekvő áramerősségeknél a spektrumvonalak száma és a burkológörbe szélessége csökken, ami a diszperzióval (azaz a törésmutató hullámhossz függésével) magyarázható. A diszperzión és diffrakción kívül a félvezető lézer asztigmatikus hibával is rendelkezik, ami hengeres objektív alkalmazásával korrigálható [42].

Ez a lézertípus különleges helyet foglal el a lézerek világában, kis mérete, valamint az árammal való közvetlen vezérelhetőségből eredő olcsó és egyszerű működtethetősége miatt. További előnyt jelent a megbízhatóságuk, hosszú élettartalmuk, valamint a szobahőmérsékleten történő folyamatos üzemmódú működésük. Hangolhatóságuk történhet a hőmérséklet, a gerjesztő áram vagy külső mágneses tér változtatásával, illetve a kristály mechanikus összenyomásával. A hétköznapi félvezető lézerek az infravörös, vörös, illetve kék tartományokban sugároznak. Az elektronikai alkalmazásokban a félvezető lézerek tipikus teljesítménye néhány 10 mW, az anyagmegmunkálásra kifejlesztett diódasorok összteljesítménye azonban elérheti az 1 kW értéket is. A félvezető lézerek legismertebb típusa GaAs alapanyagú, amelyet tellúrral (n típus) és cinkkel (p típus) szennyeznek. A legegyszerűbb félvezető lézer felépítése a II.10. ábrán látható.



II.10. ábra. Egyszerű félvezető lézer felépítésének sematikus rajza

Spektroszkópiai alkalmazásokhoz egymódusú működésűk miatt többnyire elosztott visszacsatolású (DFB: distributed feedback) [43], vagy külső rezonátoros diódalézereket alkalmaznak [44]. A DFB lézerek hullámhossza a hőmérsékletük, illetve a rajtuk átfolyó áram segítségével jellemzően néhány nm hullámhossz tartományon belül hangolható. Ebből kifolyólag általában olyan berendezésekben alkalmazzák, amelyek keskeny elnyelési vonallal rendelkező egyfajta gáz szelektív mérését végzik [45]. A külső rezonátoros diódalézerek egy hangoló rács (Littrow-elrendezés) vagy egy tükör (Littman-elrendezés) mozgatásával hangolhatók [46] általában ~ 10 nm hullámhossz tartományon. A szélesebb hangolhatósági tartományuk miatt több komponenst tartalmazó gázkeverékek egyes összetevőinek egyidejű mérésére is használhatók.

A diódalézerek amplitúdó-modulációja egyszerűen megvalósítható áramuk periodikus nyitóáram alatti és feletti, megfelelő módon kiválasztott értékek közötti változtatásával. Mivel a DFB diódalézerek hullámhossza a rajtuk átfolyó áram függvényében változik, az áram kis mértékű periodikus változtatásával a lézer hullámhossza modulálható. A fentiek alapján, mivel mind a hullámhossz-, mind az amplitúdó-moduláció a DFB lézerek áramának változtatás

sával történik, ezért várható, hogy a modulálás közben járulékos amplitúdó-, illetve hullámhossz-moduláció is történik. Ennek eredménye, hogy amplitúdó-moduláció esetén a lézer sávszélessége megnövekszik, illetve hullámhossz-moduláció esetén fellép egy maradék amplitúdó-moduláció. Külső rezonátoros diódalézer hullámhosszát a rácsból, illetve a tükörből és rácsból álló optikai elrendezés határozza meg [47], aminek nagy frekvenciás mozgatása a lézer stabilitását veszélyezteti. Emiatt a külső rezonátoros diódalézerek esetén leginkábban amplitúdó-modulációt alkalmaznak.

A kísérleteim során alkalmazott félvezető lézer

CO₂ mérésére (IV. fejezet) fényforrásként egy Littman-típusú [42] külső rezonátoros diódalézer rendszert (Sacher Lasertechik, Marburg) használtam. A lézer durva hangolása 1 mW modulációs lézerteljesítmény mellett az 1410 – 1490 nm hullámhossz tartományon egy mikrométercsavar segítségével történt. Egy piezo-léptető végezte a lézer finom hangolását 1 nm szélességű hullámhossz tartományon belül. A diódalézer amplitúdó modulálása stabil hullámhosszon egy lock-in (EG&G PARC 5110) erősítő TTL jelével történt a keskeny vonalszélesség megtartása mellett. A lézer finom hangolásáért felelős piezo-léptetőt a lock-in erősítő egyik digitál-analóg kimenete szabályozta.

II.5. A fotoakusztikus kamra

A fotoakusztikus rendszer másik fő eleme a mérendő gázt tartalmazó fotoakusztikus kamra. Itt nyelődik el a modulált fényforrás fényenergiájának egy része és keletkezik a fotoakusztikus jel, amit a kamrába épített mikrofon detektál. Attól függően, hogy a modulációs frekvencia egybeesik a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciájával vagy sem, megkülönböztetünk rezonáns és nem-rezonáns jelkeltést.

A nem-rezonáns kamra előnye, hogy benne nagy fotoakusztikus jel kelthető, ha a kis kamratérfogatot (néhány cm³) az alacsony modulációs frekvenciával (< 100 Hz) párosítják. A kisméretű kamratérfogat alkalmazása gyors válaszidőt eredményezhet. A nem-rezonáns kam-ra hátránya a nagy zajszintje, ugyanis nemcsak a jel, hanem a zaj is fordítva arányos a modulációs frekvenciával [21]. További hátrányt jelent a folyamatos áramlás melletti mérések nehézkes megvalósítása.

Az utóbbi időben mindinkább elterjedtebbé vált az általam is használt rezonáns fotoakusztikus kamra, melynek rezonancia-frekvenciája a kHz-es tartományba esik. Gyakran

longitudinális rezonátort alkalmaznak, melynek hosszanti mérete az akusztikus hullámhossz nagyságrendjébe esik, míg keresztirányú mérete annál lényegesen kisebb. Egy ilyen rezonátor erősítési tényezője több 100, illetve speciálisan elérheti akár az 1000-es értéket is. A minél nagyobb jel/zaj viszony elérése érdekében a fényforrás modulációs frekvenciájának meg kell egyeznie a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciájával. Ezen túlmenően a lézer működési hullámhosszának egybe kell esnie a detektálandó molekula abszorpciós vonalának maximumával. A fenti két feltétel folyamatos biztosításával valósul meg a kettős optimalizáció, amelynek méréstechnikai megvalósítása külön kihívást jelent a fotoakusztikus spektroszkópiában. Ennek egyik oka a kamra rezonancia-frekvenciájának függése a mérendő gáz hőmérsékletétől, nyomásától [48], illetve összetételétől. A másik okot a lézerfény állandó hullámhoszszának biztosítása jelenti, ugyanis ez megváltozhat (pl. a diódalézerekre tipikusan jellemző az öregedéssel együtt járó hullámhossz elhangolódás). A fentiekből kifolyólag, az említett paraméterek változásait valamilyen módon kontrollálni kell, mert különben jelcsökkenéshez vezethetnek.

A rezonáns fotoakusztikus kamra tervezése és megépítése során figyelembe kell venni, hogy a kisebb átmérőjű rezonátor használata nagyobb fotoakusztikus jelet eredményez, azonban minél kisebb a rezonátor sugara, annál jelentősebbé válik a falán abszorbeált fényből származó háttérjel ingadozása [49]. A fentiek alapján a gerjesztő fényforrás nyalábparaméterei szabnak határt a rezonátor keresztmetszetének. A rezonátor hossza (l_{rez} [m]) határozza meg a kamra rezonancia-frekvenciáját (f [Hz]) a következő összefüggés alapján:

$$f = \frac{v}{2 \cdot l_{rez}},\tag{23}$$

ahol v [m/s] a hang terjedési sebessége az adott gázban. Mivel a fotoakusztikus jel erősítése a rezonátor hosszának gyökével ($\sqrt{l_{rez}}$) arányos [49], a hosszú rezonátor nagyobb fotoakusztikus jelet eredményez, azonban megnöveli a rendszer válaszidejét és méretét is. A rezonátorban keltett fotoakusztikus jel érzékelésének hatásfoka a mikrofon rezonátorhoz történő szoros csatolásán alapszik.

A kamra belső felületén lejátszódó adszorpciós és deszorpciós folyamatok hatásának kiküszöbölése céljából, a méréseket folyamatos gázáramlásban kell elvégezni. A gázáramlást biztosító gáz be- és kivezetéseket oly módon kell a kamrához csatlakoztatni, hogy minél rövidebb legyen a rendszer válaszideje, valamint a lehető legkisebb legyen az okozott áramlási zaj.

A továbbiakban részletesen ismertetem a kísérleteimben felhasznált fotoakusztikus kamrákat, melyek összefoglaló áttekintése a II.3. táblázatban található.

	CO ₂ mérő rendszer	Fermentációt mérő rendszer *	Ózonmérő rendszer * *	Aeroszol mérő rendszer
Rezonancia- frekvencia nagy- ságrendje [kHz]	3 – 4 (gáz- összetételtől függően)	1	4	4
A kamra optikai ablakai	Antireflexiós bevonatú BK ablakok	Zn-Se anyagú Brewster-ablakok	Kvarcabla- kok	Antireflexiós bevonatú BK, ill. kvarcablakok
Kamratérfogat [cm ³]	60	1600	60	22
Rezonátor átmérő- je és hossza [mm]	4,5 x 40	15 x 138 ⁽¹⁾ , ill. 15 x 146 ^(2,3)	7,3 x 40	4 x 36
Puffer térfogat mérete [mm] és alakja	22 x 22 x 22 (kocka)	60 x 75 (henger)	22 x 22 x 22 (kocka)	21 x 19 (henger)
Mikrofon típusa	Knowles EK 3029	B&K 4179 ⁽¹⁾ , ill. Knowles EK 3024 ^(2, 3)	Knowles EK 3029	Knowles EK 3029
Mikrofon érzé- kenysége [mV/Pa]	31	1000 ⁽¹⁾ , ill. 22 ^(2, 3)	31	31

II.3. táblázat. Az általam használt fotoakusztikus kamrák jellemző paraméterei

* a felső indexben szereplő szám mutatja, hogy melyik kamrára vonatkozik az adott éték

* a véglegesített változat

Az SZTE által kifejlesztett fotoakusztikus kamra

A Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék munkacsoportja által kifejlesztett rozsdamentes acélból készült longitudinális rezonáns fotoakusztikus kamra [50] keresztmetszeti rajza a II.11. ábrán látható. A fotoakusztikus kamra két teljesen egyforma rezonátorát 40 mm hosszúságú és 4,5 mm belső átmérőjű rozsdamentes acélcsövek alkotják. A rezonátorok közepén fúrt 1 mm átmérőjű lyukban helyezkednek el a 31 mV/Pa érzékenységű elektrét mikrofonok (Knowles EK 3029), minden rezonátorban egy-egy mikrofon. A fény kamrába történő be- és kilépését a gerjesztésnek megfelelő AR (antireflexiós) bevonatú optikai ablakok teszik lehetővé, amelyeket 2,2 cm oldalhosszúságú, kocka alakú puffer-térfogat választ el a rezonátoroktól. Mind az antireflexiós bevonat, mind a puffer-térfogat célja az optikai ablakok abszorpciójából származó háttérjel csökkentése. A gáz be- és kivezetése gyakorlatilag a kamra két végén került kialakításra. Az alkalmazott akusztikus szűrők ($^{1}4\lambda$ oldalhosszúságú, kocka alakú puffer-térfogatok és $^{1}4\lambda$ karakterisztikus méretű csövek egymás utáni elrendezése, ahol λ az akusztikus hullámhossz) csökkentik a külső és a gáz áramlása által okozott akusztikus zajt. A fotoakusztikus kamra teljes hossza 20 cm és belső térfogata kb. 60 cm³. A kamra akusztikus háttérzaja 150 µPa/W, jósági tényezője pedig 27. A





fotoakusztikus kamrában elhelyezett két rezonátor egyikén halad csak keresztül a lézerfény, így csak ebben keletkezik fotoakusztikus jel. A két rezonátor mikrofon jelét differenciálisan mérve tovább csökkenthető a gáz áramlásából származó zaj és az ablakok abszorpciójából eredő háttérjel. Az ablakok, a gáz be- és kivezetés, a mikrofoncsatlakozások és magának a fotoakusztikus kamrának a külső környezettől való elszigetelése VITON O-gyűrűk biztosítják. Ezt a kamrát használtam CO₂ mérésére (IV. fejezet).

Az aeroszol mérésekre alkalmas (VII. fejezet) hordozható fotoakusztikus készülékben a méretek csökkentése céljából a fentiekben leírt felépítésű és alapanyagú, csak kisebb geometriai mértekkel rendelkező egyrezonátoros fotoakusztikus kamrákat alkalmaztam. Egy ilyen kamra teljes hossza 8,7 cm és belső térfogata 22 cm³. A kamra akusztikus háttérzaja 200 μPa/W, jósági tényezője pedig 10.

A Nijmegeni Egyetem által kifejlesztett fotoakusztikus kamra

Lézerrezonátoron belüli nagy fényteljesítményre és széles hullámhossz tartományon [több µm] alkalmazható egyrezonátoros kamra [49, 51] keresztmetszeti rajza a II.12. ábrán látható. Ez a kamra a CO lézer rezonátorán belüli alkalmazásra készült a Nijmegeni Egyetem fotoakusztikus méréseket végző csoportja által. A kamra lézerrezonátoron belüli helyzetét úgy kellett megválasztani, hogy az a lézerfény minimális nyalábátmérőjénél (nyalábnyak), valamint a lézerfény modulációját adó mechanikai szaggatótól a lehető legtávolabb legyen (az II.5. ábrán ez a pozíció közvetlenül az optikai rács előtt található). A gyakorlatban nem egyetlen, hanem három kamrát helyeztek el a lézerrezonátorban, amelyeket egymástól 5 mm vastagságú nikkel bevonatú rézlap választ el. A rézlapokba vannak beragasztva a kamrák ZnSe anyagból készült optikai ablakai. Mivel jelenleg nincs olyan antireflexiós anyag, ami a CO lézer teljes hullámhossz tartományán olyan kis reflexióképességgel rendelkezik, hogy az ne zavarja a lézer működését, ezért Brewster-ablakok kerültek alkalmazásra. A Brewster-ablak szélesebb hullámhossz tartományon biztosítja az alacsony reflexiót. A ZnSe alig nyeli el a fényt, de a lézerrezonátoron belüli nagy fényteljesítmény és az amplitúdó-moduláció miatt jelentős háttérjel keletkezhet a fotoakusztikus kamrában. Ezt egyrészt az előzőekben már ismertetett ¼λ hosszúságú (75 mm) és 60 mm sugarú, henger alakú puffer-térfogatok alkalmazásával, másrészt az ablakok közelében kialakított változtatható hosszúságú légoszlop beiktatásával csökkentették [49, 51]. A puffer-térfogatok belső falát polírozás után nikkellel vonták be, a vízgőz adszorpciójának csökkentése céljából. Az egyik kamra rezonátorának közepébe Brüel&Kjaer (B&K 4179), a másik kettőbe pedig Knowles (EK 3024) gyártmányú mikrofonokat építettek be. Az első kamra rezonátora vörösrézből készült, amelyet polírozott aranyréteggel vontak be. A második és harmadik fotoakusztikus kamra rezonátorai rendre polírozott vörösrézből, illetve polírozott rozsdamentes acélból készültek [51]. Megjegyzendő, hogy a továbbiakban ismertetésre kerülő mérésekben a rezonátorok anyaga és a mikrofon típusa nem játszott fontos szerepet.



II.12. ábra. Brewster-ablakokkal ellátott rezonáns fotoakusztikus kamra keresztmetszeti rajza. Az ábrán használt jelölések a következők: 1: rezonátor, 2: henger alakú puffertérfogat, 3: puffer gyűrű a puffer-térfogat csökkentésére, 4: ZnSe Brewster-ablak, 5: állítható ¼λ-es szűrő az ablakjel csökkentésére, 6: gáz bevezetés, 7: ¼λ-es fésűs szűrő az áramlási zaj csökkentésére, 8: gáz kivezetés és 9: mikrofon.

A három fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciáját egyenlővé kell tenni, mivel egyetlen fényszaggató szolgál a gerjesztő fénysugár modulálására. A B&K kondenzátor mikrofon 1 inch-es membránja nagymértékben befolyásolta a rezonancia-frekvenciát, ezért az első kamra rezonátorából 8 mm-et levágtak. Az ezután fennmaradó rezonancia-frekvencia

eltérés a rezonátorok megfelelő hőmérsékletre történő felfűtésével kompenzálható. A hőmérséklet érzékelő fejek a rezonátorok közepén helyezkednek el. A rezonátor hőmérsékletének 0,5°C fokkal történő megnövelése nagyjából 1 Hz-es rezonancia-frekvencia növekedést idéz elő ($f_{res} \propto \sqrt{T}$) [51]. A gyakorlatban a kamrák hőmérséklete nagyjából 2-7°C fokkal tért el egymástól; mindegyik kamra hőmérséklete pár fokkal meghaladta a szobahőmérséklet értéket.

A megfelelő konstrukció következtében a kamrák hármas rendszerében bármelyik tag könnyen cserélhető. A kamrák központi része egyenként 75 x 150 x 150 mm térfogatú alumíniumból készült, amelyek közepében képezték ki a rezonátorokat. A rezonátorokra merőlegesen fúrt lyukakban helyezték el a mikrofont, a gázbemenetet és a hőmérsékletérzékelő egységet. A csatlakozásokat VITON O-gyűrűvel szigetelték. A vizsgálni kívánt minta áramlásából származó zaj eredményesen csökkenthető különböző belső átmérőjű (6,4 és 0,8 mm) ¼λ-es csövek sorba kapcsolásával kapott ún. fésűs szűrő alkalmazásával, hasonlóképpen, mint az SZTE OKT által használt rendszerben. A kamrák akusztikus háttérzaj értékei rendre 120, 200 és 900 μPa/W, jósági tényezői pedig 40, 26 és 24.

A hármas kamrarendszerben a zajszint értéke a negyedére csökkent egy korábban alkalmazott egykamrás változathoz [23] képest, lényegében véve a három kamra megnövelt tömegének (50 kg) következtében [28]. A gumiból készült rezgéscsillapítók alkalmazásával próbálták csökkenteni a fényszaggató által keltett mechanikus rezgéseket. Ezen túlmenően, a fotoakusztikus kamrákat zajcsökkentés céljából akusztikus szigetelőanyaggal bevont 2 mm vastagságú acéllemezekből készült akusztikus szigetelődobozzal burkolták.

II.6. A detektáló egység

A fotoakusztikus rendszerek detektáló egysége magában foglalja az akusztikus hullámok mikrofonnal történő érzékelését, ezen jelek felerősítését (előerősítés), a jelfeldolgozó egységet és az esetlegesen szereplő teljesítménymérőt.

A gázfázisú kísérletek során a keltett hanghullámok detektálására érzékeny kondenzátor vagy elektrét mikrofonokat használnak [52]. Mivel munkám során csak kondenzátor mikrofonokat használtam, ezek felépítését és működését ismertetem a továbbiakban.

A kondenzátor mikrofon, – mint ahogy a neve is utal rá – nem más, mint egy légszigeteléses kondenzátor, néhány pF kapacitással. A kondenzátor egyik fegyverzete maga a membrán, ami általában egy műanyag fólia, amelyre fémet gőzölnek, a másik fegyverzete, pedig egy általában szintén fémmel gőzölt kerámia vagy fémdarab [53]. A kondenzátor mikrofon működési elvét a II.13. ábra szemlélteti. A kondenzátorra egyenáramot kapcsolnak, azaz működéséhez tápegységre van szükség. A hanghullámoktól mozgásba jön a membrán, ezzel megváltozik a kondenzátor fegyverzeteinek egymáshoz viszonyított távolsága. Ez változást idéz elő a kondenzátor kapacitásában és a kondenzátor fegyverzeteire kapcsolt feszültségben is. Ennek a feszültségváltozásnak a mértéke megfelel a hanghullámok intenzitásának. A fentiekből látszik, hogy a mikrofon jele a mikrofon kapacitásától, a nyomás okozta kapacitásváltozástól és az alkalmazott feszültség nagyságától függ.



II.13. ábra. A kondenzátor mikrofon felépítése és működési elve

A munkám során Brüel&Kjaer, illetve Knowles gyártmányú mikrofonokat használtam. A B&K mikrofon alacsony saját zajértéke ellenére nem vált igazán elterjedté a fotoakusztikus spektroszkópiában, ugyanis drágább és nagyobb átmérőjű érzékelő fejjel rendelkezik, mint a Knowles mikrofon, valamint működése speciális tápegységet igényel.

A jelfeldolgozás során a mikrofon jelét fel kell erősíteni, hiszen a keletkező fotoakusztikus jel jellemzően a néhány száz nV feszültségtartományba esik, így a rendszerben jelentkező, jellemzően 100 nV nagyságú elektromos zaj nagymértékben ronthatja a rendszer érzékenységét. A mikrofon-erősítő erősítése lehetőség szerint illeszkedik a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciájához, és annak csak néhány száz Hz-es környezetében erősíti a bemenő jelet.

A fotoakusztikus kísérletek során impulzus gerjesztés esetében időben lecsengő, míg modulált gerjesztés esetében időben állandó jel keletkezik. A lecsengő jel elemzése pl. egy oszcilloszkóppal valósítható meg. Ebben az esetben a fotoakusztikus jelet a két egymást követő maximális és minimális csúcsértékek közötti különbség adja. Ezt a módszert ózon mérésére (VI. fejezet) használtam. Az időben állandó jel analízise Fourier transzformációval történik a modulációs frekvencián mért (fázisérzékeny detektorral, általában lock-in erősítővel) amplitúdó és fázis kiértékelésével. Ezt a mérési módszert használtam munkám döntő többségében. A mért jel minden esetben egy adatgyűjtő egységbe (pl. személyi számítógép) kerül további feldolgozásra. A fényforrás fényintenzitásából származó esetleges ingadozások kiküszöbölésére szolgál a teljesítménymérő. A lézerfény intenzitásának csökkenése a fotoakusztikus kamrán való áthaladása során elhanyagolható, mivel legtöbb esetben igen kicsi a mérendő abszorbeáló anyagok mennyisége. Ebből kifolyólag a fotoakusztikus kamra után elhelyezett teljesítménymérő által mért értékek gyakorlatilag megegyeznek a fotoakusztikus kamrába belépő fény teljesítményével. A mért fotoakusztikus jeleket normálva az aktuálisan mért fényteljesítmény értékekkel, azok függetlenné válnak a fényintenzitás fluktuációjától.

II.6.a. Multikomponens analízis

Mivel a fotoakusztikus spektroszkópiában a keletkező jel az adott hullámhosszon elnyelő összes gáz abszorpciójának a következménye, több, megfelelő hullámhosszon történő méréssel a gázelegy minden komponensének koncentrációja meghatározható. Ehhez írjuk fel az (1) egyenlet a következőképpen [54]:

$$J_i = MCP_i \sum_{n=1}^{N} \alpha_{in} c_n , \qquad (24)$$

ahol J_i az *i*-dik hullámhosszon (lézervonalon) mért fotoakusztikus jel, α_{in} az *n*-dik gázkomponens abszorpciós együtthatója a P_i teljesítményű i-dik lézervonalon, c_n az *n*-dik gáz koncentrációja és N a fotoakusztikus kamrában jelen lévő gázok száma. A háttérjelet, amit minden lézervonalon meg kell határozni, egyszerűen egy újabb abszorbeáló gázkomponensként érdemes kezelni. Ennek értelmében, a mérés során elnyelő összes komponens koncentrációjának meghatározása elméletileg N+1 db lézervonalon történő mérést igényel. Megmérve minden lézervonalon a fotoakusztikus jel nagyságát és ismerve minden gáz minden vonalra vonatkozó abszorpciós együtthatóját, minden egyes gázkomponens koncentrációja meghatározható a következő mátrixegyenlettel:

$$c_n = \frac{1}{MC} \sum_{n=1}^{N+1} \alpha_{in} \left(\frac{J_i}{P_i} \right), \quad \text{vagy} \quad \vec{c} = \frac{1}{MC} \vec{\vec{\alpha}} \left(\frac{\vec{J}}{\vec{P}} \right), \tag{25}$$

ahol \vec{c} , \vec{J} és \vec{P} vektor mennyiségek, N+1 elemszámmal és $\vec{\alpha}$ egy (N+1) x (N+1)-es mátrix. Ezt a módszert nevezzük multikomponens analízisnek.

A módszer hatékonysága egy többkomponensű minta analízisénél nemcsak \vec{J} és \vec{P} pontos mérésétől függ, hanem az $\vec{\alpha}$ mátrix tulajdonságaitól is. Abban az esetben, ha sikerül csupa olyan hullámhosszat kiválasztani, hogy az $\vec{\alpha}$ mátrix diagonális legyen, azaz minden egyes hullámhosszon csak egyetlen gázösszetevő abszorbeálja a fényforrás gerjesztő fotonjait,

a probléma leegyszerűsödik, ugyanis a komponensek interferenciája már nem fogja befolyásolni az érzékenységet. A valóságban ilyen egyszerű eset a legritkábban fordul elő.

A multikompenens analízis pontatlansága adódhat abból, hogy a vizsgált gáztérben olyan összetevők is jelen lehetnek, amelyek rendelkeznek abszorpcióval, azonban ezt nem vettük figyelembe a számítások során. Tovább növelheti a mérés pontatlanságát, ha a lézer vonalról vonalra történő hangolása jelentős időt vesz igénybe, mivel ilyenkor nem lehet átlagolással a mérés zaját csökkenteni. A hosszú mérési idő esetén fennáll annak a veszélye, hogy mérés közbe a gáz összetétele megváltozik.

III. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK, CÉLKITŰZÉSEK

III.1. A molekuláris relaxáció hatása a fotoakusztikus jelkeltésre

A fotoakusztikus jel függ a mérendő gáz fizikai és kémiai tulajdonságaitól. Ennek oka, hogy a jelkeltés indirekt módon történik, azaz az abszorbeált fényenergia azon részét érzékeli, ami először hővé, majd nyomáshullámmá alakul át a molekuláris relaxáció, illetve a hőtágulás következtében. Következésképpen kijelenthető, hogy a fotoakusztikus spektroszkópia nem egy abszolút méréstechnika, azaz a fotoakusztikus rendszereket koncentrációmérések előtt kalibrálni kell. Továbbá, fotoakusztikus mérések alkalmával a mérendő gáz fizikai tulajdonságait állandó értéken kell tartani, vagy valamilyen módon mérni kell. A fotoakusztikus jel fizikai tulajdonságoktól (hőmérséklet, nyomás) való függése jól ismert jelenség, amelyek figyelembe vételére már számos megoldás született [48, 55]. A molekuláris relaxáció jelenségét azonban a legtöbb esetben nem veszik figyelembe, annak ellenére, hogy a fotoakusztikus jelkeltés szerves része. Az elhanyagolás gyakran indokolt is, különösen abban az esetben, amikor a molekuláris relaxáció időskálája jóval rövidebb, mint a lézer modulációs frekvenciájának reciproka. Bizonyos esetekben azonban a relaxáció befolyásolhatja a fotoakusztikus jelkeltés hatékonyságát [18, 56].

A CO₂ molekuláris relaxációja [57] N₂ jelenlétében már kellő mértékben ismertetett a 10 μ m hullámhossz tartományban elvégzett CO₂ lézer alapú fotoakusztikus mérések során, amikor a lézer fényét nitrogén vivőgázban lévő szén-dioxid abszorbeálja [58, 59]. Az abszorpció következtében a CO₂ molekula (1,0,0) állapotból a rövid élettartamú (0,0,1) gerjesztett állapotba kerül. Ez az energiaállapot igen közel van a N₂ molekula gerjesztett vibrációs állapotához. A két állapot hullámszámban megadott energiakülönbsége 18 cm⁻¹, ami kisebb, mint a szobahőmérsékletű termális gerjesztés energiája, továbbá a közöttük fennálló rezonáns energiacsere időállandója a μ s alatti tartományba esik [60]. Következésképpen a CO₂ molekula v₃ vibrációs gerjesztett állapotának energiáját ütközés révén átadja az alapállapotú N₂ molekulának. A létrejött N₂ molekula gerjesztett vibrációs állapotának relaxációs ideje pedig 1,6 ms [58], ami által az elnyelt fényenergia igen lassú termalizációja tapasztalható. Míg ez a jelenség a CO₂ lézer esetében a működés kulcsfontosságú része, addig a fotoakusztikus mérések során drasztikusan csökkentheti a jelkeltés hatékonyságát [58].

A szén-dioxid koncentráció dióda lézeres fotoakusztikus elvű mérésére az 1430 nm hullámhossz tartomány ideálisnak látszik, hiszen a közeli infravörös tartományban található szén-dioxid elnyelési vonalak itt a legerősebbek (nem számítva a jelenleg még nehezen elér-
hető 2 mikronos hullámhossz tartományt). Ugyanakkor várható, hogy a molekuláris relaxációs effektus ebben a tartományban is jelentkezik, hiszen az itt gerjesztett átmenetek a korábban említett 10 mikronos átmenetek felharmonikusai. Vízgőz jelenlétében a helyzet lényegesen megváltozik, ugyanis a H₂O molekulák igen hatékonyan elősegítik a vibrációs állapotok relaxációját [61]. Vízgőz jelenléte négy nagyságrenddel csökkenti a N₂ molekulák effektív vibrációs relaxációs idejét, ami ezáltal lecsökken a µs tartományra. A CO₂, N₂ és H₂O molekularendszer 10 µm hullámhossz tartományban lévő vibrációs energiaállapotai közötti átmenetek és azok élettartamai a III.1. ábrán láthatók (standard atmoszférikus nyomáson és 30 % relatív páratartalom esetében) [60, 62].



III.1. ábra. A CO₂ – N₂ –H₂O molekularendszer vibrációs energiaszint diagrammja 10 µm hullámhosszon. Az egyes átmenetek időállandói [60, 62]: $\tau_1 = 2,3 \cdot 10^{-4}$ s; $\tau_2 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ s; $\tau_3 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ s; $\tau_4 = 6,3 \cdot 10^{-7}$ s; $\tau_5 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ s; $\tau_6 = 7,5 \cdot 10^{-7}$ s (standard atmoszférikus nyomáson és 30 % relatív páratartalom esetében)

A fentiek alapján célul tűztem ki:

- Annak vizsgálatát, hogy a várakozásoknak megfelelően fellép-e az 1430 nm tartományban történő fotoakusztikus CO₂ koncentráció mérés esetén a molekuláris relaxáció.
- Olyan mérési módszer és méréskiértékelési eljárás kidolgozását, amellyel a molekuláris relaxáció hatása csökkenthető és így a nitrogén vivőgázban lévő széndioxid koncentráció fotoakusztikus elvű mérésének érzékenysége maximalizálható.
- A molekuláris relaxációnak a fotoakusztikus jel amplitúdójára és fázisára kifejtett hatásának vizsgálatát.

 Annak vizsgálatát, hogy a gerjesztésre használt hullámhosszon (1431,4 nm) lehetséges-e a gyakorlati célokra is alkalmazható CO₂ koncentrációt mérő fotoakusztikus rendszert építeni.

III.2. Fotoakusztikus módszer alkalmazása rizsnövények alkoholos erjedésének vizsgálatához

Élő szervezetek anyagcseréjének dinamikai tanulmányozásához elengedhetetlen a valós környezetbeli (in situ), roncsolásmentes és érzékeny mérési módszerek alkalmazása. A fotoakusztikus méréstechnika nagyteljesítményű fényforrás (pl. CO vagy CO₂ lézer) használatával a fenti feltételeknek teljes mértékben eleget tesz. Munkám során CO lézer alapú fotoakusztikus módszerrel mértem rizsnövények alkoholos erjedésének anyagcseretermékeit acetaldehidet és etanolt.

A növények alkalmazkodása az őket körülvevő állandóan módosuló és változó környezetükhöz igen változatos. Ez az alkalmazkodás eltérő bonyolultságú fejlődési (fiziológiai és morfológiai) formák kialakulásához vezet különösen akkor, ha az alapvető erőforrásokban (tápanyag, hőmérséklet, fény, levegő, víz) hiány lép fel. Ilyen eset áll fenn vizenyős területeken élő fajoknál, amelyeknek szélsőséges környezeti körülményekkel kell megbirkózniuk, hiszen a vízzel átitatott (túltelített) talaj kizárja magából az oxigént, a (növényi) élet egyik nélkülözhetetlen alapelemét [63]. Ilyen esetben a növényi gyökerek és mikroorganizmusok oxigén ellátása nem kielégítő, ugyanis a gázok diffúziója vízben négy nagyságrenddel kisebb, mint levegőben [64], ami oxigénhiány (hipoxia) kialakulásához vezet. Az ilyen környezeti körülmények hatására igen változatos karakterisztikájú morfológiai és biokémiai sajátosságok fejlődnek ki, mint pl. az aerenchyma (ami a növényeket alkotó szövetek levegővel töltött öszszefüggő sejtközi járataiból tevődik össze és kis ellenállású belső csatornát biztosít a gázcsere lebonyolításához a vízzel ellepett és víz felszíne feletti szövetek között [65, 66]), illetve a hajtások sokkal gyorsabb növekedése. Azonban az említett alkalmazkodási módszerek ellenére az áradás súlyos következményekkel járhat, kiterjedt levélkárosodás érheti a növényt [67, 68], illetve annak elpusztulásához is vezethet, a növény fejlettségétől és egyéb tényezőktől (pl. áradás időtartama, az áradó víz hőmérséklete, stb.) függően. Az áradás okozta károsodások fiziológiájának megértése céljából tekintsük át a magasabbrendű növények energiaszerző és energia-átalakító biokémiai folyamatainak összességét, azaz anyagcseréjét (metabolizmusát). Nagy általánosságban ennek három fajtája létezik: fotoszintézis, légzés (respiráció) és erjedés (fermentáció).

Fotoszintézis során a növények szervetlen anyagokból, azaz szén-dioxidból és vízből az elnyelt sugárzási energia kémiai energiává történő átalakítása mellett szerves anyagot, azaz glükózt állítanak elő asszimiláció (szénhidrátok szintézise) révén, miközben oxigén képződik.

Az (aerob) légzés során, amikor a szövetek és a levegő közötti gázcsere teljesen szabadon lejátszódhat, előbb egy rövidebb kémiai reakciósorozat, az ún. glikolízis játszódik le, amit egy hosszabb reakciósorozat, az ún. citrát-kör vagy más nevén Szent-Györgyi-Krebs ciklus követ. A glikolízis alkalmával egy 6 szénatomos glükóz molekula két, egyeként 3-3 szénatomos piroszőlősav (piruvát) molekulára bomlik (III.2. ábra). A glikolízis nem igényel oxigén jelenlétet, de nem is nyerhető belőle sok energia, ugyanis ebben a reakciósorozatban mindössze két ATP molekula keletkezik. A Szent-Györgyi-Krebs ciklus üzemanyaga a glikolízis során keletkező piruvát. A ciklusban a piruvát szénatomjai egy enzimek által vezérelt reakciósorozatban oxidálódnak miközben ATP molekulák szintetizálódnak, ez utóbbi folyamatban az elektrontranszport láncnak is aktív szerepe van. Minden piruvát molekula párból 36 további ATP molekula képződik. A glükóznak egyszerű szervetlen molekulákra (szén-dioxidra és vízre) történő lebontásával a légzés gyakorlatilag az összes, a cukor kémiai kötéseiben tárolt és biológiailag hasznosítható energiát felszabadítja.

Abban az esetben, amikor a növényi szövetek szabad gázcseréje akadályokba ütközik (mint például áradások alkalmával), a külső szén-dioxid fotoszintetikus megkötésének, valamint a beáramló oxigén mennyiségének elégtelensége az erjedés kialakulásához vezet. Az erjedés az a folyamat, amely során a sejt oxigén jelenléte nélkül, valamilyen enzim segítségével jut a szerves vegyületekben tárolt energiához. Ez az energiatermelő folyamat azonban alacsony hatásfokú [69]. Az erjedés az aerob légzés során is lejátszódó glikolízist követi (lásd III.2. ábra). A piruvát molekula oxigén jelenléte nélkül a tejsavas erjedés során tejsavvá alakul át a tejsav-dehidrogenáz (LDH) enzim hatására, illetve az alkoholos erjedés alkalmával először acetaldehidre dekarboxilálódik a piruvát-dekarboxiláz (PDC) enzim hatására, majd a keletkezett acetaldehid etanollá alakul az alkohol-dehidrogenáz (ADH) enzim közreműködésével. Növényeknél nagyfokú általánosítás és egyszerűsítés mellett megállapítható, hogy oxigén hiányában az LDH enzim aktivizálódásával beindul a tejsavas erjedés. A keletkezett tejsav gyors felhalmozódása azonban csökkenti a citoplazma pH értékét, ami gátolja az LDH, és aktivizálja a PDC enzimeket, melynek következtében néhány órán belül elindul az alkoholos erjedés [70]. Vannak azonban olyan növények (mint pl. a rizsnövény), amelyeknél oxigénhiány esetében a tejsavas erjedés elmarad és csak az alkoholos erjedés jelentkezik.

Az alkoholos erjedés során termelt energia (ATP) az aerob légzés során termelt energiának kb. 5,5 %-át teszi csak ki. Annak ellenére, hogy az erjedés energiatermelő hatásfoka ennyire kedvezőtlen, azaz korlátolt energiaforrást jelent a növények számára, valamint hogy végtermékei (az acetaldehid és az etanol) mérgező hatásúak lehetnek magára a növényre nézve, nélkülözhetetlen a szövetek rövid idejű túlélési folyamatában. Még a levegő oxigéntartalmára érzékeny fajok (pl. búza) is rendelkeznek olyan anyagcsere és molekuláris folyamatokkal, amelyek segítségével a túlélési időtartamuk a néhány óráról a pár napra hosszabbítható meg oxigénhiány esetében [63]. Minden növény termel ún. anaerob proteineket, amelyek lehetővé teszik az oxigén jelenlététől független energiatermelő anyagcsere-folyamatok lebonyolítását, amely során különösen fontos az erjedésre képes kiindulási anyagok folyamatos biztosítása [71]. Az oldódó cukrok az oxigénszint adott érték alá történő csökkenése után szinte azonnal transzportálódnak az aerob légzésből a fermentációs anyagcserébe. Ezen cukrok korlátozott mennyisége elindítja a keményítő lebomlását [72], ami további cukortartalékok eléréséhez vezethet.



III.2. ábra. Növények anyagcsere-folyamatainak sematikus áttekintése

Az alkoholos erjedés már régóta ismert anyagcsere-folyamat. Növények esetében már több évtized óta tanulmányozott az áradással szembeni ellenálló képesség jelentősége miatt [64, 68]. Fontos szerepet játszik gyümölcsök tárolása során is. A jelenlegi kutatások szerint az erjedésnek oxigén jelenléte mellett is fontos szerepe van, ugyanis a virágport tartalmazó tokocska kifejlődése, valamint a mag csírázása alatt az aerob légzéssel együtt az etanol termelődése is lejátszódik. Az alkoholos erjedés másik újszerű jellegzetessége a stressz által keltett biológiai jelek átalakításával, és a különböző betegségekkel szembeni ellenálló képességgel való összefüggése. Számos növényi fajnál tapasztalták, hogy káros környezeti tényezők (mint pl. vízhiány, ózonbesugárzás, alacsony hőmérséklet vagy kóros fertőzés) hatására jelentős mennyiségű acetaldehidet és etanolt termeltek, annak ellenére, hogy a környezeti levegő normál, vagy annál magasabb oxigénmennyiséget tartalmazott [70].

Növényeknél egyetlen olyan szervet sem ismerünk, amelyik túlélné a hosszú távú anaerob környezetei feltételeket. Ebből kifolyólag a túlélési folyamatban fontos szerep jut az anaerob körülményeket követő oxigén megjelenésének, ami azonban a sejtek oxidatív károsodásához is vezethet. Az anaerob környezetet követő aerob körülmények által kiváltott hatások közül kiemelkedő az acetaldehid (C_2H_4O) termelődés gyors és nagy mértékű megnövekedése, ami az anaerob körülmények alatt a sejtekben felhalmozódott etanol (C_2H_5OH) oxidációjának a következménye [73, 74]. Ezt a folyamatot okozhatja az alkohol-dehidrogenáz (ADH) enzim által katalizált NAD⁺ függő visszaalakulás, ami egyszerűsített egyenlettel a következő módon írható:

$$C_2H_5OH + NAD^+ \xrightarrow{ADH} C_2H_4O + NADH$$
. (26)

Egy másik alternatív útvonal az acetaldehid gyors és magas szintű kibocsátására az etanol hidrogén-peroxidtól (H₂O₂) függő, kataláz enzim által közvetített peroxidációja lehet:

$$C_2H_5OH + H_2O_2 \xrightarrow{kataláz} C_2H_4O + 2H_2O.$$
⁽²⁷⁾

A hidrogén-peroxid a szuperoxid gyök (O_2^-) terméke, ami a sejtekbe jutó oxigénből ered:

$$Fe^{2+} + O_2 \to Fe^{3+} + O_2^-$$
 (28)

A szuperoxid gyök nagy reakcióképességű és a szuperoxid-dizmutáz¹ (SOD) enzim hatására bizonyos mennyisége hidrogén-peroxiddá alakul át [75] a következők szerint:

$$2O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{SOD} 2H_2O_2 + O_2.$$
⁽²⁹⁾

¹ A szuperoxid-dizmutáz (SOD) fémtartalmú enzim, jelentős antioxidánsnak tekintik. Állati és baktérium-sejtekben azonban, ahol megemelkedett aktivitását észlelték, a sejtek halálát okozta, abban az esetben, ha a kataláz nem volt képes semlegesíteni a keletkezett hidrogén-peroxidot.

Egyes kutatók állítása szerint nem valószínű, hogy az anaerob körülményeket követő oxigén megjelenés utáni néhány percben megfelelő mennyiségű NAD⁺ koenzim áll a növények rendelkezésére a (26) egyenlettel leírt folyamathoz [74]. Ez azt jelenti, hogy ez a reakció túl lassú ahhoz, hogy felelős lehessen az anaerob körülményeket követő oxigén hatására megjelenő gyors acetaldehid kibocsátásért.

Az anaerob körülményeket felváltó normál levegőben lévő oxigén a szövetbe jutva reaktív oxigén származékok (pl. hidrogén-peroxid) és szabad gyökök (hidroxil, peroxid, szuperoxid és hidroperoxid) kialakulásához vezet, amelyek sejtek szétesését és szövetek károsodását idézik elő (oxidatív peroxidáció). A szabadgyökök kémiailag igen reakcióképesek, aminek következtében különféle molekulákat (zsírokat, fehérjéket, a genetikai állományt, valamint a szervezetbe behatoló mikroorganizmusokat is) károsítanak. Elsősorban az oxigénből keletkező szabadgyökök játszanak jelentős szerepet az élő szervezetekben. A reaktív oxigénvegyületek és szabadgyökök elleni védelem az antioxidáns védelmi rendszert képező normális gyökfogó (scavenger) enzimfehérjékkel (pl. kataláz, peroxidáz, SOD) és kismolekulájú antioxidánsokkal (pl. A-, E- és C-vitamin, szelén, karotinok, ubiquinon (CoQ), glutation, húgysav) történik. Természetes körülmények között a reaktív oxigén származékok és szabadgyökök képződése és semlegesítése minden szervezetben állandóan megújuló egyensúlyban lévő folyamat. Különleges fiziológiai körülmények hatására (UV sugárzás, alacsony hőmérséklet, oxigénhiány, stb.) azonban ez az egyensúly felbomlik és a szövetek érzékennyé válnak az oxidatív stressz károsító hatásaira, különösen a lipid peroxidációra (a többszörösen telítetlen zsírsavak szabad gyökök által előidézett lebomlása). A lipid peroxidáció következtében szétesik a sejtmembrán és a sejthártya, ami különböző mértékű károsodást, sőt sejtpusztulást okoz. Ez a peroxidatív károsodás figyelhető meg növényeknél az anaerob időszakot követő normál levegő hatására [76], ugyanis anaerob, illetve mikro-aerob körülmények között a gyökfogó enzimfehérjék képződése és a természetes antioxidánsok aktivitása mérsékelt.

Teljes áradás alkalmával, azaz amikor a növény teljes mértékben víz alá kerül, a korlátozott gázdiffúziót és az alacsony fényintenzitást tekintik a legfontosabb károsító és pusztító hatásnak [77]. Ilyen körülmények között az oxigén hiánya "energiakrízist" [78] válthat ki, ugyanis a lassú belső diffúzió és az igen alacsony, gyakran anaerob mennyiségű oldott oxigén [79, 80] jelenléte miatt a légzést egy kevésbé hatékony energiaszolgáltató folyamat, a korábban már tárgyalt alkoholos erjedés váltja fel. Az áradás okozta károsodás egyéb tényezői a szénhidrát tartalékok kiürülése [81], valamint a belső oxigénképződés elmaradása, a fény és CO₂ hiányának következtében gátolt fotoszintézis miatt. Azonban nem csak a vízzel ellepett időszak fejt ki drasztikus hatást a növények anyagcseréjére, hanem az áradás utáni közvetlen időszak, amikor az áradó víz visszahúzódik és a növényeket, visszatérve a teljes aerob környezeti feltételekhez, oxidatív károsodás érheti.

Pillanatnyi ismereteink alapján megválaszolatlan a kérdés, hogy vajon a gyorsabb vagy lassabb erjedési folyamat vezet a hosszabb idejű túléléshez oxigénhiány esetében. Tisztázatlan továbbá, hogy vajon az oxigénnélkülözés az áradás okozta károsodás fő kiváltó oka, vagy az áradásra való eltérő érzékenység [82] összefüggésben van az oxigénhiány különböző mértékű tolerálásával. Ez a bizonytalanság abból a megfigyelésből származik, amely szerint az áradásra érzékeny fajok megtartják nagyobb érzékenységüket akkor is, ha az áradó víz tartalmaz valamennyi oxigént [83, 84]. Ezen túlmenően, ilyen kísérleti körülmények között nem találtak bizonyítékot anoxiás szövetekre, habár a levelek megsérültek [85]. Ennek ellenére bebizonyosodott, hogy van olyan rizsfajta, ami jobban tűri az anaerob körülményeket, mint más fajták [68]. Ez szükségessé tette az erjedés kinetikájának megvizsgálását a fenti irányvo-nalak mentén különböző oxigénszintek jelenléte mellett.

A fentiek alapján **célul tűztem ki a fotoakusztikus módszer alkalmazását rizsnövények fermentációs anyagcseretermékeinek (etanol és acetaldehid) vizsgálatára.** Ezen belül a következő feladatok teljesítését tűzöm ki:

- A különböző mértékű oxigénhiány rizsnövény anyagcseréjére kifejtett hatásának fotoakusztikus vizsgálatát.
- Az áradást tűrő, illetve nem tűrő rizsfajták alkoholos erjedésének összehasonlítását különböző mértékű oxigénhiány hatására.
- Azon külső oxigénszint meghatározását, ami még elégséges a növény számára a légzés fenntartásához és az erjedés gátlásához.
- Az oxigénhiány által okozott növényi károsodás lehetséges összefüggését az oxidatív peroxidációval, ami az erjedés során, valamint az oxigénhiányát követő újbóli levegő hatására következik be.
- Annak vizsgálatát, hogy fény jelenléte mennyire módosítja az anaerob körülmények során kiváltott folyamatokat, ugyanis fény jelenlétében végzett fotoszintézis által termelt belső oxigén módosíthatja az oxigénszegény környezet által kiváltott reakciókat.

A fentiekben megnevezett célok figyelembe vételével a V. fejezet magában foglal egy részletes összehasonlítást az áradással szemben figyelemre méltó tűrőképességű (FR13A), valamint az áradásra érzékeny (CT6421) genotípusú rizsfajták palántáinak alkoholos erjedése között gáz fázisú anaerob (oxigén nélküli) és ún. mikro-aerob (0,5 % alatti oxigénkoncentráció) jellegű környezeti feltételek mellett, valamint az oxigénhiányos környezetet felváltó levegő hatására. Az energiatermelés mechanizmusában mutatkozó különbségek, a légzéshez szükséges anyagok elérhetősége, valamint a rendelkezésre álló energia hatékonyabb felhasználása különbséget tehet az áradással szemben toleráns és intoleráns fajták között.

III.3. Ózon mérése fotoakusztikus módszerrel

Az utóbbi években egyre nagyobb hangsúlyt fektetünk környezetünk, azaz a Föld védelmére. Környezetvédelmi szempontból a Föld légkörében rendkívül összetett folyamatok játszódnak le. Éppen ezért igen nehéz megállapítani, hogy melyek azok a folyamatok, amelyek természetesnek tekinthetők, és melyek azok, amelyeket káros antropogén hatásnak tulajdoníthatunk. Az azonban bizonyos, hogy a fosszilis energiahordozók elégetése, az ózonréteget károsító gázok kibocsátása és az esőerdők kiirtása negatív hatásokat eredményez, amelyek a legoptimistább becslések szerint is felerősítik a természetben meglévő, negatív hatású folyamatokat (pl. vulkánkitörések, erdőtüzek, stb.). A népesség ugrásszerű megnövekedésének és a fokozódó iparosodás következtében kibocsátott, hatalmas mennyiségű, a bioszférára károsító gázok (CO2, CO, NO2, SO2, stb.), különböző vegyi anyagok, por és nehézfémek következtében évről évre növekszik a mérendő gázösszetevők száma. Részben ezek az anyagok felelősek a globális felmelegedésért, a savas esőkért, az ózonréteg elvékonyodásáért, az elsivatagosodásért és a Föld klímájának megváltozásáért. A környezet károsításnak és szenynyezésének nyomon követése, valamint visszaszorítása céljából egyre nagyobb az igény mind az egyedi (specifikus), mind a multikomponens gázanalízishez szükséges spektroszkópiai módszerek, valamint az ezeken alapuló mérőberendezések fejlesztése iránt [86, 87].

Az ún. nyomgázok közül az ózon (O₃) a Föld légkörének egyik legfontosabb összetevője. Nagyrészt fotokémiai reakciókban képződik. Fontos szerepet játszik a Föld energiamérlegének alakításában. Jelenléte az atmoszférában ellentmondásosan befolyásolja életünk minőségét. A sztratoszférában (a Föld felszínétől 12 - 50 km magasságban) jelen lévő ún. ózonréteg a káros ultraibolya (UV) sugárzás elnyelésével védelmet nyújt a bioszférának. Az ózonréteg elvékonyodása igen káros következményekkel (pl. bőrrák, szürke hályog, vakság kialakulásával) jár. A troposzférában (a Föld felszínétől 12 km magasságig) jelen lévő ózon a troposzférikus szmog egyik fő alkotórésze, infravörös abszorpciója pedig fontos szerepet játszik a globális hőmérsékleti egyensúlyban. Az ózon fotokémiai reakcióképessége hatással van mind a sztratoszféra, mind a troposzféra összetételére, jelentős mértékben befolyásolja az atmoszféra alsó részének hőmérsékleti és kémiai karakterisztikáját. Annak ellenére, hogy számos műholdas és léggömbös technika létezik már a felső légkör ózonkoncentrációjának mérésére [88], a felszínközeli ózon (ahol károsító hatása a legközvetlenebb az emberi egészségre és a környezetre) megfigyelése még mindig aktuális téma. A felszíni ózon nem emisszióval kerül az atmoszférába, hanem másodlagos szennyező anyag, ugyanis fény jelenlétében a nitrogén-dioxid, az oxigén és a szénhidrogének közötti reakció terméke [89]. Emiatt keletkezése és térbeli eloszlása egyenetlen. Számos módszert alkalmaztak már az ózon mérésére [90]. Ezek magában foglalják az UV abszorpciót, a DOAS (differenciális optikai abszorpciós spektroszkópia) módszert, a kemilumineszcenciát és a kémiai titrálás módszerét [91], az elektrokémiai [92] és a LIDAR (light detection and ranging) technikát. Az UV abszorpciós módszert főként a környezeti levegő ózontartalmának mérésére alkalmazzák, mivel nem igényel semmilyen reagenst (ellentétben a kemilumineszcenciás módszerrel), és alkalmas az ózonkoncentráció abszolút módon történő meghatározására [93].

A fotoakusztikus spektroszkópia is számításba vehető, mint az optikai ózonmérés alternatívája, mivel a fotoakusztikus technika az optikai abszorpció mérésén alapszik. Kellően nagy fényteljesítmény alkalmazásával a fotoakusztikus technika által megvalósítható legkisebb kimutatható koncentráció megközelítheti a közvetlen optikai abszorpcióval elérhető értéket.

A fentiek alapján célul tűztem ki:

- Olyan fényforrás megtervezését és megépítését, amely az UV tartományban működik és alkalmas az ózon koncentrációjának fotoakusztikus elvű mérésére.
- Az ózonkoncentráció mérésére alkalmas impulzus üzemmódú és modulált fényforrások összehasonlítását a fotoakusztikus jelkeltés szempontjából.
- Terepi körülmények közötti ózonkoncentráció fotoakusztikus mérését, amellyel a módszer gyakorlati alkalmazhatósága igazolható.

Mivel a célkitűzésben szereplő fényforrás tervezéséhez felhasználtam a nemlineáris optika, a mátrixoptika és a Gauss-nyalábokra vonatkozó ismereteket, a következőkben kitérek ezek rövid ismertetésére.

Egészen a múlt század közepéig minden optikai jelenséget a lineáris optika elméletével magyaráztak. Ennek legfőbb oka a nagy intenzitású – nemlineáris jelenségeket keltő – fényforrás hiánya volt. Az első nemlineáris optikai kísérletet 1960-ban végezte el P. A. Franken [94], aki a rubinlézer által kisugárzott 696,3 nm hullámhosszú fény frekvenciakétszeresét (347,2 nm) állította elő.

A lineáris optikában az alkalmazott térerősség E és az anyag válasza, azaz P polarizációja közötti kapcsolatot a

$$P = \varepsilon_0 \chi E \tag{30}$$

egyenlet írja le, ahol ε_0 a vákuum permittivitása és χ az anyag szuszceptibilitása. Nagyintenzitású lézerfény által keltett térerősség nagyságrendje már megközelíti az atomok között ható erők nagyságrendjét, ami a térerősség és a polarizáció nemlineáris kapcsolatát eredményezi, ugyanis a közeg molekuláinak töltései olyan nagy amplitúdójú kitéréseket szenvednek, amelyek esetében a feltételezett Hooke-törvény érvényét veszti. A nemlineáris effektusok leírásához a polarizációt fejtsük sorba a térerősség-vektor szerint [95]:

$$P_{i}^{\omega} = P_{i}^{0} + \chi_{ij}E_{j}^{\omega} + \chi_{ijl}\nabla_{l}E_{j}^{\omega} + \chi_{ijl}E_{j}^{\omega_{l}}E_{l}^{\omega_{2}} + \chi_{ijlm}E_{j}^{\omega_{1}}E_{l}^{\omega_{2}}E_{m}^{\omega_{3}} + \chi_{ijl}E_{j}^{\omega_{1}}B_{l}^{\omega_{2}} + \cdots$$
(31)

ahol a felső indexek a tér frekvenciáját jelölik, az alsók pedig a derékszögű komponenseket. A fenti sor minden tagja egy vagy több jelenséget ír le. Az általam végzett kísérletek szempontjából a negyedik tag az érdekes, ami a másodharmonikus-keltést írja le abban az esetben, ha $\omega_1 = \omega_2 = \omega/2$, ekkor ugyanis:

$$P_i^{2\omega} = \chi_{ijl} E_j^{\omega} E_l^{\omega} . \tag{32}$$

A tenzor formalizmust elhagyva, a beeső intenzív fényt E elektromos térerősségű hullámokként kezelve, amelyek a dielektrikum (ε permittivitású) egyik helyén – mondjuk –

$$E = E_m \sin \omega t \tag{33}$$

szerint nagy E_m értékű amplitúdóval rezegnek, és ezáltal itt a dielektrikumot a lineárisnál erősebben,

$$P = \chi \left(E + aE^2 \right) \tag{34}$$

alakban polarizálják (itt a egy állandó). A (34) egyenletet a fentibe helyettesítve kapjuk [96]:

$$P = \chi \left(E_m \sin \omega t + \frac{a E_m^2}{2} \left(1 - \cos 2 \omega t \right) \right).$$
(35)

A (32) és (35) egyenletek egy olyan fényhullám keltését írják le, amelynek frekvenciája a beeső hullám frekvenciájának kétszerese. Ez azt jelenti, hogy elegendően intenzív egyszínű fény megfelelő nemlineáris kristályon történő áthaladása esetében a kristályból kilépő fény kétszínű lesz. Ennek a frekvenciaviszonynak a hullámhosszban a λ és $\lambda/2$ felel meg. Ha például a kezdeti hullám infravörös 1,064 µm hullámhosszú, akkor a felharmonikus zöld színű lesz (0,532 µm), ami pontosan az alapfrekvencia kétszerese.

A frekvenciatöbbszörözés gyakorlati megvalósítása a kitűzött célnak legmegfelelőbb nemlineáris kristály vagy kristályok kiválasztásából, valamint a fénysugár terelését és leképezését megvalósító optikai rendszer megtervezéséből tevődik össze. Mivel a felharmonikus intenzitása arányos az alapharmonikus intenzitásának négyzetével, a minél nagyobb frekvenciakonverziós hatásfok elérése céljából célszerű az alapharmonikus sugár lefókuszálása a nemlineáris kristályra. A fénysugarat Gauss-nyalábként kezelve (ω_0 nyalábnyakkal és z_0 Rayleigh-hosszal a III.3. ábra jelölése szerint) az optimális fókuszálás úgy érhető el, ha a fókuszálással kapott Gauss-nyaláb Rayleigh-hossza a frekvenciakétszerező kristály hosszának (*l*) a kétszerese lesz. Ismerve a nyalábnyak és a Rayleigh-hossz közötti összefüggést, valamint a fény λ hullámhosszát, a fent megfogalmazott összefüggés matematikai megfogalmazása a következő [97]:

$$l = 2z_0 = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda}.$$
(36)

Egy fénysugár ω_0 nyalábnyak értéke a fény λ hullámhosszának és a nyaláb Θ divergenciájának ismeretében meghatározható [95]:

$$\omega_0 = \frac{\lambda}{\pi \Theta}.$$
(37)

A fókuszáláshoz szükséges megfelelő optikai elemek kiválasztását és egymáshoz viszonyított helyzetének meghatározását mátrixoptikai számításokkal végeztem. Ehhez fel kell írni az n törésmutatójú közegben történő d távolságú szabad terjedés, illetve az f fókusztávolságú lencse leképező mátrixait [97], melyek rendre a következők:

$$M_{terjedés} = \begin{bmatrix} 1 & d/n \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$
és (38)



III.3. ábra. A Gauss-nyaláb jellemző paramétereinek grafikus értelmezése (ω₀: nyalábnyak és z₀: Rayleigh-hossz)

Az egymás után elhelyezett optikai elemek eredő transzformációs mátrixát (M) megkapjuk, ha az egyes leképezések M_i mátrixait összeszorozzuk a III.4. ábrán vázolt fényterjedésnek megfelelően, a következők szerint:

(39)



III.4. ábra. A fény terjedési irányában elhelyezett optikai elemek transzformációs mátrixai

Egy Gauss-nyaláb paramétereinek módosulását az eredő *M* mátrixszal (melynek mátrixelemei *A*, *B*, *C* és *D*) leírható optikai rendszer által a komplex nyalábparaméter (q_0) segítségével lehet kifejezni az ún. ABCD törvény alapján [97]:

$$q_{01} = \frac{Aq_{00} + B}{Cq_{00} + D} \Longrightarrow Cq_{00}q_{01} + Dq_{01} = Aq_{00} + B.$$
(41)

Ismerve a komplex nyalábparaméter, a nyalábnyak és a hullámhossz közötti

$$q_{0j} = i \frac{\pi \omega_{0j}^{2}}{\lambda_{0}}$$

$$\tag{42}$$

összefüggést, a (38) – (42) egyenletek segítségével kiszámolható az optimális fókuszáláshoz szükséges lencsék fókusztávolsága és azok egymáshoz viszonyított elhelyezkedése.

III.4. Aeroszolok optikai abszorpciójának mérése fotoakusztikus módszerrel

Az ózonmérésre alkalmas fényforrás előállítását frekvenciakonverzióval végeztem, ezáltal egy több hullámhosszon működő fényforrás állt a rendelkezésemre. A kifejlesztett fényforrás alkalmas az alapjában véve strukturálatlan spektrumú anyagok, mint pl. a korom vagy a szálló por mennyiségének szelektív meghatározására.

A korom és a szálló por a légköri összetevők igen jelentős csoportját alkotó aeroszolok közé sorolhatók. Az aeroszolok szilárd vagy cseppfolyós részecskék alkotta olyan diszperz rendszerek, amelyek hordozó közege a levegő. Az aeroszol részecskék fontos szerepet játszanak a légkörkémiában, jelentős hatással vannak a föld klímájára, a globális éghajlatra [98 - 100], a látási viszonyokra és a levegő minőségére [101]. A fentiek mellett az ember egészségére gyakorolt káros hatásuk is régóta ismert. Szoros összefüggést találtak a részecskeméret, valamint a megnövekedett részecske-koncentráció és a légzőszervi, érrendszeri és rákos megbetegedések és halálesetek, valamint a tüdőgyulladás, az asztma és más légzőszervi problémák kockázatának megnövekedése között [102, 103]. A légköri aeroszolok közvetlenül és közvetetten is hatást gyakorolnak a Föld energiaháztartására (sugárzási egyensúlyára). A közvetlen hatásukat az infravörös, a látható és a közeli UV spektrális tartományokba eső sugárzások abszorpciója és szórása által fejtik ki. Az aeroszolok közvetett hatása a felhőképződési folyamatokban betöltött szerepükben nyilvánul meg, ugyanis megváltoztatják a felhő mikrofizikai tulajdonságait és élettartamát. Az aeroszol számos megjelenési formájának (por, homok, korom, füst, tengeri só, vírusok, baktériumok, pollenek, stb.) egyaránt van természeti (pl. vulkánkitörések, erdőtüzek, óceánok párolgása, stb.) és antropogén (pl. fosszilis és egyéb tüzelőanyagok égetése, ipari működéshez kapcsolódó kibocsátások, stb.) forrása. Jelenleg az aeroszolok forrásainak, eloszlásának és optikai tulajdonságainak (abszorpció, szórás, extinkció) hiányos ismerete jelenti a legnagyobb bizonytalanságot az éghajlatra kifejtett hatásuk tanulmányozásában.

A sivatagos területekről származó ásványi porszemcsék alkotta aeroszolok jelentős mértékben hozzájárulnak a légkör teljes aeroszol tartalmához [104]. A porfelhő optikai tulajdonságai a homokszemcsék méretétől és ásványi összetételétől függ, és a légkör vagy pozitív, vagy negatív hőmérsékletváltozását idézi elő. Különösen a sötét színű ásványok (a túlnyomórészt vas-oxidot tartalmazóak) befolyásolják a természetben előforduló szálló por hullámhossz függő tömegspecifikus abszorpciós hatáskeresztmetszetét (az abszorpciós hatáskeresztmetszet és a tömegkoncentráció aránya) a látható spektrális tartományban [105, 106].

A légkör aeroszol tartalmának másik jelentős részét a korom részecskék képezik, amelyek fenyegetést jelentenek a közegészségre [107, 108] és hozzájárulhatnak az üvegházhatáshoz is [109, 110]. Az atmoszférában előforduló korom aeroszolok származhatnak a háztartások fűtése során elégetett (fosszilis) tüzelőanyagokból, a belső égésű motorokból, illetve egyéb ipari forrásokból. Tudományos eredmények alapján [111 - 114] ismert, hogy a különböző aeroszolok (pl. korom, por, ásványi sók) széles hullámhossz-tartományban különböző jellegű optikai abszorpcióval rendelkeznek. Több különböző hullámhosszon elvégzett mérési eredmények alapján várható, hogy az aeroszolok megkülönböztethetővé válnak pl. összetétel vagy forrás alapján. Ebből kifolyólag a környezeti levegő optikai abszorpciójának vizsgálata az UV, a látható és a közeli infravörös spektrális tartományokban információval szolgálhat a biomassza (elsősorban a tűzifa) égetéséből származó és a közlekedési eredetű aeroszolok relatív mennyiségéről.

Az aeroszolok optikai abszorpciójának hagyományos meghatározása történhet a fény transzmissziójának mérésével filteres, illetve különbségi módszerrel. A filteres módszereknél (pl. aethalometer, MAAP (multiangle absorption photometry)) az aeroszol-tartalmú szűrő transzmisszióját, míg a különbségi módszereknél (pl. Lopes, CRD-AES (cavity ring-down aerosol extinction) vagy nephelometer) a gáz fázisban szuszpenzált részecskék transzmisszió-

ját mérik. A vizsgált mintán áthaladó fény intenzitáscsökkenését két jelenség okozza, a fényelnyelés (abszorpció) és a szórás. A két jelenség együttesét extinkciónak nevezzük. Az extinkciós hatáskeresztmetszet tehát a szórási és abszorpciós hatáskeresztmetszetek összege. Ebből kifolyólag az optikai abszorpció a transzmissziós mérésekből eredő extinkciós és egyéb mérési adatokból származó szórási paraméterekből számolható. Az extinkció és a szórás mértéke függ az aeroszolok méretétől és alakjától, valamint a mérés hullámhosszától. Ebből kifolyólag a laboratóriumi kalibrálás során alkalmazott korrekciók értékei a terepi mérések során előforduló aeroszol összetételtől és a levegő páratartalmától függően változhat. Az így keletkező bizonytalanság nem megengedhető sem az abszorpció meghatározásában, sem a klímamodellek ellenőrzése során.

A fentiek ismeretében célul tűztem ki:

- Olyan több hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer megépítését, amelylyel egyszerre mérhető az aeroszol optikai abszorpciója a közeli infravörös, a látható (zöld) és az UV hullámhossz tartományban.
- A megépített több hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszerrel különböző aeroszolok (korom és homok) optikai abszorpciójának mérését a rendelkezésre álló hullámhosszakon.
- A több hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságának igazolását.

IV. CO₂ MÉRÉSE 1,43 µm HULLÁMHOSZON KÜLSŐ DIÓDALÉZERES FÉNYFORRÁSSAL; A MOLEKULÁRIS RELAXÁCIÓ

IV.1. A molekuláris relaxáció hatása a CO₂ fotoakusztikus jelére

A CO₂ molekuláris relaxációjának vizsgálatához használt mérési elrendezés sematikus rajza a IV.1. ábrán látható. Az alkalmazott fényforrás és fotoakusztikus kamrák ismertetése rendre a II.4.c., illetve II.5. fejezetekben találhatók. A modulált lézerfény először a mérő, majd a referencia fotoakusztikus kamrán haladt keresztül. A két (AR ablakkal ellátott, kétrezonátoros) kamra (II.11. ábra) felépítése azonos. A referencia kamra után a fénysugár hullámhossz mérés céljából egy rácsos spektrométerbe (Carl Zeiss, Jena, PGS2) jutott. A fotoakusztikus kamrák mérő és referencia mikrofonjainak jeleit egy saját fejlesztésű előerősítő felerősítette, majd a lock-in erősítő mérte és a további feldolgozás céljából egy számítógép mentette el.



IV.1. ábra. A mérési elrendezés sematikus ábrája (TSZ: tömegáramlás szabályozó). A nyilak jelölik a gáz áramlási irányát.

A kísérletekhez szükséges gázelegyek előállítására 100 % szén-dioxid, 100 % argon, 100 % nitrogén tartalmú gázpalackokat használtam, amelyek tisztasága 99,995 % volt. A megfelelő összetételű gázáramok előállítását tömegáramlás szabályozókkal (Tylan General) végeztem. A különböző koncentrációjú mintákat véletlenszerű sorrendben állítottam elő. A mérések alatt a vizsgált gázminta 200 cm³/perc áramlási sebességgel áramolt a mérő fotoakusztikus kamrán keresztül. A referencia kamrát tömény szén-dioxiddal töltöttem fel. A mérések során a gáznyomás a kamrákban atmoszférikus volt.

Első lépésként felvettem tiszta CO₂ spektrumát 1431–1432 nm hullámhossz tartományon és összehasonlítottam a HITRAN adatbázisban szereplő spektrummal. Jó egyezést találtam a mért és az irodalmi spektrumok között (IV.2. ábra). A CO₂ fotoakusztikus mérésére a továbbiakban az 1431,4 nm hullámhosszon lévő abszorpciós vonalat választottam.



IV.2. ábra. A 100 % CO₂ mért (folytonos fekete görbe) és a HITRAN adatbázis segítségével számított (folytonos kék görbe) spektrumai

IV.2. A rendszer kalibrációja

A fotoakusztikus rendszer kalibrálása céljából a szén-dioxidot különböző arányokban kevertem először argonnal, majd nitrogénnel külön-külön oly módon, hogy az előállított gázkeverék szén-dioxid koncentrációja 0 és 100 % közötti értékeket vett fel. Mivel a fotoakusztikus jel, azaz a hang sebessége függ a közeg összetételétől, minden egyes előállított gázösszetételen felvettem a fotoakusztikus kamrák (akusztikus) rezonancia görbéit. Méréseim alapján megállapítható, hogy a mérő kamra rezonancia-frekvenciája 3010 és 4010 Hz között változott a gázösszetételtől függően. Mivel a referencia kamra 100 % szén-dioxidot tartalmazott, ennek rezonancia-frekvenciája mindig 3010 Hz volt. A spektrumok felvétele előtt a lézer modulációs frekvenciáját a mérőkamra mért akusztikus rezonancia-frekvenciájára állítottam. A mért fotoakusztikus spektrumok lefedték az 1431,3 – 1431,5 nm hullámhossz tartományt. Minden egyes hullámhosszon felvettem mind a mérő, mind a referencia kamra fotoakusztikus jelének amplitúdóját és fázisát, valamint a piezo-léptető aktuális feszültségét.

A tömény szén-dioxiddal töltött referencia kamra a mérések során fontos szerepet töltött be. Egyrészről, referenciaként szolgált a lézer hullámhosszának pontos meghatározásában, ugyanis alacsony gázkoncentrációk, vagy több abszorbeáló gázkomponens mérése során nem mindig egyértelmű a mérni kívánt gáz abszorpciós maximumának pontos helyzete. Ennek megfelelően a referencia kamrában mért fotoakusztikus jel alapján meghatározott karakterisztikus hullámhosszakon rögzített mérőkamra fotoakusztikus jelét használtam fel a kiértékelésekhez. Másrészről, az optikai teljesítmény ingadozásának kiküszöbölésére használtam a referencia kamrát teljesítménymérő helyett, hiszen az (1) egyenlet szerint, változatlan hullámhossz és gázkoncentráció mellett a fotoakusztikus jel ingadozása csak a fényteljesítmény függvénye. Ebből kifolyólag minden mérés a referencia kamrában mért fotoakusztikus jel amplitúdójának rögzítésével kezdődött. A továbbiakban, a mért jelek teljesítményfüggetlenítése céljából a mérő kamrában mért minden fotoakusztikus jel amplitúdóját megszoroztam ezen kezdeti és az éppen aktuálisan mért referencia jel amplitúdójának hányadosával.

A fényteljesítményre normált fotoakusztikus jelek amplitúdóit ábrázolva a CO_2 koncentrációjának függvényében megkapjuk a kalibrációs görbéket, amelyek (alacsony CO_2 koncentráción) a IV.3. ábrán láthatók. Az ábrázolt hibahatárok az ismételt mérések 3σ szórásnak felelnek meg. Ebben a koncentráció tartományban lineáris kalibrációs egyenesek illeszthetők a mérési pontokra, amelyek meredeksége rendre 0,043 nV/ppm száraz nitrogén és 0,31 nV/ppm argon vivőgázban [115]. A görbék meredekségeiből és a hozzájuk tartozó szórásértékekből meghatároztam a minimálisan detektálható CO_2 koncentrációt, ami nitrogén vivőgázra 11000 ppm (1,1 %), argonra pedig 1520 ppm értéknek adódott. A fentiek alapján megállapítható, hogy nitrogén vivőgázban nagyjából egy nagyságrenddel kisebb a fotoakusztikus módszer érzékenység, amit a relaxációs effektus fellépésével lehet magyarázni az alábbi módon. Az 1431,4 nm hullámhosszú foton elnyelésével a CO_2 molekula a (0,0,3) gerjesztett állapotba kerül, ahonnan a kísérleti körülményektől függően kétféle útvonalon juthat vissza alapállapotába [116]. Az egyik lehetséges útvonal szerint ütközik az alap- vagy már gerjesztett állapotba lévő N₂ molekulákkal, ami a CO_2 molekulákat először a (0,0,2), majd újabb ütközés révén a (0,0,1) állapotba juttatja, a felesleges energia, pedig a N₂ molekula valamelyik vibrációs gerjesztett állapotában tárolódik. Az ütközés időskálája a ps tartományba esik [116]. A (0,0,1) gerjesztett állapotú CO₂ molekula energiája az előző bekezdésben ismertetettek szerint ütközéses vibrációs-transzlációs energiacserével az alapállapotú N2 molekula hosszú élettartamú legalacsonyabb gerjesztett vibrációs állapotában tárolódik. A CO₂ molekula (0,0,3) gerjesztett állapotának másik lehetséges relaxációja a rezonáns energiacsere N2 molekulával 7000 cm⁻¹ hullámszám környékén. A CO₂ molekula 3v₃ gerjesztett energiaszintjének hullámszámban kifejezett középpontja 6986,2 cm⁻¹ [117]. A N₂ molekula (v₀=2330,7 cm⁻¹) alapátmenetének [118] és (v_1 =14,06 cm⁻¹) anharmonikus tényezőjének alapján, ezen alapátmenet második felharmonikusa 7030,5 cm⁻¹ hullámszámon található. Tehát a két vibrációs felharmonikus sáv közötti energiakülönbség mindössze 44 cm⁻¹. Mivel a rezonáns energiaátadás energiakülönbsége kisebb, mint a termális gerjesztés energiája, ami szobahőmérsékleten nagyjából 200 cm⁻¹, az energiaátadás csakugyan lejátszódhat. A keletkező magasabb vibrációs felharmonikus állapotú N2 molekulák nagyon rövid idő alatt jutnak a hosszú élettartamú első gerjesztett vibrációs állapotukba. A fentiek alapján kijelenthető, hogy mindkét relaxációs útvonal ugyanabban a gerjesztett N2 állapotban végződik. Abban az esetben, ha a N2 molekulák száma nagymértékben meghaladja a CO2 molekulákét, az abszorbeált fényenergia jelentős mennyisége a N2 molekula első vibrációs gerjesztett állapotában halmozódik fel. Ezen állapot lassú relaxációja csökkenti a fotoakusztikus jel nagyságát [58].



IV.3. ábra. A kalibrációs görbék ábrázolása 0 - 10 % CO₂ tartományban N₂ (●) és Ar
 (▲) vivőgázok esetében. Az ábrázolt szórás 3σ értéknek felel meg.

Magasabb CO₂ koncentrációkon (10 % felett) száraz nitrogénben felvett kalibrációs görbe nemlineárissá válik, mivel csökken a nitrogénmolekulák száma, amelyekkel a gerjesztett állapotú CO₂ molekulák ütközhetnek, és ezzel párhuzamosan csökken a N₂ molekulákban tárolt energia mennyisége. Száraz argonban felvett CO₂ kalibrációs görbe a teljes koncentráció tartományban lineáris maradt (IV.4. ábra).



IV.4. ábra. A CO₂ argon (▲) és N₂ (●) vivőgázban felvett kalibrációs mérési pontjai. Argon vivőgáz esetében egyenes illeszthető a kalibrációs pontokra (—).

IV.3. Vízgőz hatása a molekuláris relaxációra

Az előzőekben ismertetettek szerint a vízgőzmolekulák hatékonyan elősegíthetik a vibrációs állapotok relaxációját [118]. Ennek igazolása céljából a mérési elrendezést (IV.1. ábra) egy vízzel töltött üvegküvettával egészítettem ki, ami a gázkeverék szabályozott mértékű felnedvesítését valósította meg. Mivel a gázáram nedvességtartalma erősen függ a környezet hőmérsékletétől, a küvetta stabil hőmérsékletét ($24,0 \pm 0,1^{\circ}$ C) egy hőfokszabályozó biztosította. Ezen a hőmérsékleten a telített vízgőz koncentrációja 3,70 (± 0,02) %. Továbbá, a rendszert kiegészítettem egy nitrogén vivőgázban 1% CO₂ tartalmú gázpalackkal, amellyel az alacsony koncentrációs méréseket végeztem. A módosított rendszer sematikus ábrája a IV.5. ábrán látható.

Először felvettem nitrogén vivőgáz telített vízgőz spektrumát 1431-1432 nm hullámhossz tartományon és összehasonlítottam a CO₂ spektrumával (IV.6. ábra). Az ábrán jól lát-



IV.5. ábra. A kiegészített mérési elrendezés sematikus ábrája



IV.6. ábra. 100 % CO₂ (folytonos fekete görbe) és N₂ vivőgázban lévő telített vízgőz (szaggatott kék görbe) mért spektrumai. λ_1 és λ_2 a kiértékeléshez felhasznált karakterisztikus hullámhosszak.

szik, hogy a kiválasztott CO₂ vonal ($\lambda_2 = 1431,4$ nm) két szomszédos vízgőzvonal közötti lokális minimumban található. Ezek után felvettem nitrogén vivőgázban lévő 1 % CO₂ koncentrációjú felnedvesített gázminta spektrumát (IV.7. ábra). A szaggatott vonallal ábrázolt görbe a referenciakamrában lévő tömény CO₂ mért amplitúdó-spektruma. Az ábra alapján kijelenthető, hogy a nedvesítés hatására jól kivehetővé válik a CO₂ abszorpciós vonala, azonban ezzel párhuzamosan megjelenik a vízgőz abszorpciós vonala is. A jelentkező spektrális átfedés miatt a fentiekben használt kiértékelési eljárás már nem alkalmazható, ezért a következő fejezetben részletezett módosított kidolgozási eljárást alkalmaztam.



IV.7. ábra. Nedves nitrogén (■) vivőgázban felvett 1 %-os CO₂ spektruma 1431,4 nm hullámhosszon. A referenciakamrában lévő tömény CO₂ spektrumát szaggatott fekete görbe jelöli. λ₁ és λ₂ a kiértékeléshez felhasznált karakterisztikus hullámhosszak.

IV.4. Nedves gázminták kiértékelési módszere

Az eddigiekben ismertetettek szerint a szén-dioxidot tartalmazó nitrogén gáz felvizesítése eredményeként a CO₂ relaxáció hatása megszűnt, és várható, hogy a rendszer érzékenysége jelentősen megnő. Ugyanakkor a felvizesítés hatására spektrális interferencia lép fel. Ezért a potenciálisan megnövelt érzékenységű mérések tényleges megvalósításához szükség van egy olyan eljárás kidolgozására, amellyel a fellépő spektrális interferencia kiküszöbölhető, azaz az 1431,4 nm hullámhosszon a teljes fotoakusztikus jelből ($J(\lambda_2)$) megkülönböztethető a CO₂ ($C(\lambda_2)$), illetve a vízgőz ($V(\lambda_2)$) járuléka. Megjegyzendő, hogy míg a vízgőz hozzájárulása a fotoakusztikus jelhez meghatározható CO₂ nélküli felnedvesített vivőgázban történő mérésekkel, addig a CO₂ molekuláris relaxációtól mentes jelét csak vízgőz jelenléte mellett lehet meghatározni. Abban az esetben, amikor nedves gázok vízgőz tartalma teljesen állandó, a CO₂ hozzájárulása a mérhető fotoakusztikus jelhez könnyen meghatározható, ugyanis a mért fotoakusztikus jelből ki kell vonni a vízgőz fotoakusztikus $V(\lambda_2)$ jelét. Azonban, mivel a vízgőz koncentráció még a temperált nedvesítő küvettában is változhat (hiszen a ±0,1°C hőmérséklet instabilitás 24°C-on nagyjából 260 ppm vízgőzkoncentráció-ingadozást eredményezhet), az éppen mért aktuális vízgőztartalom pontos meghatározásához párhuzamos méréseket kell végezni egy megfelelő referencia hullámhosszon, ahol a CO₂ abszorpciójából származó fotoakusztikus jel elhanyagolható a vízgőz jeléhez képest. Referencia hullámhossznak a CO₂ 1431,4 nm hullámhosszon lévő abszorpciós maximumát közvetlenül megelőző minimumot választottam és a IV.6. és IV.7. ábrákon λ_1 –gyel jelöltem ($C(\lambda_1) \approx 0$). A CO₂ mentes nedves nitrogénben történő mérések során az aktuális vízgőz-koncentráció eltérésről számot adó ($J(\lambda_1)/V(\lambda_1)$) hányadossal megszorozva a $V(\lambda_2)$ értéket, a vivőgáz vízgőz-koncentrációtól függő hozzájárulását a következő módon vontam ki a mért fotoakusztikus jelből ($J(\lambda_2)$):

$$C(\lambda_2) = J(\lambda_2) - J(\lambda_1)V(\lambda_2)/V(\lambda_1).$$
(30)

Megjegyzendő, hogy ez az egyenlet csak abban az esetben érvényes, ha minden egyes fotoakusztikus jel fázisát is figyelembe vesszük. Ez oly módon történhet, hogy a mért amplitúdó és fázisértékekből kiszámoljuk a fotoakusztikus jel x és y koordinátáját, ezekkel végezzük el a fenti számolást, majd a kapott x és y koordinátákat visszaalakítjuk amplitúdó értékekké.



IV.8. ábra. Nedves N₂ (**-**) vivőgázban lévő CO₂ kalibrációs egyenese a 0 - 10 % CO₂ tartományban. Az ábrázolt szórás 3σ értéknek felel meg.

A fenti (30) egyenlettel számolt $C(\lambda_2)$ értéket tekintettem az adott CO₂ koncentrációhoz tartozó fotoakusztikus jelként. Az így kapott kalibrációs görbe (alacsony CO₂ koncentrációkon) a IV.8. ábrán látható. Az ábrázolt hibahatárok az ismételt mérések 3 σ szórásnak felelnek meg. A kalibrációs egyenes meredeksége 0,41 nV/ppm értéknek adódott [115], ami közel egy nagyságrenddel nagyobb, mint amit száraz nitrogén vivőgázban lévő szén-dioxidra kaptam (0,043 nV/ppm). Ennek ismeretében nedves nitrogén vivőgázban a legkisebb kimutatható CO₂ koncentráció 1150 ppm [115]. Már a IV.7. ábra alapján is megállapítható, hogy nitrogénben lévő CO₂ mérésére szolgáló fotoakusztikus rendszer érzékenysége nagymértékben megnövelhető a vivőgáz szabályozott nedvesítésével.



IV.9. ábra. Felnedvesített nitrogén vivőgázban levő 1% CO₂ fázis-spektruma (■) 1431,4 nm hullámhossz környékén. A referenciakamrában lévő 100 % CO₂ mért spektrumát szaggatott kék görbe jelöli. λ₁ és λ₂ a kiértékeléshez felhasznált karakterisztikus hullámhosszak.

Megjegyzendő, hogy a kalibrációs görbék (IV.3. és IV.7. ábrák) meredekségei alapján nedves nitrogén vivőgázban nagyobb érzékenység érhető el, mint argon vivőgáz esetében. Ez azzal magyarázható, hogy argon gázban a gerjesztett CO₂ molekulák relaxációja alapállapotba egy viszonylag hosszabb élettartalmú köztes állapoton keresztül történik, ami a fotoakusztikus jel intenzitásának némi csökkenését eredményezi [58]. Ezt a viszonylag lassú relaxációt vízgőz jelenléte felgyorsította.

Megjegyzendő továbbá, hogy nedves nitrogén vivőgáz esetében alternatív módszerként a λ_1 és λ_2 hullámhosszakon mért fotoakusztikus jelek fáziskülönbsége (IV.9. ábra) is felhasználható a CO₂ koncentrációjának meghatározásához. A kapott kalibrációs egyenes meredeksége 0,0014°/ppm, a fázis-meghatározás szórása, pedig $3\sigma = 4^{\circ}$, amiből a legkisebb meghatározható koncentráció 2850 ppm.

IV.5. A CO₂ mérés gyakorlati alkalmazhatósága 1431,4 nm hullámhosszon

A szén-dioxid bizonyos ipari folyamatok egyik fő szennyezőanyaga és döntő szerepet játszik biológiai rendszerek működésében is. A gyakorlati alkalmazásban lehet, hogy nem keltene nagy érdeklődést egy kizárólag szén-dioxid mérésére alkalmas fotoakusztikus rendszer, ugyanis egy diódalézer alapú fotoakusztikus mérőkészülék sokkal drágább, mint pl. a nemdiszperzív infravörös CO₂ detektorok. Azonban, határozott az érdeklődés olyan mérőrendszerek iránt, amelyek egyetlen lézeres fényforrás felhasználásával alkalmasak gázkeverékek több komponensének (kvázi) egyidejű detektálására.



IV.10. ábra. A CO2 abszorpciós vonalai a közeli infravörös hullámhossz tartományban

A HITRAN adatbázis szerint [117] a közeli infravörös tartományban három lehetséges hullámhossz tartományon (2000, 1600 és 1430 nm környéke) mérhető a CO₂ (IV.10. ábra). A legerősebb abszorpciós vonalak 2000 nm környékén találhatóak, azonban ezen a hullámhoszszon sugárzó diódalézerek magas ára akadályozza ipari alkalmazásukat. A két másik hullámhossz tartományon emittáló diódalézerek kereskedelmi forgalomban kaphatók. Ezeken a hullámhosszakon a CO₂ abszorpciós vonalainak erőssége azonos nagyságrendű, azonban az 1430 nm környékén lévő vonalak kb. háromszor olyan erősek, mint az 1580 nm környékiek. Ez a két különböző hullámhossz tartomány tulajdonképpen lehetőséget nyújt eltérő összetételű gázok CO₂ tartalmának mérésére. 1550 nm környékén az ammónia, a kén-hidrogén és a szén-monoxid mérhető párhuzamosan a szén-dioxiddal, míg 1430 nm környékén a vízgőz erős abszorpciós vonalai mellett a szénhidrogének is detektálhatók. Az utóbbi hullámhosszon történő CO₂ mérés a későbbi esetleges földgáziparban való alkalmazhatósága miatt előnyösebb.

Az előző fejezetekben ismertetett módon 1431,4 nm hullámhosszra kapott minimálisan detektálható CO₂ koncentrációkat 1 mW teljesítményű diódalézer alkalmazásával értem el. Ma már kapható ugyanerre a hullámhosszra 40 mW teljesítményű diódalézer, amellyel az általam kifejlesztett fotoakusztikus rendszerrel elérhető 30 - 40 ppm legkisebb kimutatható CO₂ koncentráció már sok alkalmazási lehetőséghez elégséges lenne. Ez azonban csak elméleti határ, nem szabad megfeledkezni arról, hogy a jelenlegi körülmények alapján az amplitúdó-spektrumból meghatározott fotoakusztikus jel bizonytalansága ötször nagyobb, mint a fotoakusztikus mérések akusztikus háttérzaja (<100 nV). Ez a viszonylag nagy szórás a hozzáadott vízgőz-koncentráció bizonytalanságából származik. Annak ellenére, hogy a vízgőzkoncentráció ingadozásának közvetlen hatását a fotoakusztikus jelre az (30) egyenlet alkalmazásával kiküszöböltem, annak közvetett hatása – a vízgőz-koncentráció CO₂ relaxációs hatásfokára gyakorolt befolyása – még jelen volt. Ebből kifolyólag a rendszer érzékenységének növeléséhez egy pontosabb hőmérséklet stabilitáson alapuló nedvesítési módszer alkalmazására van szükség.

Ki kell hangsúlyozni, hogy a tapasztalt molekuláris relaxáció ugyan szükségessé teszi a nitrogén gázáram nedvesítését, ennek ellenére a fentiekben leírt rendszerrel lehetséges a bejövő gázminta vízgőz-koncentrációjának mérése is. Ebből a célból még egy fotoakusztikus kamrát kellene a fényútba helyezni, amelyen a nedvesítetlen gázminta áramolna keresztül. A gázáram az első mérő kamra után jutna a nedvesítőbe, majd a második fotoakusztikus kamrába a CO₂ mennyiségének mérése céljából. Alternatív megoldást jelentene a gázáram megfelezése, az egyik ág a nedvesítőn keresztül áramolna az egyik fotoakusztikus kamrába, míg a másik ág nedvesítés nélkül egy másik fotoakusztikus kamrába.

IV.6. Összefoglalás

Egy külső rezonátoros diódalézeren alapuló fotoakusztikus rendszert építettem a CO₂ 1430 nm hullámhosszon előforduló molekuláris relaxációjának tanulmányozására, illetve módszert dolgoztam kis annak kiküszöbölésére. A molekuláris relaxáció csökkenti a mérés érzékenységét abban az esetben, ha száraz nitrogént használtam vivőgázként. A gázáram szabályozott nedvesítésével azonban a fotoakusztikus jel felerősíthető és végső fokon nagyobb érzékenység érhető el, mint száraz argon vivőgáz alkalmazása esetében.

A szén-dioxid és a vízgőz spektrális átfedése miatt egy több hullámhosszon történő mérési módszert dolgoztam ki a szén-dioxid koncentráció meghatározására. Ezzel a módszerrel kapott minimálisan detektálható koncentráció érték alacsonyabb, mint amit a fázisértékek felhasználásával kaptam. A rendszer továbbfejleszthető a nedvesítési módszer szabályozásának tökéletesítésével, illetve egy nagyobb teljesítményű diódalézer alkalmazásával. Ez a munka jó példa a referencia kamra használatának jelentőségére, mind pontos hullámhossz meghatározó, mind pedig a lézer teljesítmény és hullámhossz ingadozásából származó bizonytalanságok csökkentésének eszköze. A leírt rendszer multikomponens analízisek elvégzésére is alkalmazható.

V. ÁRADÁSRA REZISZTENS ÉS ÉRZÉKENY RIZSPALÁNTÁK ANYAGCSERÉJÉNEK (ALKOHOLOS ERJEDÉSÉNEK) VIZSGÁLATA ANAEROB ÉS MIKRO-AEROB KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT

V.1. Anyagok és módszerek

V.1.a. A mérésekhez használt növényi minták (csíráztatás, nevelés, előkészítés és utónevelés)

A kísérleteimhez felhasznált áradással szemben ellenálló, ugyanakkor rossz terméshozamú Oryza sativa L. cv. FR13A, és az áradásra érzékeny, de jó terméshozamú CT6241 rizsfajták magjai a thaiföldi IRRI Bangkoki Hivatal munkatársától, Dr. S. Sarkarungtól származtak. A magokat csíráztatás előtt 10 percig sterilizáltam nátrium-hipoklorid (NaOCl) 1 %-os vizes oldatával, majd 5 perces csapvízzel való átmosás után 110 mm átmérőjű szűrőpapírral bélelt Petri-csészébe helyeztem, 15 ml csapvíz hozzáadásával. A csíráztatás inkubátorban 30°C hőmérsékleten és 65 % relatív páratartalom mellett, fény jelenléte nélkül történt. Az 1 cm hosszú csírahajtással rendelkező magokat nevelőtálcába (30x20x15 mm) ültettem, ami fekete színű, lapos, kerek, kis sűrűségű polietilén szemcsékkel és pH:5,0 tápoldattal (fő tápanyagok: 0,849 mM KH2PO4; 0,123 mM K2HPO4; 1,428 mM NH4NO3; 0,754 mM CaCl₂·2H₂O; 0,513 mM K₂SO₄; 1,644 mM MgSO₄·7H₂O; mellék tápanyagok: 9,5 µM MnCl₂·4H₂O; 18,89 µM H₃BO₃; 0,156 µM CuSO₄·5H₂O; 0,152 µM ZnSO₄·7H₂O; 7,484·10⁻⁵ µM (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O és 35,75 µM FeEDTA) [119] volt feltöltve. A csíranövények az első két napon keresztül 25 %-os tápoldatban, majd az ezt követő két napon keresztül 50 %-os tápoldatban nevelkedtek, és csak ezután kerültek 100 %-os tápoldatba, amit a továbbiakban kétnaponta cseréltem. A tápoldat oxigén ellátása a nevelőtálca alján elhelyezett átlyuggatott szilikon gumiból készült, a legvégén lezárt csővezeték levegővel történő folyamatos befúvásával valósult meg. A növények nevelése 12 óra fény (500 μ mol m⁻² s⁻¹) / 12 óra sötétség periódusban, 28/22°C hőmérsékleten és 60-65 %-os relatív páratartalom mellett történt a V.1. ábrán látható ún. nevelőszekrényben. Automatikus kapcsoló szabályozta a fényt biztosító lámpa (Philips SON-T Agro400) be- és kikapcsolását.

A kíséretekhez 14 napos rizsnövényeket használtam, amelyek tömegét mindig közvetlenül az adott kísérlet előtt mértem meg, ez az érték a FR13A esetében átlagosan 0,35 g FW (fresh weight – friss tömeg) volt palántánként, míg a CT6241 esetében 0,2 g FW. A nagyobb mennyiségű mintagáz előállítása, valamint az egyedek közötti sajátosságokból eredő eltérések csökkentése céljából a kísérleteket nem egyetlen rizspalántán, hanem három növényből álló ún. "csokron" végeztem. A növényeket üveg küvettába (56 ml) helyeztem, melynek alján kb. 5 ml csapvíz lepte el a gyökereket.

A kísérletek elvégzése után a növényeket visszahelyeztem a nevelőtálcába, hogy 7 nap elteltével megvizsgálhassam a kísérletnek a növényekre kifejtett káros hatását. Egyrészről arra voltam kíváncsi, hogy vajon a növények túlélik-e a kísérleteket és képesek lesznek-e új levél vagy levelek növesztésére, másrészről pedig a károsodások mértéke és megjelenési formája érdekelt.



V.1. ábra. Fénykép a rizsnövények nevelésére használt nevelőszekrényről

V.1.b. A mérési eljárás

Természetes körülmények között a teljesen elárasztott rizsnövények csak extrém esetekben találkoznak anoxiával (teljes oxigénhiány), például az éjszaka alatt, és különösen a gyökerekben, amikor a növény nem végez fotoszintézist. Nappal csak abban az esetben fordul elő anoxia, ha a víz nagyon zavaros, vagy ha az áradás már huzamosabb ideje fennáll. Az árasztó víz tehát általában nem teljesen anaerob, hanem tartalmaz némi oxigént. A tapasztalat azonban azt mutatja, hogy ilyen áradási körülmények között is nagyobb az FR13A áradást tűrő képessége, mint a CT6241 vagy más egyéb érzékenyebb fajoké [83, 84]. A szántóföldeken uralkodó körülmények esetében az áradó víz akár oxigénnel túltelített is lehet, azonban még ilyen esetekben is károsító hatású [81]. Mivel egyértelmű különbség nem állapítható meg az FR13A és CT6241 rizsfajták különböző ideig tartó gáz fázisú anaerob körülmények hatására bekövetkező erjedési folyamatában [85], megvizsgáltam, hogy a termőföldeken tapasztalt részleges oxigénhiány hatására termelt anyagcseretermékek mennyisége vajon mutat-e összefüggést a rizsnövények áradást tűrő képességével.

Áradás alkalmával a rizsnövényeket két drasztikus környezeti változás éri. Először az aerob környezet anaerob környezetté válása az áradás megjelenésekor, majd az ezt követő aerob körülményekre történő visszaállás a víz visszahúzódása után. Az áradás laboratóriumi körülmények közötti demonstrálásához a rizsnövényeket vízzel kellett volna ellepni. Ebben az esetben azonban a rizsnövény fermentációs folyamatáról és ennek dinamikájáról semmilyen információt sem kaptam volna, ugyanis a kibocsátott gázok feloldódnak a növényt ellepő vízben. Ennek elkerülése céljából az áradás jelenségét különböző összetételű gázáramok alkalmazásával helyettesítettem. A gázáram elvégezte a növények által kibocsátott anyagcseretermékek detektálási helyre történő szállítását is. Az alkalmazott gázáramok szintetikus levegő, nitrogén vagy levegő és nitrogén megfelelő arányú keverékéből álltak.

A fentieknek megfelelően ötféle kísérletsorozatot hajtottam végre mind a két rizsfajtán: fény jelenléte nélküli aerob, anaerob, mikro-aerob, mikro-aerob – anaerob, valamint fény jelenlétében végzett anaerob kísérletek. Minden egyes kísérlet három szakaszból tevődött össze.

- (i) A fény jelenléte nélküli aerob kísérletek során a rizsnövényeket tartalmazó küvettán mindvégig szintetikus levegő áramlott keresztül.
- (ii) A fény jelenléte nélküli anaerob kísérletek körülbelül egy órás aerob körülmények szintetikus levegőt (kb. 21 % O₂) áramlott a növényeket tartalmazó küvettákon keresztül közötti megfigyeléssel kezdődtek. Ezt követte a 8 órán át tartó anaerob kezelés, amikor 100 % N₂ gáz áramlott a növényeket tartalmazó küvettákon keresztül. Végül, pedig ismét aerob körülmények (szintetikus levegő) biztosítása a küvettákban kb. 6 órán keresztül.
- (iii) A fény jelenléte nélküli mikro-aerob kísérletek is kb. egy órás aerob körülményekkel kezdődött. Ezt követte a 8 órán át tartó ún. mikro-aerob (különböző alacsony O₂ koncentrációjú: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35 és 0,50 %) kezelés, majd ismételten az aerob körülmények biztosítása kb. 6 órán át.
- (iv) A fény jelenléte nélküli mikro-aerob aerob kíséret szintén egy órás aerob körülményekkel kezdődött. Ezt követte a 0,05 % O₂ koncentrációjú kezelés, amit 5 óra elteltével anaerob körülmények váltottak fel.
- (v) A fény jelenlétében végzett anaerob kísérletek gázkezelése megegyezett a fény nélküli anaerob kísérletek során alkalmazottal, azaz kezdeti 1 órás aerob kezelés, majd 8 órás

anaerob kezelés, és végül a kb. 6 órás aerob kezelés. Ebben az estben azonban két fényintenzitás alkalmazása (220 és 560 μ mol m⁻² s⁻¹) mellett történtek a mérések, a fotoszintézis anaerob körülményekre kifejtett hatásának vizsgálata céljából.

A fény nélküli kísérletek során a mintatartó küvettákat alumínium fóliával burkoltam be abból a célból, hogy a fény jelenlétében lejátszódó fotoszintézis és annak termékei semmilyen módon se befolyásolhassák a kísérletek eredményeit.

Fény jelenléte nélkül 16 órán keresztül aerob körülményeknek kitett rizsnövények anyagcseretermékeinek mérési eredményeit használtam referencia értékeknek.

Minden egyes mérést legalább háromszor ismételtem meg. Az etanolnak, mint végterméknek és az acetaldehidnek, mint köztes terméknek folyamatos mérésével nyomon lehetett követni az erjedési folyamat dinamikáját.

V.1.c. A mérési elrendezés

A rizspalánták által a gázáramba bocsátott fermentációs anyagcseretermékek – acetaldehid esetében 0,1 nl l⁻¹, etanol esetében pedig 3 nl l⁻¹ érzékenységű – detektálását CO gázlézer (II.4.a. fejezet) alapú fotoakusztikus rendszerrel végeztem. Mivel a CO lézer rezonátorában három Brewster-ablakkal ellátott fotoakusztikus kamra helyezkedett el (II.5. fejezet és II.12. ábra), egyszerre három gázáram koncentráció analízisét tudtam elvégezni. A mért fotoakusztikus jelek intenzitása a növények aktuális gázkibocsátási sebességének feleltek meg, etanol esetében valószínűleg módosítva, azaz késleltetve a növény szövetbeli elraktározásával. Ez a lehetséges tárolási effektus azonos fajhoz tartozó növényi kultúrák összehasonlítása esetében azonban nem játszik szerepet, hiszen hatása egyformának vehető.

Mivel a fotoakusztikus mérőkamrában különböző gázok keveréke található és minden egyes gáz adott abszorpciós vonalának erőssége különböző, a II.6.a. fejezetben ismertetett multikomponens gázanalízist alkalmaztam [120]. A mérésekhez felhasznált CO lézervonalak (II.6. ábra) hullámhosszai, valamint az acetaldehid, az etanol, a szén-dioxid és a vízgőz abszorpciós együtthatói az alkalmazott lézervonalakon a V.1. táblázatban láthatók.

A gázáram szén-dioxid és az oxigén tartalmának mérése, az acetaldehid és etanol mérésekkel párhuzamosan történt egy kereskedelmi forgalomban kapható 1 μ l·l⁻¹ érzékenységű infravörös CO₂ analizátor segítségével, amely készülék egy 0,01 % érzékenységű elektrokémiai oxigénszenzort is tartalmazott (URAS 14, Hartmann & Braun, Frankfurt, Németország).

V.1. táblázat: Az acetaldehid, az etanol, a szén-dioxid és a vízgőz abszorpciós együtthatói a mérések során alkalmazott lézervonalakon.

Lézervonal P(J") _v "	Hullámhossz [µm]	Abszorpciós együttható [atm ⁻¹ cm ⁻¹]			
		CO_2	Acetaldehid	H ₂ O	Etanol
P(7) ₇	5,172	4,74E-3	0,116	0,00994	0,135
P (11) ₁₃	5,664	4,6E-6	30,1	0,0264	0,0279
P(11) ₁₉	6,188	4,2E-6	0,424	0,485	0,021
P(8) ₂₈	7,108	2,8E-5	6,5	0,0163	2,35
P(8) ₂₉	7,231	9,57E-5	5,95	0,0133	2,06
P(11) ₂₄	6,694	6,3E-8	0,962	0,03597	0,221



V.2. ábra. A rizspalánták erjedési anyagcseretermékeinek dinamikus mérésére használt fotoakusztikus rendszer sematikus felépítése, az egyszerűség kedvéért egyetlen fotoakusztikus kamra gázkezelésének feltüntetésével. Az ábrán használt rövidítések: MC: áramlásszabályozó; SZ: szelep; PE: Peltier-hűtőelem; HCS: hideg csapdázó; TM: teljesítménymérő; OR: optikai rács; PT: puffer térfogat, R: fotoakusztikus kamra rezonátora; MIK: mikrofon; ASZ: akusztikus szűrő; BA: Brewster-ablak; LN₂: folyékony nitrogén; K: katód; A: anód; T:tükör; CH: fényszaggató; P: Piezo elem.

A küvetta be- és kimeneti csöve tette lehetővé a benne elhelyezett rizspalánták által termelt anyagcseretermékek gáz fázisú méréseinek megvalósítását. A megfelelő gázáramot (szintetikus levegőt, 100 % nitrogént vagy alacsony oxigéntartalmú nitrogént) 2 l h⁻¹ áramlási sebességgel a küvetta bemenetére csatlakoztattam. A gázkimenetet az URAS (CO₂ és O₂ analizátor) készülékre kötöttem, ahonnan a mérendő mintagáz a kétlépéses víz kifagyasztása

(Peltier-hűtő-elem (-5°C) és hideg csapdázó(-45°C)) után jutott a lézerrezonátor belsejében lévő fotoakusztikus mérőkamrába. A mérési elrendezés sematikus rajza a V.2. ábrán látható (egyetlen fotoakusztikus kamra gázkezelésének feltüntetésével). Ilyen módon a növények által kibocsátott, illetve elhasznált gázok mennyiségét közvetlen módon nyomon tudtam követni anélkül, hogy a mintát közvetlen fizikai sérülés érte volna. A mikro-aerob kezelések megfelelő oxigén koncentrációjának előállításához levegő és nitrogén gázáramok különböző arányú keverése tömegáramlás-szabályozók segítségével történt. A fény jelenléte nélküli kísérletek kb. 22°C hőmérsékleten történtek. A különböző fényintenzitások (0, 220 és 560 μmol m⁻² s⁻¹) által kifejtett hatások vizsgálatánál a fényforrást egy Philips SON-T Agro400 lámpa biztosította, ami elkerülhetetlenül felmelegítette a küvetták levegőjének hőmérsékletét 25°C, illetve 27°C hőmérsékletre. A fény intenzitásának mérését Li-250 (Li-Cor Inc., USA) fénymérő készülékkel végeztem.

Mivel a növényi minták kezelésére használt különböző összetételű gázáramok megváltoztatják a fotoakusztikus kamra akusztikus tulajdonságait beleértve a rezonanciafrekvenciáját is, hogy ezt elkerüljem, két párhuzamos gázáramot használtam. Az egyik gázáram (pl. levegő) a növényi mintát tartalmazó küvettán, a másik gázáram (nitrogén vagy alacsony oxigéntartalmú nitrogén) pedig egy ugyanolyan, csak üres küvettán áramolt keresztül. Számítógép vezérelt szelep-rendszer biztosította, hogy a megfelelő gázáram adott ideig áramoljon az adott küvettán keresztül. A két gázáram egyesítés után 4 L h⁻¹ áramlási sebességgel jutott a fotoakusztikus kamrába. Attól függetlenül, hogy melyik gázáram melyik küvettán áramolt keresztül, a fotoakusztikus kamrába ugyanaz a gázkeverék jutott. Ez a gázkezelési elrendezés biztosította a mérőkamra állandó rezonancia-frekvenciáját.

Az eredmények megadásakor figyelembe vettem a kísérletekhez felhasznált növényi minta mennyiségét, azaz tömegét (g FW) és a gázáram áramlási sebességét (4 l h⁻¹).

V.2. Mérési eredmények és következtetések

Az alábbiakban az öt elvégzett kísérletsorozat eredményeit fogom ismertetni.

V.2.a. Gázcsere aerob körülmények között

A 16 órán keresztül tartó aerob kísérlet, valamint a minden egyes kísérletsorozat kezdeti egy órás aerob körülményei alatt mindkét rizsfajta (FR13A és CT6241) viselkedése azonos volt. Fény jelenlététől függetlenül egyik növényfajtában sem indult meg az erjedési folyamat. Konstans acetaldehid és etanol kibocsátási szinteket mértem, amelyek megfeleltek a fotoakusztikus háttérjelnek. Fény jelenléte nélkül, az aerob légzés következtében a CO_2 kibocsátás nagyjából 300 µl h⁻¹ g⁻¹ FW volt, míg fény jelenlétében kb. 300 µl h⁻¹ g⁻¹ FW volt a CO_2 megkötési sebessége.

V.2.b. Fény jelenléte nélküli anaerob kísérletek gázcserjéje

CO lézer lapú fotoakusztikus rendszerrel 14 napos CT6241 és FR13A rizspalánták acetaldehid és etanol kibocsátásának (V.3. és V.5. ábrákon • jelű görbék, az elvégzett 4 - 5 mérések közül egyetlen jellemző mérési eredményt ábrázoltam) folyamatos mérésével nyomon lehetett követni az erjedési folyamat dinamikáját az anaerob körülmények alatt és azt követő szintetikus levegővel történő öblítés során.

A kísérletek során meghatározott karakterisztikus mérési eredmények, melyek rendre az V.2. - 4. táblázatok első sorában szerepelnek a standard deviáció értékeikkel együtt: (i) az erjedés anyagcseretermékeinek (acetaldehid és etanol) a kezelés kezdetétől mért megjelenési ideje (V.2. táblázat), (ii) ezen anyagok kibocsátási sebessége a 8 órás kezelés végén (V.3. táblázat) és (iii) a kezeléseket követő levegővel történő öblítés során mért maximális értékeik (V.4. táblázat), valamint (iv) a CO₂ kibocsátási sebessége a 8 órás kezelés végén (V.3. táblázat). A megjelenési idő az anaerob körülmények létrehozásától mért időtartam addig a pillanatig, amíg a fermentációs anyagcseretermékek kibocsátási sebessége a háttérérték duplájára növekedett.

Az anaerob (0,0 % O₂) körülmények létrehozása után nagyjából fél órával megkezdődött az acetaldehid kibocsátás, amit kb. 10 perc késéssel követett az etanol kibocsátás (az V.3. és V.6. ábrán • jelű mérési eredmények). Az erjedés valójában a mértnél rövidebb idő alatt elindul, ugyanis technikai okok miatt nagyjából 20 percet vett igénybe az oxigén eltávolítása a növényt tartalmazó küvettából. Az acetaldehid kibocsátás gyorsan növekedett mind a két rizsfajtánál, majd egy konstans értéket ért el (FR13A estében 0,90 µl h⁻¹ g⁻¹ FW és CT6241 estében 0,70 µl h⁻¹ g⁻¹ FW), amit megtartott az anaerob kezelés végéig. Ezzel ellentétben az etanol kibocsátás folyamatosan növekedett az anaerob kezelés végéig, amikor elérte az 55 µl h⁻¹ g⁻¹ FW értéke mindkét rizsfajta esetében. Ez az érték az acetaldehid kibocsátási sebességének 61- (FR13A), illetve 78-szorosa (CT6241).

Aerob körülményekről anaerob körülményekre történő áttérés alkalmával a mintatartó küvetta O₂ szintjének kiürülése gyorsan lejátszódott, az átváltás után 15 perccel az eredeti szint 0,05 %-ra esett vissza, majd néhány óra alatt a 0 %-ra csökkent. Ezzel párhuzamosan a

növény által kibocsátott CO_2 mennyiség kezdetben folyamatosan csökkent, majd stabilizálódott egy bizonyos értéken. Ez az érték az aerob légzés során kibocsátott CO_2 mennyiség kb. 30 %-ának felelt meg (V.3. táblázat). A V.4. ábrán látható a küvetta CO_2 (fekete színű görbe) és O_2 (piros színű görbe) tartalmának alakulása anaerob kezelés alatt és után (a CO_2 koncentrációja a bal oldali fekete, az oxigéné pedig a jobb oldali piros skálán olvasható le).



V.3. ábra. A CT6241 rizspalánták alkoholos erjedés anyagcseretermékeinek (acetaldehid és etanol) kibocsátási sebessége levegőben (kb. 1 óra), majd a 8 órás 0,0 (•), 0,05 (•), 0,15 (•), 0,25 (•) és 21 (•) oxigéntartalmú gáz fázisú kezelés alatt (szürke hátterű tartomány) és az azt követő szintetikus levegővel történő öblítés során. Minden egyes O₂ koncentráción elvégzett 4 - 5 mérések közül egyetlen jellemző mérési eredményt ábrázoltam.

A 8 órán át tartó anaerob kezeléseket követő szintetikus levegővel történő öblítés során mért acetaldehid és etanol kibocsátási sebessége a két rizsfajtánál hasonló volt (V.3. és V.6. ábrák szürke hátterű tartományt követő • jelű része). A rizspalánták hirtelen bekövetkező és nagy mennyiségű acetaldehidet és etanolt bocsátottak ki (V.4. táblázat). Az acetaldehid kibocsátás nem szűnt meg a további 6 - 7 órán át tartó megfigyelések alatt, hanem bizonyos értéken stabilizálódott. Rizspalánták anaerob körülmények utáni acetaldehid kitöréséről már beszámoltak [85]. Ez a jellegzetesség megfigyelhető volt más növények esetében is [74, 75, 121], ami valószínűleg az etanol acetaldehiddé történő peroxidációjának a következménye. Erről bővebben az V.4. fejezetben lesz szó. Az etanol kibocsátás sebessége a maximális érték elérése után egyenletesen csökkent mindkét rizsfajtánál. A mért széles etanol kibocsátási görbék azt bizonyítják, hogy az anaerob körülmények megszűnése után az erjedés még egy ideig fennmaradt és működött. Ezt CO₂ mérési eredményei is alátámasztották, ugyanis az oxigén újramegjelenésekor a CO₂ kibocsátás a kezdeti aerob érték alatti volt (V.4. ábra). A további megfigyelések során azonban a CO₂ kibocsátás növekvő tendenciát mutatott és a mérések befejezésekor gyakran elérte a kezdeti aerob értéket. Ez arra utal, hogy a normál aerob légzés ugyan elindult, de az oxigén nélküli kezelés alatt bekövetkező károsodás(ok) következtében nem működött tökéletesen. A további megfigyelések, pedig az aerob légzési folyamat regenerálódását bizonyítják.



V.4. ábra. Az FR13A rizspalántákat tartalmazó küvetta CO₂ (—) és O₂ (—) tartalmának alakulása 1 órás aerob, 8 órás anaerob kezelés és azt követő szintetikus levegővel történő öblítés hatására. A bal oldali fekete skála a CO₂, a jobb oldali piros pedig az O₂ koncentrációt jelöli.

Hét nap elteltével a kísérleti körülmények káros hatásának vizsgálata során megállapítható, hogy minden egyes növény túlélte a kísérletet és képes volt új és egészséges levél vagy levelek növesztésére, azaz a túlélési arány mindkét fajta esetében 100 %-os volt. A kísérletek során alkalmazott kedvezőtlen körülmények azonban nyomott hagytak a már meglévő leveleken, amelyek a kísérlet befejezésekor még nem voltak láthatók. Csak néhány nap elteltével vált észrevehetővé a levelek dehidrációja, ami a régi levelek megsárgulásában és a levélhegyek elszáradásában nyilvánult meg. Az anaerob dehidráció mértéke az FR13A esetében kb. 20 %-os, míg a CT6241 palánták esetében 35 %-os volt.

V.2.c. Fény jelenléte nélküli mikro-aerob kísérletek gázcserjéje

A 14 napos rizspalánták acetaldehid és etanol kibocsátási sebességek folyamatos mérésével nyomon követtem az erjedési folyamat dinamikáját különböző mikro-aerob körülmények alatt és után. Jellegében hasonló görbéket kaptam mindkét rizsfajta esetében. Ezek közül néhány (a CT6241 esetében: 0,05 (•), 0,15 (•), 0,25 (•) és 21 (•) % O₂ koncentráción, míg FR13A esetében: 0,05 (•), 0,10 (•), 0,15 (•) és 0,20 (•) % O₂ koncentráción) mért görbe a V.3, ill. V.5. ábrán látható. Az adott oxigénkoncentráción minden esetben elvégzett 4 – 5 mé-



V.5. ábra. Az FR13A rizspalánták alkoholos erjedés anyagcseretermékeinek (acetaldehid és etanol) kibocsátási sebessége 1 órás aerob, 8 órán át tartó anaerob (•), 0,05 (•), 0,10 (•), 0,15 (•) és 0,20 (•) % O₂ tartalmú mikro-aerob kezelés alatt (szürke hátterű tartomány), valamint az ezeket felváltó szintetikus levegővel történő öblítés során. Minden oxigénkoncentráción elvégzett több mérésből egyetlen jellemző eredményt ábrázoltam.
rések közül egyetlen jellemző mérési eredményt ábrázoltam. A kísérletek során meghatározott karakterisztikus mérési eredmények, melyek rendre az V.2. - 4. táblázatok 2. sorától a 7., ill. a 9. soráig szerepelnek a standard deviáció értékeikkel együtt, megegyezett az anaerob kísérleteknél meghatározottakkal.

V.2. táblázat. A 14 napos FR13A és CT6241 rizspalánták által fény jelenléte nélkül az anaerob és a mikro-aerob (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 és 0,30 % O_2) kezelés esetében az acetaldehid és etanol megjelenési ideje a kezelés kezdetétől számítva. Minden egyes érték a többször megismételt mérési eredmények átlagértéke és azok standard deviációja.

O ₂ [%]	Acetaldehid megjelenési ideje [h]		Etanol megjelenési ideje [h]	
	FR13A	CT6241	FR13A	CT6241
0,00	0,43±0,02	0,31±0,03	0,73±0,04	0,70±0,08
0,05	2,45±0,04	0,85±0,03	2,59±0,14	1,42±0,26
0,10	3,17±0,12	2,22±0,08	3,80±0,13	1,91±0,17
0,15	4,06±0,25	2,51±0,18	4,14±0,22	2,44±0,38
0,20	4,60±0,19	3,58±0,35	4,37±0,09	2,85±0,37
0,25	5,25±0,05	4,39±0,54	4,35±0,05	3,97±0,46
0,30	5,35±0,05	4,72±0,05	6,00±0,06	5,38±0,05



V.6. ábra. A 14 napos FR13 (fekete színű oszlopok) és CT6241 (fehér színű oszlopok) rizspalánták acetaldehid és etanol megjelenési ideje a kezelés kezdetétől számítva

Az acetaldehid és etanol megjelenési ideje arányos az O₂ koncentrációval, azaz minél nagyobb volt a mikro-aerob kezelések O₂ tartalma, annál később jelent meg az acetaldehid és az etanol. Abban az estben, amikor a gázáram oxigéntartalma meghaladta a 0,3 %-ot egyik

rizsfajtában sem jelennek meg a fermentációs anyagcseretermékek a kezelés ideje alatt [122]. Továbbá, adott oxigénkoncentráción a fermentációs anyagcseretermékek megjelenési ideje az FR13A estében mindig meghaladta a CT6241-re vonatkozó értéket (V.2. táblázat és V.6. ábra).

A mikro-aerob körülményeknek megfelelő mennyiségű oxigén jelenléte nagymértékben befolyásolta az acetaldehid kibocsátásának dinamikáját, ugyanis az acetaldehid kibocsátás nem stabilizálódott (V.3. és V.5. ábrák), hanem konstans növekedést mutatott a 8 órás kezelés végéig. Az egyes kezelések oxigéntartalmának növekedésével az etanol kibocsátási sebessége csökkent, az acetaldehid kibocsátási sebessége azonban a 0,05 - 0,15 % O₂ tartományban meghaladta az anaerob körülmények végén tapasztalt értékeket (V.3. táblázat).

V.3. táblázat. A 14 napos FR13A és CT6241 rizspalánták által fény jelenléte nélkül mért acetaldehid, etanol és szén-dioxid kibocsátás sebessége a 8 órás anaerob, mikro-aerob (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30, 035 és 0,50 % O_2 koncentráció), illetve aerob kezelés végén. Minden egyes érték a többször megismételt mérési eredmények átlagértéke és azok standard deviációja.

O ₂ [%]	Acetaldehid $[\mu l h^{-1} g^{-1} FW]$		Etanol $[\mu l h^{-1} g^{-1} FW]$		$\mathbf{CO}_2 \ [\mu l \ h^{-1} \ g^{-1} \ FW]$	
	FR13A	CT6241	FR13A	CT6241	FR13A	CT6241
0,00	0,90±0,13	0,70±0,04	55±6	55±5	115±16	93±20
0,05	5,55±1,04	3,40±0,15	47±9	46±2	150±40	193±2
0,10	4,41±0,44	3,12±0,53	31±2	31±4	100±7	154±13
0,15	2,60±0,16	1,60±0,10	9,8±1,9	14,4±4,7	124±8	163±11
0,20	0,77±0,12	0,64±0,10	5,8±0,1	6,1±1,3	140±6	149±8
0,25	0,80±0,14	0,33±0,09	3,2±0,3	4,5±0,8	115±9	180±40
0,30	0,35±0,05	0,14±0,05	1,43±0,06	2,30±0,08	138±11	156±9
0,35	$0,16\pm0,05$	0,12±0,04	0,90±0,12	0,98±0,05	125±8	131±11
0,50	0,10±0,02	0,10±0,02	0,86±0,15	0,9±0,1	117±8	102±10
21,0	0,14±0,04	0,11±0,02	0,75±0,04	0,75±0,04	299±30	304±16

Aerob körülményekről mikro-aerob körülményekre történő áttérés alkalmával a mintatartó küvetta O_2 és CO_2 alakulása hasonló volt, mint az aerob kísérletek során. Az O_2 szint néhány óra alatt 0 %-ra csökkent. Ezzel párhuzamosan a növény által kibocsátott CO_2 mennyiség kezdetben folyamatosan csökkent, majd stabilizálódott egy bizonyos értéken. Ez az érték az aerob légzés során kibocsátott CO_2 mennyiség 30 - 60 %-ának felelt meg (V.3. táblázat). V.4. táblázat. A 14 napos FR13A és CT6241 rizspalánták által a 8 órás anaerob, illetve különböző mikro-aerob kezelést követő szintetikus levegővel történő öblítés során mért maximális acetaldehid és etanol kibocsátási sebességértékek fény jelenléte nélkül. Minden egyes érték a többször megismételt mérési eredmények átlagértéke és azok standard deviációja.

	Anaerob, illetve mikro-aerob kezelést követő levegő hatására bekövetkező maximális kibocsátási sebességek [µl h ⁻¹ g ⁻¹ FW]				
O ₂ [%]	Acetaldehid		Etanol		
	FR13A	CT6241	FR13A	CT6241	
0,00	4,86±0,37	5,56±1,28	94,6±12,8	89,1±9,5	
0,05	12,39±1,65	4,26±0,40	62,7±7,9	46,2±4,4	
0,10	7,98±0,92	3,60±0,64	$40,0\pm 5,0$	32,8±4,7	
0,15	4,11±0,63	1,54±0,02	13,2±2,1	17,3±0,9	
0,20	1,25±0,22	0,82±0,16	5,5±0,6	7,3±1,4	
0,25	0,56±0,04	0,42±0,10	$7,4{\pm}0,2$	5,9±1,3	
0,30	0,52±0,06	0,15±0,05	2,95±0,4	3,09±0,21	

A 8 órán át tartó mikro-aerob kezeléseket követő szintetikus levegővel történő öblítés hatására, a rizspalánták acetaldehid kibocsátási sebessége hirtelen és nagymértékben megnövekedett (V.3. és V.6. ábrák szürke hátterű tartományt követő része) hasonlóan, mint az anaerob körülmények után. Az anaerob körülmények után tapasztaltakkal ellentétben, a mikroaerob körülmények megszűnése utáni acetaldehid kibocsátási sebességek 4 - 5 óra alatt gyakorlatilag a háttérszint értékére csökkentek. A CT6241 rizspalántáknál a mikro-aerob kezelések oxigénkoncentrációját növelve egyre kisebb mértékű acetaldehid kibocsátási sebességet tapasztaltam. Az FR13A rizspalánták esetében ez csak a 0,15 % O2 koncentrációtól magasabb mikro-aerob kezelések utáni acetaldehid kibocsátási sebességre volt jellemző (V.4. táblázat). Ettől alacsonyabb oxigéntartalmú kezelést követő levegő hatására az acetaldehid kibocsátás sebessége meghaladta az anaerob körülmények befejezése után mért értéket. Ezek a mikroaerob körülmények utáni acetaldehid kitörések mértéke minden egyes oxigénszint esetében az FR13A rizsfajtánál nagyobbak voltak, mint a CT6241 esetében. Ismereteim alapján ez az első olyan kísérlet, amely szerint kis mennyiségű oxigén jelenléte elősegítette a növények acetaldehid termelődését, mégpedig olyan mértékben, hogy az meghaladta mind az anaerob körülmények alatt (O₂ koncentráció \leq 0,15 % esetben) mind az az után mért értéket is (FR13A esetében, amikor O₂ koncentráció \leq 0,15 %). A kísérletek során tapasztalt acetaldehid és etanol kibocsátási sebességek arra engedtek következtetni, hogy az acetaldehid termelődés az erjedésen kívüli folyamat során is lejátszódott, amelyről részletesen az V.4. fejezetben lesz szó.

A mikro-aerob kezelések befejezése után az acetaldehidhez hasonló megnövekedett etanol kibocsátási sebességet figyelhettem meg, az anaerob körülmények befejezésekor tapasztaltakhoz hasonlóan. A maximális érték elérése után az etanol kibocsátás egyenletesen csökkent mindkét rizsfajtánál. Minél nagyobb volt a mikro-aerob kezelések O₂ szintje, annál kisebb volt az etanol kibocsátás sebességének maximum értéke mindkét rizsfajtánál. Abban az esetben, amikor a mikro-aerob kezelések O₂ koncentrációja nem haladta meg a 0,15 %-ot, a levegő hatására keletkező etanol maximumok az FR13A palántáknál nagyobban voltak, mint a CT6241 esetében (V.4. táblázat).

A mikro-aerob kezelést követő levegő hatására a rizspalánták által kibocsátott CO_2 mennyisége a kezdeti aerob érték alatti volt ahhoz hasonlóan, mint az anaerob kezelést követően. A további megfigyelés során a CO_2 kibocsátása lassú növekedést mutatott, és a mérések befejezése előtt elérte a kezdeti értéket.

A mikro-aerob körülmények által okozott dehidráció kisebb mértékű volt, mint az anaerob körülmények által okozott. Továbbá, minden egyes alacsony oxigénszint nagyjából 10-15 %-kal nagyobb károsodást váltott ki az áradásra érzékeny fajtánál (CT6241).

V.2.d. Fény jelenléte nélküli mikro-aerob – anaerob kísérletek gázcseréje

Az FR13A rizspalántákat 5 órás 0,05 % külső O₂ koncentrációjú kezelése után oxigénmentes környezetnek tettem ki fény jelenléte nélkül. A mérési eredményeket a V.7. ábrán (•) jellel ábrázoltam (A: acetaldehid, B: etanol). A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében az ábrán szerepelnek az FR13A palánták 8 órán át tartó 0,05 % O₂ környezetben fény jelenléte nélkül mért fermentációs anyagcseretermékek kibocsátási sebessége is (\circ). Az ábrán az első függőleges szaggatott vonal jelöli az 0,05 % külső O₂ koncentráció kezdetét mindkét minta esetében. A második függőleges szaggatott vonal után csak az egyik gázáramból vontam el teljesen az oxigént (•), a másikat (\circ) változatlanul hagytam. Abban a pillanatban, amikor a külső oxigénszint nullára csökkent, a folyamatosan növekvő acetaldehid termelődés 2 µl h⁻¹ g⁻¹ FW értékről nagyjából konstans 1 µl h⁻¹ g⁻¹ FW értékre esett vissza, miközben az etanol kibocsátás sebessége megnövekedett, azaz külső oxigén teljes hiánya azonnal lecsökkentette a mikro-aerob körülmények alatti acetaldehid kibocsátását. Ezzel párhuzamosan pedig megnövekedett az etanol kibocsátás sebessége. A kísérleti eredmények szerint kis menynyiségű oxigén jelenléte elősegítette a növények acetaldehid termelődését, míg csökkentette az etanol termelődést. A fenti tapasztalatok megerősítik azt a feltételezést, amely szerint az acetaldehid termelődése egy, az erjedésen kívüli folyamat során is lejátszódott [122].



V.7. ábra. Az FR13A 14 napos rizspalánták acetaldehid és etanol kibocsátás sebessége az 5 órán át tartó 0,05 % O₂ koncentrációjú, majd az ezt követő anaerob körülmények alatt (•). A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében az ábrán szerepel a 8 órán át tartó 0,05 % külső O₂ jelenlétében mért eredmény is (○).

V.2.e. Fény jelenlétében végzett anaerob kísérletek gázcseréje

Az anaerob körülmények megjelenésétől kezdődően nyomon követve a mintatartó küvetta O_2 koncentrációjának alakulását (V.7. ábra) megállapítható, hogy az hasonló menetű, mint a fény jelenléte nélkül mért esetekben, azaz az O_2 mennyiség nullára csökkent pár órán belül. Ezen megfigyelés alapján kijelenthető, hogy a növény fény jelenléte ellenére mégsem bocsátott ki oxigént. Ennek a ténynek két magyarázata lehet: a növény vagy nem végzett fotoszintézist, vagy pedig külső oxigénforrás hiányában a fotoszintézis által termelt oxigént teljes mértékben fel is használta. A CO_2 mérési adatai az utóbbi feltételezést támasztották alá. Egyrészről, még a kezdeti normál levegőben történő megvilágítás hatására a küvetta CO_2 tartalma

folyamatosan csökkent (kb. 300 μ l h⁻¹ g⁻¹ FW volt a rizspalánták CO₂ megkötése), ellentétben a fény nélkül tapasztalt CO₂ kibocsátással (kb. 300 μ l h⁻¹ g⁻¹ FW). Másrészről, anaerob körülmények között fény jelenlétében mért CO₂ kibocsátás a sötétben mért érték kb. 20 % -át érte csak el, ami szintén a légzés CO₂ fotoszintetikus megkötésére utal.



V.8. ábra. Az FR13A rizspalántát tartalmazó küvetta O₂ (—) és CO₂ (—) tartalmának alakulása 560 µmol m⁻² s⁻¹ fényintenzitás alkalmazása esetében 1 órás aerob, 8 órás anaerob kezelés alatt, valamint szintetikus levegővel történő öblítés során. A bal oldali fekete skála a CO₂, a jobb oldali piros, pedig az O₂ koncentrációját jelöli.

Az anaerob körülmények alatt megvilágított növények aktív fotoszintézisét, az acetaldehid és etanol mérési eredményei is alátámasztották. Az acetaldehid és az etanol ugyanazon jellegzetes paramétereit határoztam meg, mint a fény nélküli kísérletek során, melyek rendre a V.9. ábrán, valamint a V.5. és V.6. táblázatban szerepelnek a standard deviáció értékeikkel együtt (az anaerob körülmények alkalmazásától számított megjelenési idejük, kibocsátási sebességük az anaerob körülmények végén, valamint az azt felváltó szintetikus levegővel történő öblítés során jelentkező maximális kibocsátási értékeik). Az anaerob kezelés alatti fény jelenléte késleltette az erjedési folyamat megjelenést, azonban a túl sok fényintenzitás éppen az ellenkező hatást váltotta ki mind a két rizsfajta esetében (V.9. ábra). A fény jelenlétében végzett kísérletek során is az acetaldehid megjelenése megelőzte az etanolét.

Az áradást tűrő FR13A palánták erjedési anyagcseretermékeinek (acetaldehid és etanol) kibocsátási sebessége a 8 órán át tartó anaerob és az azt követő levegővel történő öblítés hatására két különböző fényintenzitás (220 (•) és 560 (•) μ mol m⁻² s⁻¹) alkalmazása során a V.10. ábrán látható. Referenciaként szerepelnek az ábrán a fény nélkül mért eredmények (•) is. Fénnyel megvilágított minták esetében az acetaldehid kibocsátás sebessége kezdetben növekedett, amit hamarosan a kibocsátási sebesség csökkenése váltott fel. Ennek következtében az anaerob körülmények végén mért acetaldehid kibocsátás sebessége a sötétben mért érték 30 % (FR13A), illetve 26 %-át (CT6241) érte csak el (V.5. táblázat). Az etanol kibocsátás sbessége az anaerob kezelés végén közepes fényintenzitás alkalmazásakor a fény nélkül mért érték 60 % (FR13A), illetve 50 % (CT6241) volt. Ezek az eredmények azt sugallják, hogy anaerob körülmények alatt alkalmazott fény jelenléte nagyjából 40 - 50 %-kal visszaszorította az alkoholos erjedés mértékét. Ez várható következmény, hiszen fény jelenlétében a fotoszintézis aktívan termeli az oxigént, amit az aerob légzési mechanizmus hasznosít. Maximális fényintenzitás (560 µmol m⁻² s⁻¹) alkalmazása esetében az anaerob körülmények végén mért etanol kibocsátás sebessége megközelítette a fény nélkül mért értékeket (főleg az FR13A palánták esetében). Ez a tapasztalat azonban nem a fotoszintézis fermentációt csökkentő hatását cáfolja, hanem a külső környezet (ebben az esetben az estrém hőmérséklet) anyagcserefolyamatokra kifejtett hatásának komplexicitását igazolja. Feltételezhető ugyanis, hogy a maximális fényintenzitással járó elengedhetetlen felmelegedésnek köszönhető az erjedés anyagcseretermékeinek intenzívebb termelődése az oxigén nélküli környezetben. Adott fényintenzitás mellett a két rizspalánta acetaldehid és etanol kibocsátási dinamikájában lényeges különbséget nem tapasztaltam.



V.9. ábra. A 14 napos FR13A (fekete színű oszlopok) és CT6241 (fehér színű oszlopok) palánták acetaldehid és etanol megjelenési ideje a kezelés kezdetétől számítva két különböző (220 és 560 µmol m⁻² s⁻¹) fényintenzitás alkalmazása esetében, referenciaként szerepel a fény nélkül mért eredmény is

Az anaerob körülményeket felváltó levegővel történő öblítés hatására a sötétben végzett kísérletekhez hasonlóan, mindkét rizsfajtánál tapasztalható volt az acetaldehid és az etanol kibocsátás sebességeinek gyors növekedése. Fény jelenlétében azonban megfigyelhető volt az acetaldehid kitöréssel azonos idejű etanol kibocsátás sebességének rövid idejű és kis



V.10. ábra. A 14 napos FR13A palánták acetaldehid és etanol kibocsátás sebessége 1 órás aerob, 8 órán át tartó anaerob és az azt követő szintetikus levegővel történő öblítés során két különböző fényintenzitás (220 (•) és 560 (•) µmol m⁻² s⁻¹) alkalmazása mellett, referenciaként ábrázoltam a fény nélkül mért eredményeket is (•)

mértékű csökkenése. Ennek a jelenségnek a magyarázata még nem tisztázott. Nagyobb fényintenzitás esetén az FR13A palánták anaerob körülmények után mért maximális acetaldehid kibocsátási sebessége (közepes fényintenzitásnál) 3 %-kal, illetve (maximális fényintenzitásnál) 74 %-kal növekedett, míg a CT6241 esetében kis mértékű csökkenést tapasztaltam mindkét fényintenzitás esetében. Az anaerob körülményeket követő levegővel történő öblítés hatására bekövetkező etanol kibocsátás az alkalmazott 220 µmol m⁻² s⁻¹ fényintenzitás hatására lecsökkent a fény nélkül mért érték 34 %- (CT6241), illetve 44 %-ra (FR13A), 560 µmol m⁻² s⁻¹ fényintenzitás alkalmazása esetében pedig 54 %-ra (mindkét fajtánál). Ezek az eredmények is a fény jelenlétében lejátszódó fotoszintézis által termelt oxigén erjedést gátló hatását támasztották alá. A fermentációs anyagcseretermékek kitörését konstans csökkenés váltotta fel. Az acetaldehid kibocsátás 1,5 - 2 óra alatt gyakorlatilag megszűnt, míg az etanol kibocsátás 5 - 6 óra alatt a maximális érték 30 - 20 %-ára esett vissza.

V.5. táblázat. A 14 napos FR13A és CT6241 rizspalánták két különböző fényintenzitás (220 és 560 μ mol m⁻² s⁻¹) alkalmazása mellett mért acetaldehid és etanol kibocsátás sebessége az anaerob kezelés végén. Referenciaként szerepelnek a fény nélkül mért értékek is. Minden egyes érték a többször megismételt mérési eredmények átlagértéke és azok standard deviációja.

Fény intenzitás [µmol/m ² s]	Acetaldehid [µl h ⁻¹ g ⁻¹ FW]		Etanol [μ l h ⁻¹ g ⁻¹ FW]	
	FR13A	CT6241	FR13A	CT6241
560	0,19±0,02	0,24±0,03	53,9±5,8	42,0±2,5
220	0,17±0,02	0,18±0,03	33,1±1,4	27,6±2,6
0	0,90±0,13	0,70±0,04	54,9±5,6	55,0±5,7

V. 6. táblázat. A 14 napos FR13A és CT6241 rizspalánták két különböző fényintenzitás (220 és 560 μ mol m⁻² s⁻¹) alkalmazása mellett mért maximális acetaldehid és etanol kibocsátás sebessége az anaerob kezelést követő szintetikus levegővel történő öblítés hatására. Referenciaként szerepelnek a fény nélkül mért értékek is. Minden egyes érték a többször megismételt mérési eredmények átlagértéke és azok standard deviációja.

Fény intenzitás	Acetaldehid [µl h ⁻¹ g ⁻¹ FW]		Etanol [μ l h ⁻¹ g ⁻¹ FW]	
[µmol/m ² s]	FR13A	CT6241	FR13A	CT6241
560	8,44±0,91	4,27±0,43	53,9±5,8	48,4±3,1
220	5,02±0,22	4,32±0,71	41,4±2,8	30,4±3,5
0	4,86±0,37	5,56±1,28	94,7±12,8	89,1±9,5

A fény jelenlétében lejátszódó fotoszintézis nagymértékben lecsökkentette, de nem szüntetette meg a termelt fermentációs anyagcseretermékek mennyiségét. Ez arra enged következtetni, hogy a fotoszintetikus úton keletkező oxigén képtelen a teljes növény megfelelő mértékű oxigénellátására. Egyes feltételezések szerint fény jelenlétében tapasztalt anoxia a gyökerekben fordul elő [123], ugyanis nem valószínű, hogy a fotoszintetikus úton termelt O₂ meg tudja tenni az odavezető utat anélkül, hogy időközben más anyagcsere-folyamat azt fel ne használja. Ezt a tény be is igazolódott, hiszen az anaerob körülményeket követő levegő hatására tapasztalt lassú etanol kibocsátás magyarázata nem a növény anyagcseréjében rejlik, hanem magában a gázkezelési rendszerben. Ugyanis, a kísérletek végén a gázkezelési rendszerben vízkifagyasztóját (PE) egy újra cserélve, az etanol kibocsátás azonnal lecsökkent egy mi-

nimális értékre. Ez a minimális jel a gyökereket ellepő vízből származott, ugyanis a gyökerek erjedési anyagcseretermékei vízbe jutva abban feloldódtak, és onnan csak lassan ürültek ki.

Az anaerob körülményeket felváltó levegő hatására a CO₂ fotoszintézis által történő felhasználása egy óra elteltével visszaállt a kezdeti aerob szintre (V.7. ábra). Ez a tény a légzési mechanizmus gyors regenerálódását és a fermentációs folyamat megszűnését támasztotta alá.

Az anaerob körülmények káros hatása 7 nap elteltével láthatóvá vált a növények levelein, amelyek kissé megsárgultak, de minden növény életképes maradt. Az okozott levélkárosodás jóval kisebb mértékű volt, mint a fény jelenléte nélküli anaerob kísérletek során.

V.3. A mérési eredmények összegzése

A CO lézer alapú fotoakusztikus rendszer alkalmasnak bizonyult az áradással szemben toleráns FR13A és az áradásra intoleráns CT6241 rizspalánták etanol és acetaldehid kibocsátásának nyomon követésére, mely anyagok az aerob légzést felváltó fermentációs metabolizmus jelenlétére utalnak. Az erjedés során a glükóz gyenge hatásfokú energiatermelési hatásfok mellett bomlik le, amely során a keletkező acetaldehid lehetséges toxikus hatásával kell számolni. Mivel a növényt ellepő víz nagymértékben akadályozza a külső szén-dioxid fotoszintetikus megkötését [77], a fermentáció abszolút sebessége is fontos lehet. Például a lassú erjedési folyamat megőrizve az energiatartalékokat meghosszabbíthatja az életbenmaradást vagy éppen ellenkezőleg, nem termel elegendő mennyiségű energiát (ATP molekulát) a létfontosságú folyamatok fenntartásához. A fenti lehetőségek valamelyikét támasztaná alá az az eset, ha az árasztásra eltérő toleranciával rendelkező rizsfajták erjedési anyagcseréje különböző mértéket mutatna az anaerob körülmények hatására. Várakozásunkkal ellentétben ezt a jelenséget nem tapasztaltam. Mindkét növényi kultúra (FR13A és CT6241) rendkívül hasonló viselkedést mutatott teljes oxigénhiány esetében.

A 8 órás anaerob kezelés alatt az acetaldehid kibocsátás sebessége egy konstans értéken stabilizálódott, ami jóval kisebb volt, mint az etanolra vonatkozó érték, ugyanis az etanol kibocsátás sebessége folyamatosan növekvő tendenciát mutatott az anaerob kezelés végéig [124]. Az anaerob kezeléseket követő szintetikus levegővel történő öblítés hatására mindkét növényfajta hirtelen bekövetkező és nagy mennyiségű acetaldehidet és etanolt bocsátott ki.

Az igen kis mennyiségű O_2 késleltette a fermentáció megjelenését, valamint csökkentette annak mértékét. Az egyre nagyobb külső oxigén koncentráció az erjedés megjelenésének további késleltetéséhez, valamint az etanol kibocsátási sebességének csökkenéséhez vezetett. Az eredmények alapján megállapítható, hogy 0,3 %-nál nagyobb külső O_2 koncentráció elégséges a rizsnövény bármely részén előforduló erjedési folyamat gátlásához, azaz a normál aerob légzés teljes mértékben a Szent-Györgyi–Krebs cikluson keresztül játszódik le [122].

Meglepő módon, mikro-aerob feltételek között (O₂ koncentráció $\leq 0,2$ %) az acetaldehid kibocsátás sokkal erőteljesebb volt, mint oxigén nélküli környezetben, miközben az etanol termelődés jelentős mértékben csökkent. Az anaerob körülmények alatt tapasztaltakkal ellentétben az acetaldehid kibocsátás sebessége konstans növekedést mutatott a 8 órás mikro-aerob kezelés végéig. Ezen túlmenően, az áradást tűrő rizsfajta esetében az acetaldehid képződésében további növekedést lehetett megfigyelni a mikro-aerob környezet levegőre történő visszaállása alkalmával. Ez nagymértékben hasonlít az anaerob körülmények után tapasztaltakra, azzal a különbséggel, hogy sokkal szélesebb értéktartományon változott az alkalmazott O₂ koncentrációjától függően. Ez a megfigyelés a lipidmembránok kisebb mértékű peroxidációjával hozható összefüggésbe, ugyanis a gázáramban jelenlévő oxigénből származó reaktív oxigén gyökök a membránkárósító hatásuk kifejtése előtt hidrogén-peroxiddá alakulnak (ami egy kevésbé károsító anyag) és elősegítik az etanol acetaldehiddé történő peroxidációját [122]. Ennek a folyamatnak a legvalószínűbb molekuláris biológiai magyarázata az V.4. fejezetben olvasható.

A 0,05 % O_2 tartalmú gázáram 100 % nitrogénre váltásának pillanatában a növekvő acetaldehid termelődés a felére esett vissza és konstans értékű lett, miközben az etanol termelődés intenzívebbé vált (V.7. ábra). Ennek magyarázata a feltételezett elmélet (részletezve a V.4. fejezetben) alapján a következő: külső O_2 hiányában megszűnt a H_2O_2 képződés, ami által leállt az etanol acetaldehiddé történő peroxidációja [122].

Az anaerob körülmények során alkalmazott fényintenzitás a fotoszintézis aktív működését idézte elő, amit a CO₂, az acetaldehid és az etanol mérési eredményei alátámasztottak. Megvilágítás hatására a rizspalánták CO₂ megkötése kb. 300 µl h⁻¹ g⁻¹ FW volt, ellentétben a fény nélkül tapasztalt CO₂ kibocsátással (kb. 300 µl h⁻¹ g⁻¹ FW). Továbbá, az anaerob légzés által sötétben termelt CO₂ mennyiség 80 %-a megkötődött és az anaerob körülmények megszűnése után a légzési mechanizmus gyorsan regenerálódott. Valamint a növények jóval kevesebb acetaldehidet és etanolt bocsátottak ki fény jelenlétében, mint fény hiányában. Fény jelenléte nagyjából 40 - 50 %-kal visszaszorította az alkoholos erjedés mértékét, és nagymértékben csökkentette a fény nélküli anaerob hatás által előidézett levélkárosodást is. A fentiekben megnevezett jellemzők nagyon hasonlók voltak a két megvizsgált rizsfajta esetében. A fenti eredmények kihangsúlyozzák a fény jelenlétének jelentőségét a szántóföldeken előforduló áradások során. Ezen kívül megerősítik azt a feltételezést, amely szerint az FR13A áradással szembeni nagyobb tűrőképessége nem feltétlenül függ össze az oxigénhiány által előidézett különböző mértékű erjedéssel, továbbá, hogy a rizsnövények áradás okozta károsodása nem feltétlenül az oxigénhiány következménye.

V.4. Molekuláris szintű értelmezés

A rizspalánták anaerob körülmények utáni acetaldehid kitörése nagy valószínűséggel az etanol acetaldehiddé történő peroxidációjának a következménye. Ez a folyamat vagy a NAD⁺ függő alkohol-dehidrogenáz (ADH) által katalizált etanol visszaalakulása acetaldehiddé a (26) egyenlet alapján, vagy a hidrogén-peroxidtól függő kataláz enzim – amelynek aktivitása ilyen körülmények között megnő [125] – által elősegített etanol oxidációja a (27) egyenlet alapján. Abban a pillanatban, amikor a rizsnövények anaerob környezetből aerob környezetbe jutnak, az irodalom szerint [74] még elégtelen mennyiségű NAD⁺ áll az alkoholdehidrogenáz (ADH) rendelkezésére ahhoz, hogy felelős lehessen a növekvő acetaldehid termelődéséért. Ebből kifolyólag a NAD⁺-függő ADH által katalizált reakció a NAD⁺ hiánya miatt nem valósulhat meg. Következésképpen, az acetaldehid szintézisére a kataláz alapú reakció sokkal valószínűbb folyamat. A H2O2 forrásául a szuperoxid gyökök szolgálnak, amit valószínűleg az elérhető külső oxigénből a mitokondrium állít elő (csökkentve az ubikinon² mennyiséget) [126]. A keletkezett szuperoxid gyökök egy része átalakul hidrogén-peroxiddá a szuperoxid-dizmutáz (SOD) enzim aktivitásának köszönhetően a (29) egyenlet alapján [75]. Közvetett bizonyítékkal rendelkezünk (etán kibocsátás észlelése) arról, hogy anaerob körülményeknek kitett rizsnövények szöveteiben reaktív oxigén származékok (ROS) vannak jelen [127]. Ennek magyarázata a következő. Növényi szövetekben az anaerob körülményeket követő újbóli oxigén hatására megbomlik az egyensúly a szabad gyökök keletkezése és a normál gyöksemlegesítő mechanizmus között. Ezáltal a növény érzékennyé válik a megnövelt peroxidatív károsodásra [76]. A többszörösen telítetlen zsírsavak, azaz lipidmembránok oxigén szabad gyökei (mint pl. a szuperoxid) által előidézett peroxidációjának bomlásterméke az etán [128]. Normál körülmények között tehát a szövetekben a szuperoxid (O_2^-) mennyiségét a gyöksemlegesítő rendszer szabályozza, azonban az oxigén-elégtelenség miatt ez a detoxikáló mechanizmus leáll, vagy lelassul, melynek következtében a szuperoxid kifejtheti roncsoló hatását.

² Ubikinon vagy más néven Q₁₀ koenzim egy speciális kettős hatású molekula. Egyrészről antioxidáns, másrészről pedig a sejtek energiatranszportját biztosítja és jelenléte elengedhetetlen a biokémiai folyamatok zavartalan működéséhez.

A rizsnövényeknél mikro-aerob körülmények alatt és után jelentkező gyorsabb acetaldehid termelődés nagy valószínűséggel hasonló eredetű, mint az anoxia után jelentkező gyors acetaldehid kibocsátás. Ennek a mechanizmusnak a különböző mértékű működése magyarázatot adhat az FR13A palánták áradással szemben tanúsított jellegzetes tűrőképességéről. Az áradással szemben mutatott nagyobb tolerancia lényeges láncszeme a gyorsabb acetaldehid és lassabb etánkibocsátás egybeesése [127, 128]. Mind az acetaldehid, mind az etán kibocsátása peroxidációhoz kapcsolódik, az etán mint a lipid peroxidáció végső terméke, az acetaldehid pedig a kataláz enzim által közvetített H2O2 eltávolítás végterméke. A H2O2 gyorsabb átalakítása (nagyobb mennyiségű acetaldehid termelődés) a lehetséges veszélyes szuperoxid gyökök nagyobb részének semlegesítését eredményezi, így csökkenti a telítetlen zsírsavak peroxidációját. Az ilyen módon csökkentett membránkárosodás lehet a kisebb mennyiségű etán kibocsátás, valamint az FR13A áradással szemben mutatott nagyobb tűrőképességének magyarázata. A feltételezés szerint a mikro-levegőztetés (nagyjából 0,05 % O₂) mindkét rizskultúrában túlságosan alacsony ahhoz, hogy teljes mértékben fenntartsa a gyöksemlegesítő védelmi rendszert, de elegendő a reaktív oxigén származékok (ROS), különösen a szuperoxidok képződéséhez, ami pedig lipid peroxidációhoz vezet [122]. A lipidkárosodás mértékét a termelt etán mennyisége mutatja, ami az áradást tűrő fajtánál (FR13A) kevesebb volt, mint az áradásra érzékenynél (CT6241) [129]. Ezt támasztja alá az a kísérleti eredmény is, mely szerint az acetaldehid termelődés megfeleződött és lecsökkent az anaerob erjedéskor mért konstans szintre, amellyel párhuzamosan az etanol termelődés felerősödött, amikor a 0,05 % O2 koncentrációjú mikro-aerob körülményeket oxigénmentes váltotta fel (V.5. ábra). Ezáltal ugyanis az O2⁻ forrás hirtelen eltűnt, ezért leállt a H2O2 és vele együtt az etanol peroxidációjából származó acetaldehid termelődés is. A fentiek alapján megállapítható, hogy a mikro-aerob körülményeknek megfelelő oxigén jelenléte mellett észlelt acetaldehid kibocsátás nem csak az alkoholos erjedés során keletkező köztes termék, hanem a kataláz enzim segítségével közvetített, a H₂O₂ által oxidált etanol végterméke is. Az O₂⁻ forrás megszűnésével nem képződött több H2O2, aminek következtében az etanol nem peroxidálódott acetaldehiddé.

A fentiekben ismertetett elmélet alapján a kapott kísérleti eredmények legvalószínűbb magyarázata a következő: a keletkezett szuperoxid gyökök (O_2^-) nagyobb mennyisége alakul át hidrogén-peroxiddá (a SOD enzim közrejátszásával), amely vegyület pedig az etanolt acetaldehiddé történő peroxidációját váltja ki [122]. Ezt az elméletet, amelynek összefoglaló sematikus vázlata a V.11. ábrán látható, a kísérleti eredmények teljes mértékben alátámasztanak: (i) mikro-aerob körülményeket követő anoxia az acetaldehid termelődés gyors csökkenését idézi elő (feltételezhetően a H₂O₂ forrás megszűnése miatt), valamint

(ii) a mikro-aerob környezeti körülmények kevésbé károsító hatásúak, mint az anoxia, a sokkal erőteljesebb acetaldehid képződés ellenére (a legkevésbé károsodott növények (FR13A) termelik mikro-aerob körülmények alatt és után is a legtöbb acetaldehidet).



V.11. ábra. A rizspalánták mikro-aerob körülmények alatt és az azt követő szintetikus levegővel történő öblítés hatására termelt etanol acetaldehiddé történő átalakulás elméletének sematikus ábrája. Az etanol acetaldehiddé történő gyorsabb peroxidációja a kataláz enzim közreműködésével több H₂O₂ felhasználását eredményezi, ami az FR13A áradás tűrésének a következménye. Ez a folyamat lényegében véve eltávolítja a szuperoxid gyököket a lipid peroxidációtól.

V.5. Összefoglalás

A rizsnövényt a természetben előforduló áradás alkalmával súlyos károsodás éri, ami komoly problémát okoz a rizstermesztésben. Az okozott károsodás részben az oxigénhiány következménye. Ennek kivizsgálása céljából a szövetek anoxiájára utaló alkoholos erjedés termékeit követtem nyomon CO lézer alapú fotoakusztikus spektroszkópiával, amely alkalmas az etanol 3 nl l⁻¹ és az acetaldehid 0,1 nl l⁻¹ koncentrációjának érzékelésére.

Rizspalánták erjedése az oxigén megszűnését követő 30 percen belül kezdetét veszi. Rizspalánták anaerob körülmények között mért részletes etanol, acetaldehid és CO₂ kinetikájának összehasonlítása során arra a következtetésre jutottam, hogy nincs észrevehető különbség az áradást tűrő (FR13A) és az arra érzékeny (CT6241) rizsfajták között. Azonban igen eltérő viselkedést mutattak mikro-aerob körülmények (különösen 0,05 % O₂) alatt és az azt követő szintetikus levegővel történő öblítés hatására, amikor a fokozott acetaldehid termelődés csökkentett etanol termelődéssel párosult. Ez a jelenség sokkal jellegzetesebb volt az áradást tűrő fajtánál (FR13A), mint az áradásra érzékeny fajtánál (CT6241). Ez a megfigyelési eredmény a lipidmembránok kisebb mértékű peroxidációjával hozható összefüggésbe, amit a lassabb etánkibocsátás is alátámaszt. Megállapítható, hogy FR13A rizsfajtánál a kisebb mértékű lipidkárosodás annak köszönhető, hogy a reaktív oxigén gyökök a membránkárosító hatásuk kifejtése előtt hidrogén-peroxiddá alakulnak, ami egy kevésbé károsító anyag és az etanol acetaldehiddé történő peroxidáció egyik alapanyaga.

Mikro-aerob körülmények oxigénszintjének növelése késleltette az alkoholos erjedés megjelenését és annak mértékét. A 0,3 % feletti külső O₂ koncentráció elégséges a normál aerob légzés fenntartásához, azaz az alkoholos erjedés gátlásához mindkét rizsfajta esetében.

Fény hatására nagymértékben csökkent az anaerob környezet által a növények anyagcseréjében kiváltott erjedés, ami a fotoszintetikusan termelt oxigén felhasználásának a következménye. Annak ellenére, hogy a kísérleti körülmények alatt lényeges különbséget nem tapasztaltam a kétfajta rizspalánta (FR13A és CT6241) viselkedése között, a kedvezőtlen körülmények nagyobb dehidrációt okoztak az áradásra érzékeny növényekben. Következésképpen megállapítható, hogy nem az oxigénhiány a károsodás fő okozója.

VI. ÓZON MÉRÉSE Nd:YAG LÉZER ALAPÚ FOTOAKUSZTIKUS MÓDSZERREL

VI.1. Az ózon UV optikai spektrumának elemzése

Egy fotoakusztikus rendszer megépítésének egyik legfontosabb lépése a megfelelő gerjesztő fényforrás kiválasztása. Ennek során a legkritikusabb szempont, a fényforrás által kibocsátott hullámhossz egybeesése a vizsgálni kívánt minta valamelyik erős abszorpciós vonalával. Egyéb kritériumokat, mint a gerjesztő rendszer esetleges egyszerű kezelhetősége, kis mérete, olcsósága, stabilitása, automatikus vezérelhetősége, vagy elegendően nagy fény-teljesítmény biztosítása, a készülő eszköz felhasználási célja szabja meg. Az ózon mérésére alkalmas gerjesztő fényforrás megépítésénél a felsorolt feltételek mindegyikét megfelelő mér-tékben figyelembe vettem, azaz a kísérletekhez optimalizáltam a fényforrást.



VI.1. ábra. Az ózon abszorpciós spektruma különböző hullámhosszakon (k: az abszorpciós együttható [atm⁻¹ cm⁻¹])

Az ózon abszorpciójának (V.1. ábra) áttanulmányozása [130] során megállapítható, hogy a legerősebb elnyelési vonalak a 100 - 140 nm tartományban találhatók. Gerjesztő fényforrás hiányában azonban ez a hullámhossz tartomány nem alkalmas fotoakusztikus mérések elvégzésére. Ettől kissé gyengébb abszorpcióval rendelkezik az ózon a 250 nm környékén lévő ún. Hartley-vonalakon. Ezt a spektrális tartományt a Nd: YAG lézer harmadik felharmonikusa (266 nm) jól megközelíti. 266 nm hullámhosszon az ózon abszorpciós hatáskeresztmetszete 9,44 \cdot 10⁻¹⁸ cm²/molekula (22°C hőmérsékleten) kis mértékben kisebb, mint a 254 nm-es maximális 1,15 x 10⁻¹⁷ cm²/molekula érték [131], ezért a Nd: YAG lézer harmadik felharmonikusa alkalmasnak tűnik az ózonkoncentráció mérésére.

VI.2. Optikai hullámhossz konverziós rendszer megtervezése

A Nd:YAG lézer alap-hullámhosszának konverziója az UV tartományba két lépésben, azaz két egymást követő SHG I. típusú (ooe) frekvenciakétszerezéssel oldható meg. Az alapharmonikus az ordinárius hullámterjedésnek megfelelő polarizációval lép a nemlineáris kristályba, az optikai tengellyel \mathcal{G}_f szöget bezárva. A \mathcal{G}_f fázisillesztési szögnél az n_{ω}^o alapharmonikus ordinárius törésmutatója éppen megegyezik az $n_{2\omega}^e$ felharmonikus törésmutatójával. A keletkezett felharmonikus ekkor extraordinárius polarizációjú lesz. Ennek megfelelően a lézer 1064 nm alap-hullámhosszú infravörös fénysugarát egy nemlineáris kristály először 532 nm hullámhosszú fényre, majd ezt egy másik nemlineáris kristály 266 nm hullámhosszú fénynyalábra konvertálja, a következők szerint:

$$1064(o) + 1064(o) = 532(e) \tag{43}$$

$$532(o) + 532(o) = 266(e). \tag{44}$$

Adott nemlineáris kristály kiválasztásakor elsődleges szempont a minél nagyobb felharmonikus keltés hatásfoka, amelyet a kristály effektív nemlineáris együtthatója jellemez. Ezen kívül fontos tényező a kristály vízmegkötő képessége (higroszkópikussága), ami megnehezítheti gyakorlati alkalmazását. Szem előtt kell tartani a kristály mind az alap-, mind a felharmonikus hullámhosszakra vonatkozó abszorpciós tulajdonságait, ugyanis bármelyiken előforduló esetleges fényelnyelés csökkenti az előállított felharmonikus fényintenzitását. A kevésbé intenzív, illetve divergens fénysugarak hatékonyabb frekvenciakonverziójának elérése érdekében célszerű a fénysugár fókuszálása, és ezután ebbe a nagy teljesítménysűrűségű fókuszpontba érdemes helyezni a nemlineáris kristályt. Ilyen esetben előtérbe kerül a kristály szögtolerancia³ tulajdonsága és roncsolási küszöbértéke is. A VI.1. és VI.2. táblázatok foglalják össze a (43) és (44) egyenletekkel megfogalmazott frekvenciakétszerezésre legalkalmasabb nemlineáris kristályokat [132], valamint a fentiekben megnevezett jellegzetes tulajdonságaikat. Ezek alapos áttanulmányozása során választottam ki a kitűzött célnak legmegfelelőbb kristályokat.

³ Szögtolerancia: a fázisillesztés szögének függvényében ábrázolt, egyre normált frekvenciatöbbszörözött fényintenzitás félértékszélessége.

Az 1064 nm hullámhosszú fénysugár leghatékonyabb frekvenciakétszerezését a BBO, KNBO3, LIIO3 és LNB_M kristályok végzik magas effektív nemlineáris együtthatóik miatt (> 2 pm/V), azonban kis szögtoleranciával rendelkeznek. Az LNB_S kristály nagy effektív nemlineáris együtthatóval és jelentős szögtoleranciával rendelkező kristály, azonban 1064 és 532 nm hullámhosszakon fennálló abszorpciója miatt a kitűzött célra nem alkalmas. Divergens fénysugarakkal történő frekvenciakétszerezés megvalósítására az LBO kristály a legmegfelelőbb, kedvező szögtoleranciája és nagy roncsolási küszöbértékének köszönhetően. További előnye a levegő nedvességtartalmára való érzéketlensége (nem higroszkópikus).

VI.1. táblázat: 1064 nm hullámhossz (SHG I. típusú) frekvenciakétszerezésre legalkalmasabb nemlineáris kristályok és egyes jellegzetes tulajdonságaik

Kristály neve	Effektív nemlineáris együtt- ható [pm/V]	Szögtolerancia [mrad°cm]	Roncsolási küszöb- érték @1064 nm (@532 nm) [J/cm ²]	Lineáris abszorpció @1064 nm (@532 nm) [1/cm]
BBO	2,01	0,58	13 (>2,5)	-
KNBO3	-9,42	0,45	1,7 (1,7)	-
LBO	0,83	4,82	25	-
LIIO3	2,48	0,39	1 (1)	0,02-0,08 (~0,24)
LNB_S	-4,68	3,08	10	0,08 (0,025)
LNB_M	-4,87	1,28	10	_

VI.2. táblázat: 532 nm hullámhossz (SHG I. típusú) frekvenciakétszerezésre legalkalmasabb nemlineáris kristályok és egyes jellegzetes tulajdonságaik

Kristály neve	Effektív nemlineáris együtt- ható [pm/V]	Szögtolerancia [mrad°cm]	Roncsolási küszöb- érték @532 nm (@266 nm) [J/cm ²]	Lineáris abszorpció @532 nm (@ 266nm) [1/cm]
ADP	0,671	1,61	> 5	0,1 (0,035)
BBO	1,75	0,19	>2,5 (>1)	-
CLBO	0,788	0,54	-	-
DKDP	0,431	9,30	-	0,005

Az 532 nm fénysugár frekvenciakétszerezéséhez a legnagyobb effektív nemlineáris hatásfokkal a BBO kristály rendelkezik (VI. 2. táblázat), azonban a már említett alacsony szögtoleranciája miatt fókuszált nyalábok frekvenciakétszerezésére nem alkalmas. Az ADP kristály felhasználását optikai abszorpciója hiúsítja meg. Kiemelkedően kedvező szögtolerancia értékkel a DKDP kristály rendelkezik, azonban az effektív nemlineáris együttható tekinte-

tében a CLBO kristály alkalmazása előnyösebb. Mindkét kristály higroszkópikus. Kísérleteim során mind a két kristályt kipróbáltam, a CLBO kristályt az ózonmérőben, a DKDP kristályt a három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszerben.



VI.2. ábra. A Nd:YAG lézerből kijövő infravörös sugár nyalábnyak transzformációja az első (LBO) nemlineáris kristályra

A Nd:YAG lézer alap-hullámhosszú fénysugarának fókuszálását – a minél nagyobb teljesítménysűrűség elérése érdekében – egy szóró és egy gyűjtőlencse kombinációjának segítségével végeztem (VI.2. ábra). Ez az optikai rendszer mátrixoptikai szempontból a fényterjedés irányában egy l_0 hosszúságú levegőben történő terjedésből ($n_{leveg\sigma} = 1$), egy f_0 fókusztávolságú szórólencse leképezésből, egy l_1 hosszúságú levegőben történő terjedésből, egy f_1 fókusztávolságú gyűjtőlencse leképezésből és végül egy l_2 hosszúságú levegőben történő terjedésből tevődik össze. A rendszer eredő transzformációs mátrixa a (40) alapján felhasználva a (38) és (39) mátrixokat a következő módon írható fel:

$$M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & l_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_1} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & l_1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & l_0 \\ -\frac{1}{f_0} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & l_0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$
 (45)

Ez az egyenlet és a III.3. fejezetben leírtak szerint kiszámolható az alkalmazott lencsék fókusztávolsága ($f_0 = -100$ mm és $f_1 = 75$ mm), valamint azok egymáshoz viszonyított relatív elhelyezkedése ($l_0 = 41$ mm, $l_1 = 295$ mm és $l_2 = 75$ mm).



VI.3. ábra. A zöld színű fénysugár nyalábnyak (ω_{10}) transzformációja a második nemlineáris kristályra

A fentiekhez hasonló számítással határozható meg a második frekvenciakétszerezés során alkalmazott optikai elemek paramétereinek és egymáshoz viszonyított helyzeteinek értékei a VI.3. ábrán vázolt optikai rendszert leíró (46) mátrixegyenlet segítségével:

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & l_4 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_2} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & l_3 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$
 (46)

A számolások során figyelembe kell venni, hogy a keltett felharmonikus fénysugár nyalábnyak paramétere (ω_{01}) az alapharmonikus (ω_{10}) kétszerese:

$$\omega_{01} = 2 \,\,\omega_{10} \tag{47}$$

A kapott eredmények: $f_2 = 50$ mm, $l_3 \approx 220$ mm és $l_4 \approx 65$ mm.

VI.3. Ózon mérésére alkalmas fotoakusztikus rendszerek

A tervezés után került sor az ózonmérő rendszerek megépítésére [133]. A könnyebb össze-hasonlíthatóság céljából ugyanazt a fotoakusztikus kamrát (II.11. ábrán és a II.5. fejezetben részletezett) használtam mindegyik ózonmérő készülékhez. A rendszerek csak a gerjesztő fényforrás és az alkalmazott jelfeldolgozás módjában különböztek egymástól. Három különböző optikai gerjesztést hasonlítottam össze, melyek mindegyike egy Q-kapcsolt Nd:YAG lézer (II.4.b. fejezet) frekvencianégyszerezett (266 nm) fényforráson alapult.

VI.3.a. Impulzus üzemmódú rendszer

Az impulzus üzemmódú rendszer sematikus rajza a VI.4. ábrán látható. Az 532 nm hullámhosszú lézerfény frekvenciakétszerezését egy cézium lítium borát (CsLiB₆O₆ vagy ismertebb nevén CLBO) nemlineáris kristály (10x10x12 mm³) végezte. A kristály, erős nedvszívó képessége miatt, egy speciális rozsdamentes acélból készült kristálytartóban helyezkedett el, amelynek alján található fiókos rekeszben lévő foszfor-pentoxid kötötte meg a kristálytartóban lévő vízmolekulákat. A kristály fényútba való elhelyezése a szinte divergenciamentes lézerfény miatt nem volt kritikus paraméter. A keltő (532 nm) és a keltett (266 nm) fénysugarak szétválasztása két dikroikus tükör (T, maximális reflexió 266 nm hullámhosszon) segítségével történt. A fotoakusztikus kamrába bejutó fénysugár átmérőjét egy diafragmával (D) 2 mm értékre korlátoztam, ami csökkentette a szórt fényből eredő háttérjel nagyságát. A fényforrás energiájának ellenőrzése a fénysugár nyalábosztóval (Ny) kicsatolt részének energiamérővel (E_1) való folyamatos mérésével történt. A 266 nm hullámhosszú fény energiáját a fotoakusztikus kamra után elhelyezett E_2 energiamérő (GENTEC ED150, Québec) detektálta.

A fotoakusztikus kamra felerősített mikrofon jelét egy digitális oszcilloszkópra (Tektronix TD5 3052B, Beaverton, OR, USA) csatlakozottam az E₂ energiamérő feszültségkimenetével együtt. A mérések jel/zaj viszonyának javítása és a lézer fényenergiájának impulzusról impulzusra történő ingadozásának csökkentése érdekében a fotoakusztikus jelet normáltam a lézerfény energiájával, majd átlagoltam. Ez oly módon történt, hogy minden egyes fotoakusztikus jelet elosztottam a jelet keltő impulzus mért energiájával, majd rendszerint 100 ilyen leosztott fotoakusztikus jelet átlagoltam. A különböző rendszerek és az azokkal elvégzett mérések összehasonlítására az abszolút fotoakusztikus jel a legalkalmasabb. Ennek meghatározása érdekében a fentiekben leírt normálás és átlagolás után a mért jeleket megszoroztam a lézer hosszútávon mért átlagenergia értékével.



VI.4. ábra. Impulzus üzemmódú fotoakusztikus rendszer sematikus elrendezése
(E₁: energiamérő (@ 532 nm); Ny: nyalábosztó; CLBO: nemlineáris kristály; T: dikroikus tükör (266 nm hullámhosszú maximális reflexióval); D: diafragma; E₂: energiamérő
(@ 266 nm); TSZ: tömegáramlás-szabályozó). A fényutat a fény hullámhosszának megfelelő színekkel jelöltem: — 532 nm és — 266 nm.

Az impulzus üzemmódú gerjesztés során kapott fotoakusztikus jel (a II.3.b. fejezetben ismertetettek szerint) exponenciálisan csökkenő amplitúdójú oszcillációkból állt (VI.8. ábra). Adott O₃ koncentrációhoz tartozó fotoakusztikus jelet vagy az első oszcillációk csúcstól völgyig tartó nagyságával (az első maximum és az őt követő minimum közötti különbség), vagy a jel FFT (gyors Fourier transzformáció) analízisével kapott spektrumának maximális (ami a fotoakusztikus kamra rezonancia-frekvenciához tartozó) amplitúdójával lehet meghatározni, természetesen az előző bekezdésben ismertetett átlagolás és normálás elvégzése után. Mivel a kétféle jelmeghatározás eredményei nagyon hasonlók voltak, a továbbiakban csak az első módszer eredményeit ismertetem.

VI.3.b. Kvázifolytonos modulált üzemmódú rendszer

A kvázifolytonos modulált üzemmódú fotoakusztikus rendszer sematikus felépítése a VI.5. ábrán látható. A lézer (II.4.b. fejezet) ismétlési frekvenciája megegyezett a fotoakusztikus kamra levegőre vonatkozó (akusztikus) rezonancia-frekvenciájával (3865 Hz). Ezen az ismétlési frekvencián a lézer maximális teljesítménye 400 mW, a kibocsátott impulzusok hossza 23 ns, a nyaláb divergenciája pedig 0,908 mrad. A fókuszáláshoz használt lencsék, valamint az alkalmazott optikai elemek egymáshoz viszonyított elhelyezkedését a VI.2. fejezetben részletezettek szerint számoltam ki. Az optikai elemek pontos pozicionálását manuálisan végeztem el a felharmonikus fénysugár teljesítményének maximalizálásával.



VI.5. ábra. A kvázifolytonos modulált üzemmódú fotoakusztikus rendszer sematikus felépítése (L₁, L₂, L₃: -100 mm, 75 mm és 50 mm fókusztávolságú lencsék; LBO: nemlineáris kristály; T₁: dikroikus tükör 532 nm-es reflexióval; R: félhullám- (λ/2) lemez;
Sz: infravörös fényszűrő; CLBO: nemlineáris kristály; T₂: dikroikus tükör 266 nm-es reflexióval; Pin: pin dióda; L₄: 150 mm fókusztávolságú kvarclencse az UV fény fotoakusztikus kamra (PA k.) rezonátorába történő fókuszálásához; P: kvarcprizma; TM: teljesítménymérő). A fény terjedése színek szerint a követhető: 1064 nm —, 532 nm — és 266 nm — folytonos vonal.

A frekvenciakétszerezéshez a lézer infravörös (1064 nm) fénysugarát egy lítiumtriborát (LiB₃O₅ vagy ismertebb nevén LBO) nemlineáris kristályra fókuszáltam egy -100 mm fókusztávolságú szórólencse (L₁) és egy 75 mm fókusztávolságú (L₂) gyűjtőlencse segítségével. Az LBO kristály mérete: $6x6x8 \text{ mm}^3$. A frekvenciakétszerezés után a fényútban maradt infravörös fényt egy dikroikus tükör (T₁) – ami szinte teljes mértékben visszaverte a keltett zöld színű fényt, míg az infravöröset átengedte – és egy infravörös szűrő (Sz) segítségével távolítottam el. Az 532 nm hullámhosszú fény, melynek polarizációs síkját egy félhullám $(\lambda/2)$ lemezzel (R) állítottam be, második frekvenciakétszerezése ugyanazzal a CLBO nemlineáris kristállyal történt, mint az impulzus üzemmódú rendszernél. A zöld színű fényt az 50 mm fókusztávolságú lencse (L₃) a CLBO kristályra fókuszálta. A negyedik harmonikus generálása után az UV fénysugár és a zöld színű fény szétválasztása egy dikroikus tükör (T₂, ami a zöld színű fényt átengedte, az UV fényt pedig visszaverte) és egy 60°-os kvarcprizma (P) kombinációval történt. A T₂ tükör után elhelyezett 150 mm fókusztávolságú kvarclencse (L₄) fókuszálta az UV fénynyalábot a fotoakusztikus kamra (PA k.) rezonátorába, kb. 2 mm nyalábátmérővel. A fotoakusztikus kamrából kijövő lézerfény teljesítményének mérését a fotoakusztikus kamra után elhelyezett teljesítménymérő (TM) (Power Max 5200, Molectron, Portland, OR, USA) végezte. Ez a rendszer egy 40x80 cm² területű optikai asztalra épült, fényképe a VI.6. ábrán (balról) látható.



VI.6. ábra. A kvázifolytonos modulált üzemmódú fotoakusztikus rendszer fényképe (balról) a sugármenetek grafikus ábrázolósával, valamint a rendszer működéséhez szükséges elektronikai készülékek fényképe (jobbról) (LT: lézer tápegység; PC: számítógép; Erősítő: a mért fotoakusztikus jelek felerősítéséhez; Lock-in: a fotoakusztikus jelek fázisérzékeny detektálásához)

A jel feldolgozásához használt elektronikai rendszer fényképe a VI.6. ábrán látható (LT a lézer tápegysége). A mikrofonjelek felerősítése ugyanazzal a mikrofonerősítővel történt, mint az impulzus üzemmódú fotoakusztikus rendszernél. A felerősített jeleket egy lockin erősítővel (EG&G Instruments model 5110, Princeton, NJ, USA) mértem, melynek időállandóját 3 s-ra állítottam. A mért adatokat egy számítógép (PC) segítségével rögzítettem. A lock-in erősítő referencia jelét a felharmonikus (532 nm) fény töredékét detektáló pin dióda (ET 2010, Electro-Optics Technology, Traverse City, MI, USA) szolgáltatta.

VI.3.c. Kvázifolytonos szaggatott üzemmódú rendszer

A kvázifolytonos szaggatott üzemmódú fotoakusztikus rendszer felépítése a modulációt biztosító fényszaggató alkalmazásától eltekintve teljesen megegyezett a kvázifolytonos modulált fotoakusztikus rendszerrel. A két rendszer egyetlen eltérését az alkalmazott lézer különböző ismétlési frekvencián történő működése jelentette. A kvázifolytonos szaggatott üzemmódú rendszerben a lézer ismétlési frekvenciája 15 kHz volt, ugyanis ezen az értéken lehetett elérni a maximális 532 nm hullámhosszú fényteljesítményt. Mivel a lézer által kibocsátott fény átlagteljesítménye és impulzusinak szélessége nő az ismétlési frekvencia növelésével, a csúcsintenzitás – ami a frekvenciakétszerezés szempontjából alapvető paraméter – csökken. Létezik egy optimális ismétlési frekvencia (jelen esetben 15 kHz), amelyen maximális a keltett 532 nm fénysugár teljesítménye. Ezt a VI.7. ábra támasztja alá, ahol a lézer ismétlési frekvenciájának függvényében ábrázoltam a keltett felharmonikus fényteljesítményét. Ebben az esetben egy mechanikus fényszaggató segítségével állítottam elő a 3865 Hz értékü akusztikus rezonancia-frekvenciával megegyező fénymodulációt. A fényszaggatót (300CDU model, Scitec Instruments, Svájc) közvetlenül a negyedik harmonikust képző CLBO kristály mögé helyeztem.



VI.7. ábra. A nagy ismétlési frekvenciájú Nd:YAG lézerrel és az LBO nemlineáris kristállyal keltett felharmonikus fénysugár teljesítményének függése a lézer ismétlési frekvenciájától

Ennél a rendszernél a jelkiértékelés is megegyezett a kvázifolytonos modulált fotoakusztikus rendszernél megismertekkel, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben a lock-in erősítő referencia jelét a mechanikus szaggató vezérlője biztosította.

VI.4. Mérési módszerek

VI.4.a. Az ózonmérő rendszerek kalibrálása

A különböző fotoakusztikus ózonmérő rendszerek laboratóriumi kalibrálásához egy hordozható ózon kalibrátort (modell 175, Thermo Environment Instruments Inc., Franklin, USA) használtam. A kalibrátor előzetes ellenőrzését és bemérését a Környezetgazdálkodási Intézet Környezetgazdálkodási Igazgatóság Referencia Központ és Laboratóriuma végezte. A laboratórium ózon gázelemzők kalibrálására akkreditált szervezet. A kalibrátor a gázbemenetére csatlakoztatott levegőben lévő oxigénmolekulákat alakítja át ózonmolekulákká egy UV lámpa segítségével. Az általa előállított ózonmennyiség függ az UV lámpára kapcsolt feszültségtől, valamint a generátoron keresztüláramló levegő sebességétől. A fotoakusztikus rendszerek kalibrálása során csak az UV lámpára adott feszültség változtatásával állítottam elő 0 - 170 ppb tartományba eső különböző O₃ koncentrációkat tetszőleges sorrendben. Az O₃ koncentrációk értékeit a kalibrátor kalibrációs bizonyítványa által az UV lámpára adott feszültség függvényében megszerkesztett kalibrációs görbéből határoztam meg. A kalibrátor működéséhez használt szintetikus levegőpalack tisztasága 99,999 %-os volt. A mérések során a fotoakusztikus kamrán átáramoltatott gáz áramlási sebességét 200 cm³/perc értéken tartottam mindvégig. A fotoakusztikus kamrában a mérések légköri nyomáson történtek.

VI.4.a. A kvázifolytonos modulált ózonmérő rendszer terepi tesztelése

A frekvencianégyszerezett kvázifolytonos modulált üzemmódú fotoakusztikus rendszert tesztelés céljából az Alsó-Tisza-vidéki Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Igazgatóság által fenntartott és működtetett levegőtisztaság-védelmi méréseket végző monitorállomására szállítottuk. Ez a mérőállomás az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat részegységeként számos légszennyező és környezetminőséget jellemző komponens mérését (O₃, NO, NO₂, NO_x, CO, SO₂, PM₁₀, PM_{2.5}, BTEX, szálló por, korom, valamint meteorológiai paraméterek detektálását, mint pl. az UV sugárzás mértéke, a levegő hőmérséklete és páratartalma) végzi. Ezek mellett folyamatos adatszolgáltatást végez a European Topic Centre on Air and Climate Change és a Topic Centre of European Environment Agency intézményeknek. A fotoakusztikus rendszerünk párhuzamos méréseket végzett a mérőállomáson folyamatosan működtetett ózonmérővel (49C Ozone Analyzer, Thermo Environmental Instruments Inc., Franklin, USA). A referenciakészülék ózonkoncentráció meghatározása UV fotometriás módszeren alapult [134]. Mivel a referenciakészülék zéró túlnyomáson vett mintát a környezeti levegőből, a fotoakusztikus rendszert egy pumpával (NMP830KVDC, KNF Neuberger, Trenton, USA) kellett kiegészítenem, ami a fotoakusztikus kamra után elhelyezve biztosította a fotoakusztikus mérésekhez szükséges megfelelő gázáramot. A fotoakusztikus kamra szempontjából optimális 200 cm³/perc gáz áramlási sebességét a fotoakusztikus kamra és a pumpa közé elhelyezett tűszelep segítségével állítottam be.

VI.5. Mérési eredmények

A fentiekben ismertetett ózonmérő rendszerek fényforrásainak energia, illetve teljesítményparaméterei a következők voltak. Az impulzus üzemmódú optikai rendszer 25 mJ energiájú 532 nm hullámhosszú fénysugárból 3 mJ energiájú 266 nm hullámhosszút állított elő. A kvázifolytonos modulált rendszer a 400 mW teljesítményű 1064 nm alap-hullámhosszú fényt 1,5 mW teljesítményű UV fénysugárra konvertálta. A kvázifolytonos szaggatott üzemmódú rendszer pedig az 1500 mW alapharmonikusból 5,5 mW teljesítményű negyedik harmonikust állított elő [135, 136].

VI.5.a. Az ózonmérő rendszerek kalibrálása

A VI.8. ábrán az impulzus üzemmódú fotoakusztikus rendszer különböző ózonkoncentrációkon rögzített jeleinek időfüggése látható: — 0 ppb, — 25,3 ppb, — 36,1 ppb és — 92 ppb O₃. A három ózonmérő rendszer kalibrációs mérési pontjai a rájuk illesztett kalibrációs egyenesekkel a VI.9. ábrán láthatók (— az impulzus, — a kvázifolytonos modulált és — a kvázifolytonos szaggatott üzemmódú fotoakusztikus rendszerek). Az ábra bal oldali kék színű skálája az impulzus üzemmódú rendszerrel mért értékekre vonatkozik, míg a jobb oldali fekete színű a kvázifolytonos üzemmódúakéra. Az ábrázolt fotoakusztikus jelek megfelelnek az erősítéssel visszaosztott mikrofonjeleknek. A kapott kalibrációs görbék meredekségével osztva a háttérjelek (ózonmentes levegő fotoakusztikus jele) ingadozásának háromszorosát, megkapjuk a különböző rendszerek által kimutatható legkisebb ózonkoncentráció értékeket, amelyek az impulzus üzemmódú rendszerre 2,8 ppb, a kvázifolytonos modulált és szaggatott üzemmódú fotoakusztikus rendszerekre pedig 2,9 ppb és 4,4 ppb [136].



VI.8. ábra. Az impulzus üzemmódú fotoakusztikus rendszer különböző ózonkoncentrációkon mért jelei (– 0 ppb, – 25,3 ppb, – 36,1 ppb és – 92 ppb O₃)



VI.9. ábra. A különböző (– az impulzus, – a kvázifolytonos modulált és – a kvázifolytonos szaggatott) üzemmódú fotoakusztikus rendszerek kalibrációs mérési pontjai a rájuk illesztett kalibrációs egyenesekkel. A bal oldali kék színű skála az impulzus üzemmódú rendszerrel mért értékekre vonatkozik, míg a jobb oldali fekete színű a kvázifolytonos üzemmódúakéra.

VI.5.b. A kvázifolytonos modulált üzemmódú ózonmérő rendszer terepi mérése

A monitorállomáson végzett ózonmérés egy részlete látható a VI.10. ábrán (a fotoakusztikus mérés eredményeit ▲, míg a referenciarendszerrel mért értékeket ● jelekkel ábrázoltam). Minden egyes feltüntetett ózonkoncentráció 30 perces időtartalmú mérések átlagának felel meg. A méréseket összekötő vonalak csak a könnyebb nyomon követés érdekében vannak feltüntetve. A VI. 10. ábra vízszintes tengelyén kék téglalap által határolt rövid időintervallumában (30 perc) elvégzett mérések részletes eredménye látható a VI.11. ábrán. Fekete folytonos vonallal az UV fotometriás módszeren alapuló referenciakészülékkel történt mérést, míg kék folytonos vonallal a fotoakusztikus rendszer által mért értékeket ábrázoltam. A mérési adatokat 1 perces futóátlagolás után ábrázoltam. A két rendszer által mért értékek jó egyezést mutatnak. A rövid időintervallumú mérések (VI.11. ábra) alapján megállapítható, hogy a két rendszer válaszideje nagyjából megegyezett.



VI.10. ábra. Részlet a monitorállomáson elvégzett környezeti levegő ózonkoncentrációjának összehasonlító méréséből (▲ a fotoakusztikus és • a referenciarendszerrel mért értékek). Minden egyes ábrázolt mérési pont 30 perces időtartalmú mérések átlagértékének felel meg. A méréseket összekötő vonalak csak a könnyebb nyomon követés érdekében vannak feltüntetve.



VI.11. ábra. A mért ózonkoncentrációk átlagolás előtti rövid időintervallumú értékei (11:20-tól 11:50-ig). Fekete folytonos vonallal a referenciakészülékkel történt mérést, kék folytonos vonallal pedig a fotoakusztikus rendszer által mért értékeket ábrázoltam. A mérési adatokon 1 perces futóátlagolást végeztem.

VI.6. A mérési eredmények kiértékelése

Az általunk kifejlesztett mindegyik ózonmérő rendszerrel elért legkisebb kimutatható koncentráció a néhány ppb tartományba esik [136]. Látszólag ez meglepő, hiszen az impulzus üzemmódú fotoakusztikus rendszer kalibrációs görbéjének meredeksége sokkal nagyobb, mint a kvázifolytonos üzemmódúaké. Ezzel párhuzamosan azonban az impulzus üzemmódú rendszernél a mérés bizonytalansága is nagyobb. Ez a mérési bizonytalanság nem akusztikus eredetű, ugyanis a lézerfényt kitakarva a fotoakusztikus jel 100 nV alá csökkent, az impulzus üzemmódú lézer működése következtében keltett igen zajos környezet ellenére. Sokkal valószínűbb, hogy ez a bizonytalanság az UV fotonok energiájának (impulzusról impulzusra történő) ingadozásából ered. Annak ellenére, hogy a mért fotoakusztikus jeleket az impulzus energiájával történő lövésenkénti normalizálás után átlagoltam, azok szórása nagyjából két nagyságrenddel nagyobb volt, mint a kvázifolytonos rendszerek estében. Az elért érzékenység tekintetében mind a három fotoakusztikus rendszer alkalmas környezetvédelmi megfigyelések végzésére, habár az impulzus üzemmódú fotoakusztikus rendszer széleskörű elterjedését robosztus mérete valószínűleg megakadályozza.

Az impulzus és a kvázifolytonos fotoakusztikus technikák összehasonlításához a (21) vagy (22) egyenletek alapján kiszámítható ekvivalens lézerteljesítmény (W_{Ekv}) bevezetésével

kapcsolatot lehet teremteni a lézer energiája és teljesítménye között. Az ekvivalens lézerteljesítmény kiszámolásához a (22) egyenlet alapján ismerni kell a rezonanciagörbe félértékszélességét (Δf), amit vagy kísérleti úton vagy az irodalom [15] alapján számolással lehet meghatározni. Az általam használt fotoakusztikus kamra rezonancia görbéjének félértékszélessége 100 Hz-nek adódott. Mivel 3 mJ energiájú UV lézerimpulzusokkal történt a fotoakusztikus jelkeltés, az impulzus üzemmódú fotoakusztikus rendszer ekvivalens lézerteljesítménye 300 mW volt. Ezek után meghatároztam az effektív fotoakusztikus jelet (EPAS), ami a fotoakusztikus jelgenerálás hatásfokának mértékére jellemző paraméter. Az EPAS megfelel annak a jelszintnek, ami egységnyi ózonkoncentrációjú mintában egységnyi lézerteljesítmény abszorpciójának hatására keletkezik. Könnyen belátható, hogy ez az érték nem más, mint a kalibrációs pontokra illesztett egyenes meredekségének (VI.9. ábra) és a lézer teljesítményének a hányadosa. Megjegyzendő, hogy a kvázifolytonos szaggatott fotoakusztikus rendszer esetében a nemlineáris kristályban gerjesztett 5,5 mW fényteljesítmény fele jutott csak a fotoakusztikus kamrába, a kamra előtt elhelyezett mechanikus fényszaggató modulációja miatt. A fentiek ismeretében az EPAS érték az impulzus üzemmódú fotoakusztikus rendszerre 25 nV ppb⁻¹mW⁻¹, míg a két kvázifolytonos ózonmérő rendszer esetében 40 nV ppb⁻¹ mW⁻¹ értéknek adódott. Az impulzus üzemmódú fotoakusztikus rendszer kisebb EPAS értékének magyarázata az optikai telítődésben rejlik. Az impulzus üzemmódú rendszer fotoakusztikus kamrájában a becsült energiasűrűség kb. 200 mJ/cm², ami a 266 nm hullám-



 VI.12. ábra. Konstans ózonkoncentráció fenntartása mellett különböző teljesítményű lézerfény által keltett (● kvázifolytonos és ■ impulzus üzemmódú) fotoakusztikus jelek. Az ábrázolt lézerteljesítmények az impulzusenergiákból a szövegben ismertetett ekvivalens lézerteljesítmény módszer segítségével számolhatók.

hosszra vonatkozó 300 cm⁻¹ optikai abszorpciós együtthatóval [130] számolt 75 mJ/cm² telítődési energiasűrűségnek több mint a duplája. Az optikai telítődés kísérleti igazolásának érdekében, konstans ózonkoncentráció fenntartása mellett megmértem a különböző teljesítményű lézerfény által keltett fotoakusztikus jelet (az impulzus üzemmódú rendszer esetében ez a teljesítmény az ekvivalens lézerteljesítmény (W_{Ekv}) volt). Ezen mérési eredmények kétszeres logaritmikus skálán történő ábrázolásából (VI.12. ábra) látható, hogy a nagyobb lézerteljesítmények esetében mért fotoakusztikus jelekre (\bullet impulzus üzemmódú rendszer) illesztett görbe meredeksége kisebb, mint az alacsonyabb lézerteljesítmények esetében keltett fotoakusztikus jelekre (\bullet kvázifolytonos üzemmódú rendszer) illesztett egyenes meredeksége [135], ami kísérleti úton is alátámasztja a feltételezésem, azaz az optikai telítődés bekövetkezését.

VI.7. Összefoglalás

266 nm hullámhosszú fényforrást állítottam elő különböző típusú Q-kapcsolású Nd:YAG lézerek fényének frekvenciatöbbszörözésével, melyet ózonkoncentráció fotoakusztikus mérésére alkalmaztam. Az általam megépített három különböző felépítésű ózonmérő fotoakusztikus rendszer működését hasonlítottam össze ppb koncentrációtartományban történt ózonmérések alapján. Megállapítottam, hogy a nagy energiájú, impulzus üzemmódú lézeren alapuló fotoakusztikus rendszerrel elért érzékenység jóval rosszabb, mint azt az előzetes számolások alapján várni lehetne. Az általam adott magyarázat szerint ez a nem optimális működés részben az ózon gerjesztett vibrációs átmenetének optikai telítődéséből adódott, amit kísérleti úton és az effektív fotoakusztikus jel (EPAS) kiszámolásával is bizonyítottam. A néhány kHz ismétlési frekvencián működő kvázifolytonos modulált üzemmódú rendszer terepi tesztelése során bebizonyosodott, hogy alkalmas alacsony ppb szintű mérésekre és így felveszi a versenyt a kereskedelmi forgalomban kapható ózonmérő műszerekkel.

VII. Nd:YAG LÉZER ALAPÚ FOTOAKUSZTIKUS MÉRŐRENDSZER AEROSZOLOK MÉRÉSÉRE

VII.1. Az ózonmérő fotoakusztikus rendszer átalakítása aeroszolok optikai abszorpciójának mérésére alkalmas fotoakusztikus rendszerré

Az előző fejezetben ismertetett kvázifolytonos üzemmódú fotoakusztikus rendszert az alábbiak szerint tettem alkalmassá több hullámhosszon működő aeroszolok abszorpciójának mérésére [133]. A rendszer méretének minimalizálása céljából a fénynyaláb terelését és mintegy "összehajtogatását" dikroikus tükrökkel végeztem. Mivel a dikroikus tükör az egyik hullámhosszú fénysugarat átengedi, a másikat pedig reflektálja, szükségtelenné vált az ózonmérőben alkalmazott fénysugár egyszínűségét biztosító színszűrő, illetve prizma használata. A tükrök fényútba való elhelyezése nem módosítja a nyalábnyak transzformációját leíró mátrix alakját, így a lencsék fókusztávolságára és relatív helyzetükre vonatkozó korábban elvégzett számítások (VI.2. fejezet) továbbra is helytállók. Az optikai elemek pontos elhelyezését kísérleti úton, a keltett fénysugarak teljesítményének maximalizálásával állítottam be. Az optikai elemek mechanikai stabilitását az alacsony fényút és az alkalmazott stabil elemtartók biztosították. A nagyobb UV fényteljesítmény elérése céljából a frekvencianégyszerezésre használt CLBO kristályt kálium-dideutérium-foszfátra (KD₂PO₄ vagy ismertebb nevén DKDP) cseréltem, ugyanis a DKDP kristály konverziós hatásfoka kevésbé érzékeny a fénysugarak fókuszálásánál fellépő nyalábdivergenciára. A nemlineáris kristályokat egy általunk fejlesztett hőmérséklet-stabilizált kristálytartóban helyeztem el abból a célból, hogy a környezet hőmérsékletváltozása ne befolyásolja a frekvenciatöbbszörözés stabilitását. A lézerfény polarizációs síkjának félhullám-lemezzel történő beállítása helyett a DKDP kristályt úgy pozícionáltam, hogy a fázisillesztés szöge egybeessen az 532 nm hullámhosszú fény polarizációs síkjával. A rendszerbe a korábbival szemben egyrezonátoros és csökkentett térfogatú (II.5. fejezet) három darab fotoakusztikus kamra került beépítésre, fényutanként egy-egy [133]. A három kamra lényegében egyenlő rezonancia-frekvenciával rendelkezett (levegő vivőgázra vonatkozóan 4 kHz). A fotoakusztikus kamrák elhelyezésénél figyelmet fordítottam arra, hogy a rezonátor középpontja essen egybe a kamrán átmenő fény fókuszpontjával. Minden egyes hullámhossz fényteljesítményét a fotoakusztikus kamrák után elhelyezett teljesítménymérők mérték. Ezáltal azonnal lokalizálhatóvá vált bármelyik fénysugár teljesítményének csökkenése, valamint kiküszöbölhetővé vált a fényteljesítmény ingadozásából származó fotoakusztikus jelek instabilitása. A fentiekben leírt változtatások által az optikai rendszer alapterületét 40x60 cm²-re csökkentettem. A három hullámhosszú rendszer sematikus elrendezése a fotoakusztikus



VII.1. ábra. A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer sematikus elrendezése (L₁, L₂, L₃, L₄: -100 mm, 75 mm, 50 mm és 40 mm fókusztávolságú lencsék; D₁: dikroikus tükör 1064 nm-es reflexióval; LBO: nemlineáris kristály; D₂: dikroikus tükör 532 nm-es reflexióval és 1064 nm-es transzmisszióval; DKDP: nemlineáris kristály; D₃: dikroikus tükör 266 nm-es reflexióval és 532 nm-es transzmisszióval; TM: teljesítménymérő; K1, K2 és K3: fotoakusztikus kamrák). A fekete nyilak jelölik a kamrák gáz beés kivezetését. A fény terjedése színek szerint a követhető: 1064 nm —, 532 nm — és 266 nm — folytonos vonal.



VII.2. ábra. A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer optikai elrendezésének és gázkezelésének fényképe, a VII.1. ábrán ismertetett jelölésekkel (MK: mágneskapcsoló)

kamrákkal együtt a VII.1. ábrán, míg a megvalósított változat fényképe a gázkezeléssel együtt a VII.2. ábrán látható, a fénysugarak terjedését a hullámhosszaiknak megfelelő színekkel történő ábrázolásával.

A fotoakusztikus készülék gázkezelési rendszerébe épített részecskeszűrő abszorpciómentes gázáramot állított elő, ami lehetővé tette a háttérjel közvetlen mérését. A környezeti levegőből vett minta fotoakusztikus jeléből kivonva a háttérjel értékét, megkapjuk a minta fotoakusztikus jelét, amelyből megfelelő kalibrálás elvégzése után meghatározható a mért minta optikai abszorpciója. Egy mágneskapcsoló vezérelte a mintavételezett gáz áramlási irányát vagy közvetlenül, vagy pedig a szűrőn keresztül a fotoakusztikus kamrákba.

Az ózonmérőhöz képest jelentős változás, hogy olyan elektronikát alkalmaztam, ami elvégezte a lézer tápegységének vezérlését, valamint a mikrofonjelek felerősítését és kiértékelését. Ez a műszer a Videoton Zrt-vel való együttműködés keretében készült. Az elektronika szoftvere képes volt párhuzamosan két frekvenciával modulálni a lézert. A gyakorlatban ez úgy valósult meg, hogy a 16 kHz-es ismétlési frekvenciával (ami megfelelt a maximális frekvenciakétszerezés feltételének) kijövő impulzusok egy 4 kHz-es modulációnak (ami a kamrák akusztikus rezonancia-frekvenciájának felelt meg) lettek kitéve, azaz két impulzus kijött a lé-

zerből, kettő pedig nem. Ezzel kiküszöböltem az akusztikai szempontból zajos fényszaggató használatát. Ez az elektronika vezérelte a mágneskapcsolót és a nemlineáris kristályok hőmérsékletének stabilizálást is.

A fentiekben leírt rendszert egy 70x65x53 cm³ méretű hordozható műszerszekrénybe integráltuk, amelynek fényképe a VII.3. ábrán látható. A teljes rendszer tömege 70 kg volt. A műszer felépítése a kihúzható optikai asztal (fényképe a VII.2. ábrán látható) révén lehetővé tette az esetleges szervizmunkák, karbantartási eljárások és, ha szükséges volt, az optikai elemek (pl. nemlineáris kristály) cseréjének elvégzését.



VII.3. ábra. Az aeroszolok mérésére alkalmas kompakt, három hullámhosszon működő fotoakusztikus mérőkészülék fényképe

VII.2. Mérési módszerek

VII.2.a. A rendszer kalibrálása

A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer kalibrálása Németországban történt, a Karlsruhei Kutatóközpont Meteorológiai és Klímakutató Központjában lévő AIDA (Aerosol Interction and Dynamics in the Atmosphere) rendszer részét képező NAUA aeroszol kamra segítségével [137]. A NAUA kamra rozsdamentes acélból készült, térfogata 3,7 m³. Minden egyes kísérletsorozat megkezdése előtt teljesen kiürítettük, majd szintetikus levegővel újratöltöttük a NAUA kamrát. Ez a folyamat 2 cm⁻³ háttérértékű részecskekoncentrációt eredményezett. Ezek után került a mérendő aeroszol a NAUA kamrába, amelynek homogén eloszlatása a kamrában lévő ventilátor segítségével nagyjából 30 percet igényelt. Ezt követte a kamra tartalmának mintavételezése a hozzácsatlakoztatott mérőkészülékekkel. A kamrába bejutó 2 m³/h állandó értékű szintetikus levegőáram tartotta egyensúlyban a mintavételezésből származó veszteségeket, valamint a mért minta folyamatos hígítását biztosította a kísérletek alatt.

A K3 fotoakusztikus kamrát 266 nm hullámhosszon ózongenerátorral (Sorbios), a K2 fotoakusztikus kamrát 532 nm hullámhosszon 1000 ppm NO₂ tartalmú gázpalack és szintetikus levegő megfelelő arányú keverékével kalibráltam. Az O₃ és NO₂ koncentrációjának mérése kereskedelmi forgalomban kapható gázelemzőkkel (Ansyco, O3 41M és Horiba, APNA-300E) történt. Mivel a továbbiakban nem koncentráció, hanem optikai abszorpció mérése volt a cél, ennek megfelelően történtek a kalibrációs görbék megszerkesztése. Az O₃ és NO₂ ismert abszorpciós hatáskeresztmetszetének ($\sigma_{ozon} = 9,44\cdot10^{-18}$ cm²/molekula @ 266 nm [131] és $\sigma_{NO_2} = 1,47\cdot10^{-19}$ cm²/molekula @ 532 nm [138], 293 K hőmérsékleten és 1000 mbar nyomáson) és részecskeszám koncentrációinak (N [molekula/cm³]) ismeretében kiszámoltam az optikai abszorpciós együttható (α_{absz}) értékét:

$$\alpha_{absz} = \sigma N , \qquad (48)$$

amelynek függvényében ábrázoltam a mért és a fényteljesítménnyel normált fotoakusztikus jelek nagyságát.

A K1 fotoakusztikus kamrát infravörös (1064 nm) hullámhosszon poli-diszperz korom aeroszolokkal kalibráltuk, amit propán és levegő megfelelő arányú keverékének "co-flow" diffúz elégetésével kaptunk (Combustion Aerosol Standard, CAST, Jing-CAST Technologies). A propán és a levegő keverékét C/O atom arányban határozták meg [139], ami a kalibrációs mérések során 0,29 értékre állítottunk. Az így előállított korom hullámhosszfüg-gő ab-

szorpciós hatáskeresztmetszete a 450-700 nm hullámhossz tartományban a hullámhossz reciprokával arányos [139]. Ezt felhasználva extrapolációval határoztuk meg a fotoakusztikus rendszer 1064 nm hullámhosszra vonatkozó abszorpcióját.

VII.2.b. Laboratóriumi mérések

A NAUA kamrában lévő aeroszol részecskék fotoakusztikus módszerrel történő abszorpciós méréseivel párhuzamosan azok egyéb fizikai paramétereinek meghatározása is folyamatos volt. Az előállított aeroszol minta extinkciós együtthatóját (α_{ext}) LOPES extinkciós spektrométer mérte 230 - 1000 nm hullámhossz tartományban 2,5 nm felbontással [140]. A szórási együttható (α_{sz}) meghatározását 450, 550 és 700 nm hullámhosszakon egy kereskedelmi forgalomban kapható integrált nephelométer (TSI, 3653) végezte. Az aeroszolok részecskeszám koncentrációjának meghatározása egy kondenzációs számlálóval (TSI, CPC 3022A), a részecskék méreteloszlásának meghatározása pedig egy aerodinamikus méretmeghatározóval (APS 3321, TSI) történt. Az extinkciós és szórási mérésekből differenciális módszerrel [140] kiszámolható a minta optikai abszorpciós együtthatója (α_{absz}):

$$\alpha_{absz} = \alpha_{ext} - \alpha_{sz} \,. \tag{48}$$

A gyengén abszorbeáló részecskék nephelométerrel történő szórási együtthatóinak mérése korrekcióra szorult [140]. Mivel ez a korrekció nem csak a részecskék méretétől, hanem azok alakjától is függ, a nephelométer nem alkalmas a szórási együttható, és következésképpen a differenciális módszeren alapuló abszorpciós együttható precíz meghatározására. Ebből kifolyólag a differenciális módszert csak erősen abszorbeáló koromrészecskékre alkalmaztuk abból a célból, hogy igazoljam a fotoakusztikus módszer alkalmazhatóságát az abszorpció közvetlen mérésére.

A fotoakusztikus rendszerrel és a differenciális módszerrel meghatározott abszorpciós együtthatók korrelációjának vizsgálatát eltérő koncentrációjú tiszta ún. CAST korom, valamint CAST korom és nátrium-nitrát (ami köztudottan nem abszorbeáló, hanem szóró részecske) különböző összetételű keverékeivel végeztük. CAST korom és nátrium-nitrát különböző keverékének 266 nm és 532 nm hullámhosszakra vonatkozó abszorpciós együtthatóját a differenciális módszerrel 450 - 700 nm hullámhossz tartományra meghatározott abszorpciós Angström-együttható segítségével határoztuk meg, a 450 nm és 550 nm hullámhosszakra vonatkozó abszorpciós együtthatók extrapolációval és interpolációjával. Az aeroszolok abszorpciójának hullámhosszfüggését leíró:
$$\alpha_{absz} = a\lambda^{-A} \tag{49}$$

egyenletben (*a* egy hullámhossz független állandó) a hullámhossz (λ) kitevőjét (*A*) nevezzük abszorpciós Angström-együtthatónak.

Ezután két homokminta (Cairo 2 és Marokkó) tömegspecifikus abszorpciós hatáskeresztmetszetét (σ_{absz}) és egyszeres szórási albedó (SSA) értékét határoztuk meg a következők szerint. A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszerrel mért fotoakusztikus jelekből a kalibrációs görbék felhasználásával kiszámoltuk az abszorpciós együttható értékét (α_{absz}). Az abszorpciós együttható és a részecskeszám-koncentráció (N) ismeretében a (48) egyenlet szerint meghatároztuk a minta abszorpciós hatáskeresztmetszete (σ). Ezt az értéket osztva a minta tömegkoncentrációjával megkapjuk a tömegspecifikus abszorpciós hatáskeresztmetszetet (σ_{absz}). Az egyszeres szórási albedó (SSA: single scattering albedo) pedig a szórás és a teljes extinkció hányadosa. Megmutatja, hogy az adott aeroszol típusú részecskék inkább reflexiós (SSA > 0,5) vagy abszorpciós (SSA < 0,5) tulajdonságúak.

A Cairo 2 minta Kairótól északkeleti irányban, attól 70 km-re fekvő terület 0,5 m mélységéből származott. Ennek színe a halvány sárgától a halvány barnáig terjedt. A Marokkóból származó homokmintát a Mainzi Egyetem munkatársa Lothar Schütz bocsátotta a rendelkezésünkre. Ez a homokminta sötétebb volt a Cairo 2 mintától, színe a sárgától a vöröses barnáig terjedt. A mintákat három szemcseméretű részre (20 μm alatti, 20-75 μm közötti és 75 μm felettiek) válogatták. Az abszorpciós kísérletek a 20 μm alatti szemcseátmérőjű mintákkal történtek. A diszpergáló után elhelyezett négy egymást követő tehetetlenségi impaktorok következtében a NAUA kamrába csak az 1,2 μm (aerodinamikus) átmérőnél kisebb méretű homok szemcsék kerültek, amivel minimalizáltuk a horizontális ülepedést.

VII.2.c. A rendszer terepi tesztelése

A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer terepi tesztelése a Svájci Alpok területén (Roveredo) 2005. november 25.-től december 15-ig megszervezett mérési kampány keretén belül történt. A kampány célja az volt, hogy az adott helyen elvégzett mérésekből megállapítsa a közlekedésből és a fa alapanyagú tüzelésből származó aeroszolok arányát.

Roveredo az Alpok déli részén, a Mesolcina-völgyben fekszik 298 m tengerszint feletti magasságon, 2200 lakossal. A falu háztartásainak több mint ³/₄-ben fával fűtenek. A településen egy 2x1 sávos autóút halad keresztül, amit egy 3 m magas betonfal választ el a lakott területtől. Roveredoban és környékén ipari tevékenységet nem folytatnak. A téli időszakban (decembertől januárig) a falut a környező meredek hegyek nagy részben leárnyékolják a napsütéstől, így kedvező körülmények alakulnak ki a folyamatos és jelentős hőmérsékletinverzió kialakulásához. A hőmérsékletinverzió, a gyenge szél és a napközbeni kevés napsütés hatására az aeroszol részecskék feldúsulnak a környezeti levegőben. Ezen a területen az utóbbi 8 évben mért évi átlagos PM₁₀ koncentráció (25 µg m⁻³) állandó volt [141]. A fentiekből kifolyólag ezen a területen a téli időszakban az átmenő közlekedés és a helyi tüzelés az aeroszolok fő forrásai és egyéb háttérösszetevők elhanyagolhatóak. Ez ideális helyszínt biztosított a mérési kampány céljának.

A mérési kampányon részt vevő műszerek két egymás mellett álló hőmérsékletstabilizált (25°C) mérőkonténerben helyezkedtek el nagyjából a falu közepén, az autóutat elválasztó faltól kb. 10 m távolságra. A központi mintavevő egységből a VI.4.a. fejezetben említett pumpa biztosította a fotoakusztikus mérésekhez szükséges levegőminta 200 cm³/perc áramlási sebességét.

VII.3. Mérési eredmények

A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer fényforrása rendre 750 mW infravörös, 80 mW zöld és 4 mW UV fényteljesítményű gerjesztéssel rendelkezett az aeroszolok optika abszorpciójának mérésére [137].

VII.3.a. A rendszer kalibrálása

A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer három hullámhosszára vonatkozó kalibrációs mérési pontok a rájuk illesztett kalibrációs egyenessel együtt rendre a VII.4. - VII.7. ábrákon láthatók. A kalibrációs egyenesek meredekségéből és a mérések szórásából meghatároztam a fotoakusztikus rendszer legkisebb kimutatható optikai abszorpcióját, ami mind a három hullámhosszra 10^{-5} m⁻¹ értéknek adódott, ± 2% bizonytalansággal [137].



VII.4. ábra. A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer 266 nm hullámhosszú abszorpciójára vonatkozó kalibrációs mérési pontok a rájuk illesztett kalibrációs egyenessel



VII.5. ábra. A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer 532 nm hullámhosszú abszorpciójára vonatkozó kalibrációs mérési pontok a rájuk illesztett kalibrációs egyenessel



VII.6. ábra. A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer 1064 nm hullámhosszú abszorpciójára vonatkozó kalibrációs mérési pontok a rájuk illesztett kalibrációs egyenessel

VII.3.b. A laboratóriumi mérések eredményei

Az VII.7. ábrán látható a fotoakusztikus rendszerrel és a differenciális módszerrel meghatározott abszorpciós együtthatók korrelációja eltérő koncentrációjú tiszta ún. CAST koromra (**•**), valamint CAST korom és nátrium-nitrát különböző összetételű keverékeire (*) 266 nm (felső görbe) és 532 nm (alsó görbe) hullámhosszakon. A fotoakusztikus rendszerrel és a differenciális módszerrel kapott abszorpciós értékek jó egyezést mutattak.

Az előállított két porminta (Cairo 2 és Marokkó) fotoakusztikus mérések alapján meghatározott specifikus abszorpciós hatáskeresztmetszet (σ_{absz}) értékeit a VII.1. táblázat tartalmazza az egyszeres szórási albedó értékekkel együtt, amelyeket a számolt specifikus abszorpciós hatáskeresztmetszet és a mért extinkció ismeretében határoztunk meg. A Cairo 2 homokminta specifikus abszorpciós hatáskeresztmetszete a hullámhossz csökkentésével 0,02 m²g⁻¹ (@ 532 nm) értékről 0,81 m²g⁻¹ (@ 266 nm) értékre növekedett, míg a Marokkó minta 0,06 m²g⁻¹ értékről 1,10 m²g⁻¹ értékre. Ennek megfelelően 532 nm hullámhosszon a pormintákra viszonylag nagy (0,99 és 0,98) SSA értékeket, míg az UV tartományban (266 nm) jóval kisebb (0,76 és 0,63) értékeket kaptunk. A Cairo 2 minta infravörös hullámhosszára számított specifikus abszorpciós hatáskeresztmetszete 0,03 m²g⁻¹, a hozzátartozó SSA érték pedig 0,99. A Marokkó minta vonatkozásában 1064 nm hullámhosszon a mérések sikertelennek bizonyultak.



VII.7. ábra. A fotoakusztikus módszerrel és a differenciális módszerrel 266 nm (felső ábra) és 532 nm hullámhosszon (alsó ábra) mért abszorpciók összehasonlítása eltérő koncentrációjú korom (■), valamint korom és nátrium-nitrát (*) különböző arányú keverékére. Az ábra bal felső sarkában látható a mérési pontokra illesztett egyenes meredeksége (m) és a regressziós tényező (R).

Minta	$\sigma_{\scriptscriptstyle absz} \; [{ m m}^2 { m g}^{-1}]$			SSA		
	266 nm	532 nm	1064 nm	266 nm	532 nm	1064 nm
Cairo 2	0,81±0,16	0,02±0,004	0,03±0,005	0,76±0,02	0,99±0,001	0,99±0,01
Marokkó	1,10±0,26	0,06±0,014	-	0,63±0,04	0,98±0,002	-

VII.1. táblázat. Két különböző homokminta (Cairo 2 és Marokkó) tömegspecifikus abszorpciós hatáskeresztmetszet (σ_{abx}) és egyszeres szórási albedó (SSA) értékei

VII.3.c. A rendszer terepi tesztelésének eredményei

A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer terepi körülmények között történt kéthetes folyamatos méréséből 3 napot (november 30., december 11. és december 13.) ábrázoltam 1 perces futóátlagolás után az VII.8. ábrán (– UV, – 532 nm és – IR abszorpció). A mérési eredmények szerint az UV abszorpció a délutáni és az esti órákban megerősödött (maximális értéke a 2-3·10⁻⁴ m⁻¹ tartományban mozgott), majd az éjszaka folyamán lassan csökkent [142]. Minimális értékeket a hajnali órákban lehetett mérni. Az ábrán jól látható, hogy a 266 nm hullámhosszon mér optikai abszorpció jellemzően többszöröse az 532 nm-en mértnek, az infravörös abszorpció pedig szinte elhanyagolható.



VII.8. ábra. Részlet a három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer Alpok völgyében mért optikai abszorpciós méréséből (– UV, – látható és – infravörös hullámhosszakon)

VII.4. A mérési eredmények kiértékelése

A fotoakusztikus rendszerrel és a differenciális módszerrel kétféle mintára (tiszta CAST korom, valamint CAST korom és nátrium-nitrát különböző összetételű keveréke) kapott és egymás függvényében ábrázolt abszorpcióira illesztett egyenesek meredekségei 0,985±0,024 (266 nm hullámhosszon) és 1,007±0,016 (532 nm hullámhosszon), regressziós

tényezői pedig 0,993 (@ 266 nm) és 0,998 (@ 532 nm). Mivel az egyenes meredeksége nagyjából 1, megállapítható, hogy a kétféle módszerrel kapott optikai abszorpció hasonló. Az aeroszol keverékekkel végzett kísérletek az elvárásoknak megfelelően alátámasztották, hogy az erősen fényszóró részecskék jelenléte nem befolyásolja a fotoakusztikus rendszer abszorpció mérését [137]. A használt aeroszol koncentrációkon a fotoakusztikus mérések teljes bizonytalansága 5 % volt.

A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer és a LOPES extinkciós spektrométer mérési eredményeiből meghatározott tömegspecifikus abszorpciós hatáskeresztmetszet és SSA értékek jó egyezést mutatnak más laboratóriumok mérési eredményeivel [143, 144]. Az összehasonlított SSA értékek 2 %-os eltérése az SSA jelentős méretfüggéséből eredhet [105]. Illetve abból, hogy az összehasonlításhoz használt SSA értékek kissé eltérő hullámhosszakra (660 nm és 530 nm) vonatkoznak.

Az 532 nm hullámhosszon kapott viszonylag nagy SSA értékek az UV tartományban jóval kisebbnek adódtak. Az egyszeres szórási albedó ilyen mértékű hullámhosszfüggése a tömegspecifikus abszorpciós hatáskeresztmetszet igen jelentős hullámhosszfüggéséből származik, ami a Cairo 2 minta esetében A = 5,3, míg a Marokkó minta esetében A = 4,2 abszorpciós Angström-együtthatót eredményezett [137]. Természetes eredetű homokminták néhány hullámhosszon elvégzett méréseiből számolt abszorpciós Angström-együtthatóinak összehasonlítása során nem szabad megfeledkeznünk arról, hogy a korom széles és strukturálatlan abszorpciós elnyelési sávjával ellentétben [145] a homok aeroszolok spektruma rendelkezhet jelentős strukturáltsággal.

Megvizsgálva a homokminták kémiai és ásványtani összetételét, arra lehet következtetni, hogy a homokszemcsékben lévő vasoxid (mint amilyen a hematit [Fe₂O₃] és a geothit [FeO(OH)]) növeli meg jelentősen az ásványi homok abszorpciós hatáskeresztmetszetét a látható, de különösen az UV hullámhossz tartományban [137].

A téli időszakban az Alpok egyik völgyében fekvő falu légköri aeroszoljainak a délutáni és esti órákban mért nagyobb UV abszorpciója (VII.8. ábra) abból származott, hogy ezekben az időszakokban a levegőben feldúsult a fa elégetéséből származó aeroszolok menynyisége. Ezek köztudottan erősebb UV abszorpcióval rendelkeznek, mint a közlekedésből származó aeroszolok [113]. A fűtés leállása és a forgalom megszűnése az UV abszorpció csökkenését eredményezte. Ehhez az abszorpció csökkenéshez hozzájárult a levegő tisztulása és hígulása, a légréteg magasabb részein lévő tiszta levegő leáramlásánának következtében. A reggeli csúcsforgalom hatása nem érzékelhető. A fentiek, valamint az infravörös hullámhoszszon mért jelentéktelen abszorpció alapján kijelenthető, hogy az ilyen területeken az aeroszolok legjelentősebb mennyisége a fa alapanyagú tüzelésből származik, ami mellett elhanyagolható a közlekedésből eredő aeroszolok mennyisége. Ez a megállapítás jó egyezést mutat a mérési kampány során más műszerrel (több hullámhosszon (370 - 950 nm) működő aethalométer) mért abszorpcióértékekkel [145].

Megtörtént a három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszer továbbfejlesztése négy hullámhosszon történő abszorpciómérésre [146].

VII.5. Összefoglalás

Három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszert építettem a frekvenciatöbbszörözés segítségével egyetlen lézeres fényforrás felhasználásával. Ez a rendszer alkalmasnak bizonyult aeroszolok optikai abszorpciójának hullámhosszfüggő mérésére. Ezáltal az eddig extinkciós és szórási mérésekből differenciális módszerrel meghatározott abszorpció mérése nagymértékben leegyszerűsödik. Bebizonyosodott, hogy a fotoakusztikus módszerrel történő abszorpciómérést a fellépő fényszórás nem befolyásolja.

A három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszerrel és a LOPES extinkciós spektrométerrel gyengén abszorbeáló aeroszol (homok) meghatározott tömegspecifikus abszorpciós hatáskeresztmetszet jó egyezést mutat más laboratóriumok mérési eredményeivel.

Terepi körülmények között elvégzett mérésekkel igazoltam, hogy a laboratóriumban kalibrált műszer alkalmas terepei körülmények között is a levegőben lévő aeroszolok optikai abszorpciójának mérésér.

VIII. ÖSSZEFOGLALÁS

Az alábbiakban összegzem az elért új tudományos eredményeimet.

- Egy külső rezonátoros diódalézeren alapuló fotoakusztikus rendszert építettem a széndioxid gáz 1430 nm hullámhosszon előforduló molekuláris relaxációjának tanulmányozására, illetve módszert dolgoztam ki a relaxációs effektus hatásának, azaz a fotoakusztikus jel csökkenésének kiküszöbölésére. Kísérletileg bebizonyítottam, hogy a molekuláris relaxáció hatása a vizsgált minta szabályozott nedvesítésével megszüntethető. Azonban a nedvesítés hatására spektrális átfedés lépett fel a szén-dioxid és a vízgőz abszorpciós vonalai között. E hatás kiküszöbölésére kidolgoztam egy több hullámhosszon történő mérés módszerét. A kidolgozott módszer hatására az elért minimálisan detektálható szén-dioxid koncentráció egy nagyságrenddel javult [115].
- 2. Rizsnövények alkoholos erjedésének anyagcseretermékeit követtem nyomon CO lézer alapú fotoakusztikus rendszerrel, amely alkalmas az etanol és az acetaldehid érzékelésére a nl l⁻¹ tartományban. Megállapítottam, hogy külső oxigén hiányában a rizspalánták erjedése 30 percen belül kezdetét veszi. Arra a következtetésre jutottam, hogy az előzetes várakozásokkal szemben nincs észrevehető különbség az áradást tűrő (FR13A) és az arra érzékeny (CT6241) rizsfajták anaerob körülmények alatt és az azt követő levegő hatására mutatott reakciója között, az általuk kibocsátott etanol, acetaldehid és CO₂ részletes kinetikáinak összehasonlítása alapján [122].

Mikro-aerob körülmények (különösen 0,05 % O₂) alatt és az azt követő szintetikus levegővel történő öblítés hatására a fokozott acetaldehid termelődés csökkentett etanol termelődéssel párosult. Ez a jelenség sokkal jellegzetesebb volt az áradást tűrő fajtánál (FR13A), mint az áradásra érzékeny fajtánál (CT6241). Ez a megfigyelési eredmény a lipidmembránok kisebb mértékű peroxidációjával hozható összefüggésbe, amit a lassabb etánkibocsátás is alátámaszt. Megállapítható, hogy FR13A rizsfajtánál a kisebb mértékű lipidkárosodás annak köszönhető, hogy a reaktív oxigén gyökök a membránkárosító hatásuk kifejtése előtt hidrogén-peroxiddá alakulnak, ami egy kevésbé károsító anyag és az etanol acetaldehiddé történő peroxidáció egyik alapanyaga [122].

3. Megállapítottam, hogy mindkét rizsfajta esetében 0,3 % feletti külső O₂ koncentráció elégséges a normál aerob légzés fenntartásához, azaz az alkoholos erjedés gátlásához, továbbá, hogy mikro-aerob körülmények oxigénszintjének növelése, illetve fény jelenléte

hasonló hatást váltott ki, mindkettő késleltette az alkoholos erjedés megjelenését és annak mértékét [122].

- 4. 266 nm hullámhosszú fényforrást állítottam elő különböző típusú Q-kapcsolású Nd:YAG lézerek fényének frekvenciatöbbszörözésével [133], melyet ózonkoncentráció fotoakusz-tikus mérésére alkalmaztam. Az általam megépített három különböző felépítésű ózonmérő fotoakusztikus rendszer működését hasonlítottam össze ppbV koncentrációtartományban történt ózonmérések alapján. Megállapítottam, hogy a nagy energiájú, impulzus üzemmó-dú lézeren alapuló fotoakusztikus rendszerrel elért érzékenység jóval rosszabb, mint azt az előzetes számolások alapján várni lehetne. Az általam adott magyarázat szerint ez a nem optimális működés részben az ózon gerjesztett vibrációs átmenetének optikai telítődéséből adódott, amit kísérleti úton és az effektív fotoakusztikus jel (EPAS) kiszámolásával is bizonyítottam. A néhány kHz ismétlési frekvencián működő kvázifolytonos modulált üzemmódú rendszer terepi tesztelése során bebizonyosodott, hogy alkalmas alacsony ppbV szintű mérésekre és így felveszi a versenyt a kereskedelmi forgalomban kapható ózonmérő műszerekkel [135].
- 5. Három hullámhosszon működő fotoakusztikus rendszert építettem a frekvenciatöbbszörözés segítségével egyetlen lézeres fényforrás felhasználásával [133]. Ez a rendszer alkalmasnak bizonyult aeroszolok optikai abszorpciójának hullámhosszfüggő mérésére. Bebizonyítottam, hogy a fotoakusztikus módszerrel történő abszorpciómérés a fellépő fényszórás nem befolyásolja [137]. Terepi körülmények között elvégzett mérésekkel igazoltam, hogy a laboratóriumban kalibrált műszer alkalmas terepei körülmények között is a levegőben lévő aeroszolok optikai abszorpciójának mérésére [141].

VIII. SUMMARY

From the beginning of its initial application, photoacoustic spectroscopy has undergone a tremendous development; however, it still has considerable development potential. One way is to find novel solutions for signal generation and signal detection. The measurement of gas mixtures is especially challenging, when individual components create significant PA signal at the excitation wavelength. Other possibilities for development of the PA spectroscopy are the application of new lasers as excitation sources or finding new application areas for existing systems. My thesis is focusing on these above-mentioned areas of search.

- 1. An external cavity diode laser based photoacoustic set-up was built to investigate and eliminate the molecular relaxation effect of carbon dioxide at the wavelength of 1430 nm. The molecular relaxation effect can be avoided by applying controlled wetting of the gas flow but as a side effect spectral overlapping of carbon monoxide and water vapor occurred. A successful method was developed for the elimination of the spectral overlapping of carbon monoxide and water vapor. With this method the minimum detectable concentration can be improved by an order of magnitude [115].
- 2. Alcoholic fermentation products released from young rice seedlings into the gas flow were detected with CO laser-based photoacoustic trace gas detector, which is able to measure ethanol and acetaldehyde down to nl I⁻¹ concentration range. It was proved that alcoholic fermentation began within 30 minutes after imposing an oxygen-free gas phase environment. Detailed comparison of the kinetics of ethanol, acetaldehyde and CO₂ releasing revealed no marked difference in anoxia and in re-exposure of air response between a submergence-tolerant (FR13A) and a more susceptible one (CT6241) [122].

During micro-aerobic treatment (notably 0.05 % O_2), and after re-aeration of rice seedlings acetaldehyde production is strongly enhanced while ethanol production was diminished. The effect was more pronounced in submergence-tolerant FR13A, and is linked to smaller level of peroxidation in lipid membranes as revealed by reports on slower ethane efflux. It was pointed out that lipid damage in a lower extent for FR13A is a result of diversion of more reactive oxygen species away from membrane attack by enhancing the production of less harmful H_2O_2 , which serves as substrate in the conversation of ethanol to acetaldehyde [122].

- 3. It was established that O₂ concentrations above 0.3 % are required in gas phase to inhibit alcoholic fermentation and to maintain normal aerobic respiration in both rice genotypes. Furthermore, increasing the oxygen concentration of micro-aerobic treatment and illumination of the plants had very similar effects; both delayed the onset of fermentation and reduced its strength.
- 4. Three different types of excitation schemes were constructed for the photoacoustic measurement of ozone concentration. All of them based on the application of the fourth harmonic (266 nm) of Q-switched Nd:YAG lasers [133]. The measured ozone concentrations down to ppb level were compared for all these three photoacoustic systems. The detection limit of the pulsed system was found not to be as low as was expected, due to large signal fluctuation arising from laser energy instability and optical saturation effect. Field tests of the modulated quasicontinuous wave system operating at few kHz repetition rate showed that it has a performance comparable to that of commercial ozone measuring instruments [135].
- 5. A three wavelength photo-acoustic system was developed based on a single laser source with nonlinear wavelength conversion [133]. This system was able to measure wavelength dependent optical absorption of aerosols. It was shown that the presence of a strongly scattering aerosol fraction does not influence significantly the PA absorption measurement [137]. Field test showed that the multiwavelength PA system calibrated at laboratory was able to measure optical absorption of aerosols in the air under field conditions [142].

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt témavezetőimnek Prof. Szabó Gábornak és Dr. Bozóki Zoltánnak tartozom köszönettel azért, hogy éveken át keresztül támogatták és egyengették tudományos pályámat. Köszönöm a szakmai irányításukat és a rengeteg hasznos tanácsukat.

Köszönöm Prof. Bor Zsoltnak és Prof. Rácz Bélának a Szegedi Tudományegyetem Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének tanszékvezetőinek a tanszék által doktori munkámhoz biztosított hátteret.

Köszönettel tartozom a szegedi fotoakusztikus kutatócsoport minden tagjának a kiegyensúlyozott, eredményes közös munkáért, és azt, hogy mindig készek voltak segítséget nyújtani bármilyen problémában.

Hálás vagyok az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, valamint az MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport munkatársainak és dolgozóinak a munkámhoz nyújtott önzetlen segítségükért, építő kritikájukért és szakmai eszmecseréjükért.

Szeretném megköszönni Dr. Frans Harrennek a Nijmegeni Egyetem fotoakusztikus csoport vezetőjének a lehetőséget, hogy bekapcsolódhattam a fotoakusztikus spektroszkópia biológiai alkalmazásaiba. Köszönettel tartozom Dr. Motika Gábornak az ATI-KTVF munkatársának az ózonmérés során nyújtott segítségéért és a levegőtisztaság-védelmi méréseket végző monitorállomás használatáért. Szintén köszönöm Dr. Ottmar Möhlernek a Karlsruhei Kutatóközpont Meteorológiai és Klímakutató Központ munkatársának a lehetőséget a laboratóriumi abszorpciós mérések elvégzésére, valamint Dr. Urs Baltenspengernek és Dr. André Prévótnak a Roveredóban megszervezett mérési kampányon való részvétel lehetőségéért.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm szüleimnek, húgomnak és férjemnek az évek során nyújtott folyamatos támogatást, biztatást, és az általuk nyújtott nyugodt hátteret.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] A. G. Bell, On the production and reproduction of sound by light, *Am. J. Sci.* 20, 305-324, 1880.
- [2] A. G. Bell, Upon the production of sound by radiant energy, *Philos. Mag.* 11, 510-528, 1881.
- [3] J. Tyndall, Action of an intermittent beam of radiant heat upon gaseous matter, *Proc. R. Soc. Lond.* 31, 307-317, 1881.
- [4] W. C. Roentgen, On tones produced by the intermittent irradiation of a gas, *Philos. Mag.* 11, 308, 1881.
- [5] M. L. Viengerov, New method of gas analysis based on Tyndall-Roentgen opto-acoustic effect, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 19, 687-688, 1938.
- [6] M. L. Viengerov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 46, 182-, 1945.
- [7] G. Gorelik, Dokl. Akad. Nauk SSSR 54, 779, 1946.
- [8] P. V. Slobodskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 12, 656, 1948.
- [9] A. Rozencwaig, Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy, John Wiley and Sons, w Yourk, 1980.
- [10] E. L. Kerr, J. G. Atwood, The laser illuminated absorptivity spectrophone: a method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths, *Appl. Opt.* 7, 915-921, 1968.
- [11] L. B. Kreuzer, Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy, J. Appl. Phys. 42, 2934-2943, 1971.
- [12] Y.-H. Pao (ed.) Optoacoustic Spectroscopy and Detection, Academic Press, New York, 1977.
- [13] P. M. Morse, K. U. Ingard, Theoretical Acoustics, McGraw-Hill, New York, 1986.
- [14] D. S. Klinger, Ultrasensitive Laser Spectroscopy, Academic Press, 1983.
- [15] S. Schäfer, A. Miklós, P. Hess, Quantitative signal analysis in pulsed resonant photoacoustics, *Appl. Opt.* 36, 3202-3211, 1997.
- [16] K. P. Koch, W. Lahmann, Optoacoustic Detection of Sulfur-Dioxide Below Parts per Billion Level, Appl. Phys. Lett. 32, 289-291, 1978.
- [17] M. W. Sigrist, Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary). *Rev. Sci. Instrum.* 74, 486-490, 2003.
- [18] Z. Bozóki, M. Szakáll, Á. Mohácsi, G. Szabó, Zs. Bor, Diode laser based photoacoustic humidity sensors. Sens. Actuators, B Chem, 91, 219-226, 2003.

- [19] M. Szakáll, Á. Mohácsi, A. Veres, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor, Diódalézeren alapuló nagyérzékenységű fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer és alkalmazásai, XXIII: Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Konferencia Pécs, 2000. Október 16-18.
- [20] A. Paldus, T. G. Spence, R. N. Zare, J. Oomens, F. J. M. Harren, D. H. Parker, C. Gmachl, F. Cappasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, Photoacoustic spectroscopy using quantum-cascade lasers. *Opt. Lett.*, 24, 178-180, 1999.
- [21] P. Hess, Photoacoustic, photothermal and photochemical processes in gases, Vol. 46 of Current Topics in Physics (Springer-Verlag, Berlin, 1989), Chap. 5, pp.1-13.
- [22] R. Beck, W. English, K. Gürs, Table of Laser Lines in Gases and Vapours, Springer, 1980.
- [23] F. G. C. Bijnen, F. J. M. Harren, J. H. P. Hackstein, J. Reuss, Intracavity CO laser photoacoustic trace gas detection: Cyclic CH4, H2O and CO2 emission by cockroaches and scarab beetles, *Appl. Opt.* 35, 5357-5368, 1996.
- [24] W. Urban in *Frontiers of laser spectroscopy of gases*, edited by A. C. P. Alves, J. M. Brown and M. Hollas, Kluwer Academic Publishers 1988, NATO-ASI Series
- [25] F. G. C. Bijnen, T. Brugman, F. J. M. Harren, J Reuss in *Photoacoustic and Phototermal Phenomena III*, edited by D. Bicanic, Springer Verlag, Heidelberg, 1992.
- [26] B. Wu, T. George, M. Schneider, W. Urban, B. Nelles, Development of a new single-line CO laser on the $v' = 1 \rightarrow v'' = 0$ band, *Appl. Phys. B* **59**, 163-167, 1991.
- [27] G. A. Murray, A. L. S. Smith, Plasma kinetic effects of the addition os oxygen to CO laser discharges, J. Phys D: Appl. Phys. 14, 1745-1756, 1981.
- [28] F. G. C. Bijnen, H. Zuckermann F. J. M. Harren, J. H. P. Hackstein, J. Reuss, Multicomponent trace-gas analysis by three intracavity photoacoustic cells in a CO laser: observation of anaerobic and postanaerobic emission of acetaldehyde and ethanol in cherry tomatoes, *Appl. Opt.* **37**, 3345-3353, 1998.
- [29] S. T. Hekkert, M. J. Staal, R. H. M. Nabben, H. Zuckermann, S. Persijn, L. J. Stal, L. A. C. J. Voesenek, F. J. M. Harren, J. Reuss, D. H. Parker, Laser photoacoustic trace gas detection, an extremely sensitive technique applied in biological research, *Instrum. Sci. Technol.* 26, 157-175, 1998.
- [30] S. T. Persijn, J. Oomens, Qingxu Yu, R. Hartanto, Suparmo, M. A. J. Wasosno, F. J. M. Harren, Application of sensitive trace gas detectors in post harvest research, in 'Production Practices and Quality Assessment of Food Crops' Eds. R. Dris, S. M. Jain Vol 4, 'Postharvest treatment and Technology' (Kluwer Academic Publishers, Netherlands) pp.1-16, 2004.

- [31] J. Oomens, H. Zuckermann, S. Persijn, D. H. Parker, F. J. M. Harren, CO-laser-based photoacoustic trace-gas detection: Applications in postharvest physiology, *Appl. Phys. B* 67, 459-466, 1998.
- [32] F. J. M. Harren, R. Berkelmans, K. Kuiper, S. T. Hekkert, P. Scheepers, P. Hollander, R. Dekhuijzen, D. H. Parker, On-line laser photoacoustic detection of ethene in exhaled air as biomarker of ultraviolet radiation damage of the human skin, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1761-1763, 1999.
- [33] F. J. M. Harren, G. Cotti, J. Oomens, S. T. Hekkert, Photoacoustic spectroscopy in trace gas monitoring, Enc. of Analytical Chem., Ed. R.A. Meyers (John Wiley Ltd, Chichester) pp. 2203-2226, 2000.
- [34] T. H. Maimann, Stimulated optical radiation in ruby, Nature 187, 493-494, 1960.
- [35] N. Taylor, Laser: The inventor, the Nobel laureate, and the thirty-year patent war, Simon & Schuster, New York, <u>ISBN 0-684-83515-0</u>. p. 93, 2000.
- [36] F. J. McClung, R. W. Hellwarth, Giant optical pulsations from ruby, J. Appl. Phys. 33, 828-829, 1962.
- [37] G. J. Spühler, R. Paschotta, R. Fluck, B. Braun, M. Moser, G. Zhang, E. Gini, U. Keller, Experimentally confirmed design guidelines for passively Q-switched microchip lasers using semiconductor saturable absorbers, *JOSA B*, **16**, 376-388, 1999.
- [38] J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert, Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 182-184, 1964.
- [39] G. Kurdi, K. Osvay, Zs. Bor, I. E. Ferincz, J. Hebling, J. Klebniczki, A. P. Kovács, I. N. Ross, R. Szipőcs, M. Csatári, K. Varjú, A TW laser system with controllable chirp and tuneable UV pulses. In *Recent Advances in Ultrafast Spectroscopy*, Proc. of UPS 2001, Eds.: Leo S. Olaschki, Firenze, pp. 249-256, 2003.
- [40] R. N. Hall, Coherent light emission from p-n junctions, *Solid-State Electronics*, 6, 405-408, 1963.
- [41] M. I. Nathan, Recombination radiation and stimulated emission in GaAs, *Solid-State Electronics*, 6, 425-434, 1963.
- [42] M. de Labachelerie, C. Latrasse, P. Kemssu and P. Cerez, The frequency control of laser diodes, J. Phys. III France 2, 1557-1589, 1992.
- [43] Z. Bozóki, J. Sneider, Z. Gingl, Á. Mohácsi, M. Szakáll, Z. Bor, G. Szabó, High sensitivity, near-infrared tunable diode laser based photoacoustic water vapour detection system for automated operation. *Meas. Sci. Techol.* **10**, 999-1003, 1999.
- [44] J. Sneider, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, M. Szakáll, G. Szabó, Zs. Bor, Developement and

application of external-cavity diode laser systems for photoacoustic gas detection. I. Proc. SPIE Vol. 3575., OPTIKA '98: 5th Congress on Modern Optics, page 256-259, 1998.

- [45] M. Szakáll, G. Szabó, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, A Veres, Zs. Bor, Nagyérzékenységû fotoakusztikus vízgőzmérő rendszer, 17. Nemzetközi Szakkiállítás és Szemináriumon belül OPAKFI Szimpózium: Perspektívák és eredmények az optikai kutatások hazai és nezetközi projektjeiben Budapest, 2000. Szeptember 7.
- [46] A Veres, M. Szakáll, Á. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor, Csomagolóanyagok vízgőzáteresztő-képességének mérése diódalézeren alapuló nagyérzékenységű fotoakusztikus módszerrel, Kvantumelektronika 2000, Budapest, P-41.
- [47] Á. Mohácsi, M. Szakáll, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor, High stability external cavity diode laser system fot photoacoustic gas detection. *Laser Phys.*, 10, 373-381, 2000.
- [48] M. Szakáll, Diódalézeres fotoakusztikus berendezés légköri vízgőzmérésekhez, Ph.D. értekezés, 65-83, 2005.
- [49] F. G. C. Bijnen, J. Reuss, F. J. M. Harren, Geometrrical optimalization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection, *Rev. Sci. Instrum.* 67, 2914-2923, 1996.
- [50] A. Miklós, P. Hess, Z. Bozóki, Application of Acoustic Resonators in Photoacoustic Trace Gas Analysis and Metrology, *Rev. Sci. Instrum.* 72, 1937-1955, 2001.
- [51] F. Bijnen, Refined CO-laser photoacoustic trace gas detection; Observation of anaerobic processes in Insects, Soil and Fruit, Ph.D. dissertation (University of Nijmegen, Nijmegen, The Netherlands, 1995.)
- [52] G. A. West, J. J. Barrett, D. R. Siebert, K. R. Virupaksha, Photoacoustic spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum*, 54, 797-817, 1983.
- [53] http://www.fke.bme.hu/oktatas/Eldin/Ea6.doc
- [54] M. A. Moeckli, C. Hilbes, M.W. Sigrist, Photoacoustic Multicomponent Gas Analysis Using a Levenberg-Marquardt Fit Algorithm, *Appl. Phys. B* 67, 449-458, 1998.
- [55] M. Rebelo, F. da Silva, "Lepoutre, Vibrational Relaxation Theory and Experiment", in *Physical Acoustics* (Academic Press, London, 1988), vol. XVIII, Chap. 5, pp. 305–345
- [56] S. Schilt, J. P. Besson, L. Thévenaz, Near-infrared laser photoacoustic detection of methane: the impact of molecular relaxation, *Appl. Phys. B* **82**, 319-328, 2006.
- [57] F. G. Gebhardt, D. C. Smith, Kinetic cooling of a gas by absorption of CO₂ laser radiation, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 129-132, 1972.
- [58] M. Hammerich, A. Ólafsson, J. Henningsen, Photoacoustic study of kinetic cooling, *Chem. Phys.* 163, 173-178, 1992.

- [59] T. W. Walker, G. F. Bock, R. Heimlich, Kinetic cooling observation with a cw CO₂ laser, *Appl. Opt.* 16, 1342-1344, 1977.
- [60] A. D. Wood, M. Camac, E. T. Gerry, Effects of 10.6-μ laser induced airchemistry on the atmospheric refractive index, *Appl. Opt.*, **10**, 1877-1884, 1971.
- [61] R. A. Rooth, A. J. L. Verhage, L. W. Wouters, Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapor and carbon dioxide, *Appl. Opt.* 29, 3643-3653, 1990.
- [62] V. Joly, A. Robin, Vibrational relaxation of CO₂ (m,n¹,p) in a CO₂-N₂ mixture. Part 1: Survey of available data, *Aerospace Science and Technology*, 4, 229-238, 1999.
- [63] E. J. W. Visser, L. A. C. J. Voesenek, B. B. Vartapetian, M. B. Jackson, Flooding and plant growth. Ann. Bot 91, 107-109, 2003.
- [64] W. Armstrong, Aeration in higher plants. Adv. Bot. Res. 7, 225-332, 1979.
- [65] S. H. F. W. Justin, W. Armstrong, The anatomical characteristics of roots and plant response to soil flooding, *New Phytol.* 106, 465-495, 1987.
- [66] W. Armstrong, R. Braendle, M. B. Jackson, Mechanism of flood tolerance in plants, *Acta Bot. Neerl.* 43, 307-58, 1994.
- [67] N. Yamada, Physiological basis of resistance of rice against overhead flooding, Bull. Nat. Inst. Agric. Sci. D8, 1-112, 1959.
- [68] M. H. Ellis, T. L. Setter, Hypoxia induced anoxia tolerance in complete submerged rice seedlings, J. Plant Physiol. 154, 219-230, 1999.
- [69] P. H. Raven, R. H. Evert, S. E. Eichhorn, *Biology of Plants*, 5th Edition, Worth Publisher, New York, 1992.
- [70] M Tadege, C. Kuhlemeier, Aerobic fermentation during tobacco pollen development, *Plant Mol. Biol.* 35, 343-354, 1997.
- [71] C. C. Subbaiah, M. M. Sachs, Molecular and cellular adaptation of maize to flooding stress, Ann. Bot., 91, 119-127, 2003.
- [72] E. Loreti, J. Yamaguchi, A. Alpi, P. Perata, Sugar modulation of α-amylase genes under anoxia, *Ann. Bot.* **91**, 143-148, 2003.
- [73] R. M. M. Craford, R. Braendle, Oxygen deprivation stress in a changing environment, J. *Exp. Bot.* 47, 145-159, 1996.
- [74] H. Zuckermann, F. J. M. Harren, J. Reuss, D. H. Parker, Dynamics of acetaldehyde production during anoxia and post-anoxia in red bell pepper studied by photoacoustic techniques, *Plant Physiol.* **113**, 925-932, 1997.

- [75] L. S. Monk, R. Braendle, R. M. M. Crawford, Catalase activity and post-anoxic injury in monocotyledonous species. J. Exp. Bot. 38, 233-246, 1987.
- [76] M. Pfister-Sieber, R. Braendle, Aspects of plant behavior under anoxia and post-anoxia, *Proc. Roya.l Soc.* Edinburg, *Ser. B* 102, 313-324, 1994.
- [77] T. L. Setter, M. Ellis, E. V. Laureles, E. S. Ella, D. Senadhira, S. B. Mishra, S. Sarkarung, S. Datta, Physiology and genetics of submergence tolerance in rice, *Ann. Bot.* 79, 67-77, 1997.
- [78] H. Greenway and T. L. Setter, Is there anaerobic metabolism in submerged rice plants? A viewpoint. In: V. P. Singh, R. K. Singh and R. S. Zeigler, eds. *Physiology of Stress Tolerance in Rice*, Manila, Philippines, Narendra Deva University of Agriculture & Technology & International Rice Research Institute, 11-30, 1996.
- [79] T. L. Setter, T. Kupkanchanakul, K. Kupkanchanakul, P. Bhekasut, A. Wiengweera, H. Greenway, Concentration of CO₂ and O₂ in floodwater and in internodal lacunae of floating rice growing at 1-2 metre water depths, *Plant, Cell Environ.* **10**, 767-776, 1987.
- [80] O. Ito, E. Ella, N. Kawano, Physiological basis of submergence tolerance in rainfed lowland rice ecosystem, *Field Crops Res.* **64**, 75-90, 1999.
- [81] P. C. Ram, B. B. Singh, A. K. Singh, P. Ram, P. N. Singh, H. P. Singh, E. I. Boamfa, F. J. M. Harren, E. Santosa, M. B. Jackson, T. L. Setter, J. Reuss, L. J. Wade, V. P. Singh, R. K. Singh, Physiological basis of submergence tolerance in rainfed lowland rice prospects for germ plasm improvement through marker aided breeding, *Field Crops Res.* 76, 131-152, 2002.
- [82] M. B. Jackson, P. C. Ram, Physiological and molecular basis of susceptibility and tolerance of rice plants to complete submergence, *Ann. Bot.*, **91**, 227-241, 2003.
- [83] M. B. Jackson, I. Waters, T. Setter T, H. Greenway, Injury to rice plants caused by complete submergence; a contribution by ethylene, *J. Exp. Bot.* 38, 1826-1838, 1987.
- [84] P. C. Ram, A. K. Singh, B. B. Singh, V. K. Singh, H. P. Singh, T. L. Setter, V. P. Singh, R. K. Singh, R. S. Zeigler, Environmental characterization of floodwater in Eastern India: Relevance to submergence tolerance of lowland rice, *Experimental Agriculture* 36, 141-152, 1999.
- [85] E. I. Boamfa, P. C. Ram, M. B. Jackson, J. Reuss, F. J. M. Harren, Dynamic aspects of alcoholic fermentation of rice seedlings in response to anaerobiosis and to complete submergence: relationship to submergence tolerance. *Ann. Bot.* **91**, 279-290, 2003.
- [86] G. Szabó, Á. Mohácsi, Z. Bozóki, M. Szakáll, A. H. Veres, A. Varga, H. Huszár, G. Motika, Z. Schmél, T. Krímer, Fotoakusztikus elven működő mérőberendezések a levegő-

szennyezés mérésére, XIX. Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás 2005. október 24-26.

- [87] M. Szakáll, Z. Bozóki, Á. Mohácsi, A. H. Veres, A. Varga, H. Huszár, G. Szabó, Photoacoustic Detectors for Gas Emission and Imission Monitoring, 7th Atmospheric Spectroscopy Applications, Reims, France, 6-8 September 2005.
- [88] M. H. Proffitt, R. J. McLaughlin, Fast-response dual-beam UV-absorption ozone photometer suitable for use on stratospheric balloons, *Rev. Sci. Instrum.* 54, 1719-1728, 1983.
- [89] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr., Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons and particles, *Science*, **276**, 1045-1051, 1997.
- [90] D. D. Parrish, F. C. Fehsenfeld, Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. *Atmos. Enviro.* **34**, 1921-1957, 2000.
- [91] W. Masschelein, Measurement of high ozone concentrations in gases by KI titration and monitoring by UV-absorption Ozone, *Sci. Eng.* 20, 489-493, 1998.
- [92] ISO 10313 Ambient Air Determination of the Mass Concentration of Ozone Chemiluminescence Method (Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization), 1993.
- [93] ISO 13964 Air Quality Determination of Ozone in Ambient Air Ultraviolet Photometric Method (Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization), 1993.
- [94] P. A. Franken, J. F. Ward, Optical harmonics and nonlinear phenomena, *Rev. Mod. Phys.* 35, 23-39 1963.
- [95] A. Nussbaum, R. A. Phillips, Modern optika mérnököknek és kutatóknak, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.
- [96] Budó Á. és Mátrai T. Kísérleti fizika III. kötet, Optika és atomfizika, Tankönyvkiadó, Budapest, 1977.
- [97] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, Fundamentals of photonics, Wiley, New York, John Wiley & Sons (ed), 1991.
- [98] M. O. Andreae, P. J. Crutzen, Atmospheric Aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* 276, 1052-1058, 1997.
- [99] A. R. Ravishankara, Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science* 276, 1058-1065, 1997.
- [100] R. Hizenberger, A. Berner, H. Giebl, R. Kromp, S. M. Larson, A. Rouc, A. Koch, S. Marischka, H. Puxbaum, Contribution of carbonaceous material to cloud condensation

nuclei concentrations in European background (Mt. Sonnblick) and urban (Vienna) aerosols, *Atmos. Environ.* **33**, 2647-2659,1999.

- [101] J. Fenger, Urban air quality, Atmos. Environ. 33 (29), 4877-4900, 1999.
- [102] C. A. Pope, R. T. Burnett, M. J. Thun, E. E. Calle, D. Krewski, K. Ito, G. D. Thurston, Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *J. Am. Med. Assoc.* 287, 1132-1141, 2002.
- [103] J. M. Samet, F. Dominici, F. C. Curriero, I. Coursac, S. L. Zeger, Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. Cities, *New Engl. J. Med.*, 343, 1742-1749, 2000.
- [104] M. O. Andreae, Climate effects of changing atmospheric aerosol levels, In: Wood Survey of Climatology, 16, Future Climate of the World, A. Hendersson-Sellers (ed.), 341-392, Elsevier Sci, Amsterdam, 1995.
- [105] I. Tegen, A. A. Lacis, I. Fung, The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils, *Nature*, **380**, 419-422, 1996.
- [106] I. N. Sokolik, O. B. Toon, Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths, *J. Geophys. Res.* 104, 9423-9444, 1999.
- [107] N. Kuenzli, R. Kaiser, S. Medina, M. Studnicka, O. Chanel, P. Fillinger, M. Harry, F. Horak Jr., V. Puybonnieux-Texier, P. Quenel, J. Schneider, R. Seethaler, J.-C. Vergnaud, H. Sommer, Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European Assessment, *The Lancet*, **356**, 795-801, 2000.
- [108] B. Brunekreef, N. A. H. Janssen, J. Hartog, H. Harssema, M. Knape, P. Vliet, Air pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways, *Epidemiology*, 8, 298-303, 1997.
- [109] M. O. Andrae, The dark side of aerosols, Nature, 409, 671-672, 2001.
- [110] M. Z. Jacobson, Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 695-697, 2001.
- [111] A. Kochbach, Y. Li, K. E. Yttri, F. R. Cassee, P. E. Schwarze, E. Namork, Physicochemical characterisation of combustion particles from vehicle exhaust and residential wood smoke, *Particle and Fibre Toxicology* 3, 1. 2006.
- [112] M. R. Alfarra, A. S. H. Prévôt, S. Szidat, J. Sandradewi, S. Weimar, V. A. Lanz, D. Schreiber, M. Mohr, U. Baltensperger, Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5770-5777, 2007.

- [113] J. L. Hand, W.C. Malm, D. Day, T. Lee, C. Carrico, J. Carrillo, J.L. Collett Jr., A. Laskin, C. Wang, J.P. Cowin, M.J. Iedema, Optical, physical and chemical properties of tar balls observed during the Yosemite Aerosol Characterization Study, *J. Geophys. Res.*, 110, D21210, 2005.
- [114] T. W. Kirchstetter, T. Novakov, P. V. Hobbs, Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *J. Geophys. Res.*, **109**, D21208, 2004.
- [115] A. Veres, Z. Bozóki, A. Mohácsi, M. Szakáll, G. Szabó, External Cavity Diode Laser Based Photoacoustic Detection of CO2 at 1.43 um: The Effect of Molecular Relaxation, *Appl. Spectrosc.* 57, 900-905, 2003.
- [116] G. D. Billing, Semicassical calculation of rate constants for energy transfer between the asymmetric strech mode of CO₂ and N₂, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 337-340, 1982.
- [117] L. S. Rothman, HITRAN2000 Database http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN
- [118] F. R. S. C. G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules (D. Van Nostrand, New York, 1950), 2nd ed., p. 62
- [119] S. Yoshida, D. A. Fordo, J. H. Cock, K. Gomez, Laboratory manual for physiological studies of rice. 3rd edn. Los Banos: International Rice Research Institute, 43–48, 1976.
- [120] P. L. Meyer, M. W. Sigrist, Atmospheric pollution monitoring using CO₂-Laser photoacoustic spectroscopy and other techniques, *Rev. Sci. Instrum.* 61, 1779-1807, 1990.
- [121] E. A. Cossins, Ethanol metabolism in plants. *Plant life in anaerobic environments*. Ed by D. D. Hook & R. M. M. Crawford, Science Publishers, AnnArbor, MI, 169-202, 1978.
- [122] E. I. Boamfa, A. H. Veres, P. C. Ram, M. B. Jackson, J. Reuss, F. J. M. Harren, Kinetics of ethanol and acetaldehyde release suggest a role for acetaldehyde production in tolerance of rice seedlings to micro-aerobic conditions, *Ann. Bot.* 96: 727-736, 2005.
- [123] C. J. Thomson, H. Greenway, Metabolic evidence for stelar anoxia in maize roots exposed to low O₂, *Plant Physiol.* **96**, 1294-1301, 1991.
- [124] A. Veres, E. I. Boamfa, Z. Bozóki, F. Harren: CO laser based photoacoustic investigation of rice seedlings' methabolism caused by hypoxic conditions. Proceedings of the 9th symposium on analytical and environmental problems. SZAB, Szeged, Hungary, 30th September 2002, 86-90.
- [125] M Garnczarska, W. Bednarski, I. Morkunas, Re-aeration-induced oxidative stress and antioxidative defenses in hypoxically pretreated lupine roots. J. Plant Physiol. 161, 415-422, 2004.

- [126] I. M. Moller, Plant mitochondria and oxidative stress: electron transport, NADPH turnover, and metabolism of reactive oxygen species. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Bio* 52, 561–591, 2001.
- [127] E. Santosa, Oxidative stress and pathogenic attack in plants, studied by laser based photoacoustic trace gas detection. Ph.D. Thesis, University of Nijmegen, The Netherlands. 2002.
- [128] B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, Free radicals in biology and medicine. Oxford: Clarendon Press, 188–276, 1989.
- [129] I. E. Santosa, P. C. Ram, I. E. Boamfa, L. J. J. Laarhoven, J. Reuss, M. B. Jackson, F. J. M. Harren, Patterns of peroxidative ethane emission from submergenced rice seedlings indicate that damage from reactive oxygen species takes place during submergence and is not necessarily a post-anoxic phenomenon, *Planta* 226, 193-202, 2007.
- [130] H. Okabe, Photochemistry of Triatomic Molecules. In *Photochemistry of Small Molecules*, John Wiley & Sons, New York, 237-247, 1997.
- [131] S. Voigt, J. Orphal, K. Bogumil, J. P. Burrows, The temperature dependence (203-293 K) of the abszorpcion cross sections of O3 in the 230-850 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. A*, 143, 1-9, 2001.
- [132] SNLO szoftver
- [133] Z. Bozóki, Á. Mohácsi, G. Szabó, A. H. Veres: Eljárás és berendezés gázminta szenynyező-összetevőinek fotoakusztikus elvű szelektív meghatározására egymástól spektrálisan távoli gerjesztő hullámhosszak felhasználásával, P0501060, bejelentési számú magyar szabadalom, illetve WO 2007/054751 A1 számú nemzetközi szabadalom
- [134] M. H. Proffitt, R. J. McLaughlin, Fast response dual beam UV absorption ozone photometer suitable for use on stratospheric balloons, *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 1719-1728, 1983.
- [135] A. H. Veres, F. Sarlós, A. Varga, G. Szabó, Z. Bozóki, G. Motika, J. Gyapjas: Nd:YAG laser based photoacoustic detection of ozon and its field tests, Proceedings of the 11th Symposium on Analytical and Environmental Problems, 252-256, 2004.
- [136] A. H. Veres, Z. Bozóki, F. Sarlós, A. Varga, G. Szabó, G. Motika, J. Gyapjas: Nd:YAG laser-based photoacoustic detection of ozone; comparison of pulsed and quasicontinuous wave operation and field tests, *Spectrosc. Lett.*, 38, 377-388, 2005.
- [137] C. Linke, O. Mohler, A. Veres, A. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó, M. Schnaiter, Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study, *Atmos. Chem. Phys.* 6, 3315-3323, 2006.

- [138] S. Voigt, J. Orphal, J. P. Burrows, The temperature and pressure dependence of the abszorpcion cross-sections of NO2 in the 250-800 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. A*, **149**, 1-7, 2002.
- [139] M. Schnaiter, M. Gimmler, I. Llamas, C. Linke, C. Jäger, H. Mutschke, Strong spectral dependence of light absorption by organic carbon particles formed by propane combustion, *Atmos. Chem. Phys.* 6, 2981-2990, 2006.
- [140] M. Schnaiter, O. Schmid, A. Petzold, L. Fritzsche, K. F. Klein, M. O. Andreae, G. Helas, A. Thielmann, M. Gimmler, O. H. Mohler, C. Linke, U. Schurath, Measurement of wavelength-resolved light absorption by aerosols utilizing a UV-VIS extinction cell, *Aerosol Sci. Technol.* **39**, 249–260, 2005.
- [141] J. Sandradewi, A. S. H. Prevot, E. Weingartner, R. Schmidhauser, M. Gysel, U. Baltensperger, A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength aethalometer, *Atmos. Environ.*, 42, 101-112, 2008.
- [142] A. H. Veres, T. Ajtai, Á. Mohácsi, Z. Bozóki, G. Szabó: Multi-wavelength photoacoustic system development for characterisation of aerosols in laboratory and in field campaign, Geophysical Research Abstracts, Vol. 8, 08397, SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU06-A-08397 European Geosciences Union 2006.
- [143] S. C. Alfaro, S. Lafon, J. L. Rajot, P. Formenti, A. Gaudichet, M. Maille, Iron oxides and light absorption by pure desert dust: An experimental study, *J. Geophys. Res.-Atmos.* 109, D08208, 2004.
- [144] C. Cattrall, K. L. Carden, H. R. Gordon, Columnar aerosol single-scattering albedo and phase function retrieved from sky radiance over the ocean: Measurements of Saharan dust, J. Geophys. Res.-Atmos. 108, 4287, 2003.
- [145] M. Schnaiter, H. Horvath, O. H. Mohler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, O. W. Schök, UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot containing aerosols, *Aerosol Sci.* 34, 1421–1444, 2003.
- [146] Z. Bozóki, T. Ajtai, M. Schnaiter, C. Linke, M. Vragel, Á. Filep, A. H. Veres, G. Szabó, Novel Multi Wavelength photoacoustic system (WaSul-MuWaPas) for spectral characterization of aerosols, EGU General Assembly 2008. Bécs (Ausztria), 2008. április 14-18.