

**A légköri finom szerves aeroszol kémiai  
jellemzése és a felhőképződésben  
betöltött szerepének vizsgálata**

**Doktori értekezés**

**Kiss Gyula**

**MTA-PE Levegőkémiai Kutatócsoport**

**Veszprém**

**2007.**

# TARTALOMJEGYZÉK

|                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>ELŐSZÓ</b>                                                                                                                                                         | 3   |
| <b>1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ</b>                                                                                                                                       | 5   |
| 1.1 A széntartalmú aeroszol forrásai és nyelői                                                                                                                        | 6   |
| 1.2 A légköri finom aeroszol széntartalmú komponenseinek kémiai jellemzése                                                                                            | 8   |
| 1.3 A légköri aeroszol éghajlati hatásai                                                                                                                              | 17  |
| <b>2. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK</b>                                                                                                                                       | 29  |
| 2.1 A légköri aeroszol mintavétele                                                                                                                                    | 29  |
| 2.2 Az aeroszol elemzése                                                                                                                                              | 30  |
| 2.3 Alkalmazott műszerek                                                                                                                                              | 30  |
| <b>3. EREDMÉNYEK</b>                                                                                                                                                  | 33  |
| 3.1 A vízzoldható szerves vegyületek izolálása                                                                                                                        | 33  |
| 3.2 A légköri aeroszorból izolált vízzoldható szerves anyag elemi összetétele                                                                                         | 44  |
| 3.3 A légköri aeroszorból izolált vízzoldható szerves anyag spektroszkópiai jellemzése                                                                                | 50  |
| 3.4 A vízben oldható szerves vegyületek átlagos molekulatömegének vizsgálata                                                                                          | 55  |
| 3.5 A légköri finom aeroszorból izolált, vízben oldható szerves vegyületek higroszkopicitásának vizsgálata                                                            | 62  |
| 3.6 A légköri finom aeroszorból izolált, vízben oldható szerves vegyületek felületi feszültségének vizsgálata                                                         | 65  |
| 3.7 Szerves és szervetlen modellvegyületek felhőkondenzációs magként való viselkedésének tanulmányozása ozmometria alkalmazásával                                     | 71  |
| 3.8 Légköri aeroszol vízzoldható szerves és szervetlen alkotói felhőkondenzációs magként való viselkedésének tanulmányozása tenziometria és ozmometria alkalmazásával | 83  |
| <b>ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK</b>                                                                                                                                       | 91  |
| <b>IRODALOMJEGYZÉK</b>                                                                                                                                                | 94  |
| <b>KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS</b>                                                                                                                                            | 106 |

## Előszó

A globális éghajlatváltozás és ennek megbízható becslése napjaink egyik igen fontos kérdése tudományos, társadalmi, gazdasági és politikai szempontból egyaránt. Az éghajlatváltozást a légkör sugárzási mérlegének megváltozása idézi elő, ami viszont több összetevőre vezethető vissza. Ezek közül legrégebben ismertek az üvegházhatású gázok, melyek hatása viszonylag megbízhatóan számítható ( $2,6 \pm 0,25 \text{ W/m}^2$  sugárzási kényszer). Ezzel szemben a légköri aeroszol hatása csak rendkívül nagy bizonytalansággal becsülhető, pedig többféle módon is szerepet játszanak. Egyrészt szórási és elnyelési tulajdonságaik következtében közvetlenül befolyásolják a légkör sugárzási mérlegét, másrészt, a felhő- és csapadékképződésben betöltött szerepük miatt közvetett hatást is kifejtenek. Különösen bizonytalanok a közvetett sugárzási kényszerre vonatkozó becslések; ezt jól tükrözi az Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2007-es jelentése, amely szerint ez a hatás  $-0,3$  és  $-1,8 \text{ W/m}^2$  között lehet (a legvalószínűbb érték  $-0,7 \text{ W/m}^2$ ).

A nagyfokú bizonytalanságnak az az oka, hogy a közvetett sugárzási kényszer becsléséhez igen sokrétű információra van szükség:

1. Ismerni kell a felhőkondenzációs magot képező aeroszol részecskék fizikai és kémiai jellemzőit.
2. Tudni kell mérni és modellezni, hogy adott fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező részecskéből hogyan képződik felhőcsepp.
3. Ismerni kell, hogy a különböző körülmények között bekövetkező aktiválódás hogyan befolyásolja a felhőcseppek méreteloszlását és koncentrációját
4. Végül tudni kell modellezni, hogy adott méreteloszlású és koncentrációjú cseppekből álló felhő milyen tulajdonságokkal (albedó, időbeli stabilitás, térbeli kiterjedés) rendelkezik.

Bár mind a négy területen intenzív kutatások folynak, az 1. és 2. pontról rendelkezésre álló hiányos ismeretek miatt a jelenlegi modellek rendkívül egyszerű bemenő paraméterekkel dolgoznak, ami jelentős mértékben csökkenti a számítások megbízhatóságát.

Az 1990-es éveket megelőzően az éghajlati indíttatású aeroszol vizsgálatok többnyire a szervesetlen alkotókra korlátozódtak. A '90-es években viszont egyre több publikációban számoltak be arról, hogy a szervesetlen alkotók mellett a szerves

komponensek is fontos szerepet játszanak az aeroszol részecskék higroszkopicitásában, a felhőcseppek képződésében. A szerves alkotók hatásának tanulmányozását jelentősen hátráltatta, hogy rendkívül kevés kémiai információ állt rendelkezésre róluk. Ezért rendkívül intenzív kutatás kezdődött világszerte, amelynek célja a légköri aeroszol szerves alkotóinak jellemzése volt.

Ebbe a rendkívül érdekes kutatási irányba kapcsolódhattam be én is 1996-tól az MTA Levegőkémiai Kutatócsoportjának tagjaként. Értekezésem első részében összefoglalom azokat az ismereteket, amelyek a légköri finom aeroszolról a '90-es évek végén rendelkezésre álltak. Ezek egyértelműen kijelölték azokat a területeket, amelyeken jelentős előrelépésre volt szükség. Ilyen volt pl. a vízben oldható szerves és szervesetlen komponensek elválasztása, amely nélkül az aeroszol jellemzésére alkalmazható technikák száma rendkívül limitált maradt volna. A célok megfogalmazása és a vizsgálati módszerek ismertetése után tárgyalom a kutatás során elért eredményeket, összehasonlítva azokat más csoportok következtetéseivel.

# 1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

A légkör diszperz rendszer, amely gáznemű, folyékony és szilárd alkotókat egyaránt tartalmaz, tehát aeroszolt alkot. Definíció szerint az aeroszol a diszpergált anyag és az azt körülvevő közeg összessége, de gyakran az aeroszol szó alatt magukat a diszpergált részecskéket értjük. Ez utóbbi értelmezést alkalmazom én is az értekezésben, a légköri aeroszol kifejezéssel magukra az aeroszol részecskékre utalok. Megjegyzem továbbá, hogy a légköri aeroszol elnevezéssel a troposzférikus aeroszolt jelölöm, a sztratoszférikus aeroszolt az értekezésben nem tárgyalom. A légköri aeroszolt alkotó részecskék mérete a néhány nm-es molekula asszociátumoktól a néhányszor tíz  $\mu\text{m}$  átmérőjű részecskékig terjed és ez a mérettartomány 3 részre, a *nukleációs*, *akkumulációs* és *durva* módusra bontható (Mészáros, 1997). A nukleációs és az akkumulációs módus részecskéit együttesen *finom* részecskének nevezzük, ezek mérete 1  $\mu\text{m}$ -nél kisebb. Az egyes módusokba tartozó részecskék forrásai, nyelő folyamatai, szám- és tömegkoncentrációja, légköri tartózkodási ideje, kémiai összetétele, egészségügyi, környezeti és éghajlati hatásai alapvetően eltérnek. Ezek *általános* tárgyalása jelentősen meghaladná az értekezés kereteit, továbbá számos összefoglaló mű is megjelent a témakörben (pl. Seinfeld és Pandis, 1998; Mészáros 1999), ezért az irodalmi összefoglalóban *elsősorban* a kutatásaim középpontjában álló szerves aeroszol részecskék fenti jellemzőit ismertetem. Természetesen, ahol ez szükséges, kitérek a szervetlen összetevőkre is. A szakirodalomban gyakran használják a „szerves aeroszol” kifejezést akkor is, amikor valójában a szervetlen komponenseket is tartalmazó aeroszol részecske szerves összetevőire utalnak. Ez a kifejezés ugyan kevésbé szabatos, mint az „aeroszol szerves alkotói”, de a gördülékenyebb megfogalmazás érdekében esetenként én is használom.

## 1.1 A széntartalmú aeroszol forrásai és nyelői

A széntartalmú aeroszol részecskéket alapvetően két csoportba oszthatjuk (hasonlóan az aeroszol esetében általában használt felosztáshoz): elsődleges (primary) és másodlagos (secondary) részecskék. Elsődleges részecskéknek nevezzük azokat, amelyek közvetlenül kerülnek a légkörbe, míg másodlagosnak nevezzük azokat a részecskéket, amelyek gázok vagy gőzök (elővegyületek vagy ún. prekursorok) légköri reakcióiban keletkeznek. Mindkét csoportban vannak természetes illetve antropogén eredetű részecskék. Természetes elsődleges szerves aeroszokra példa a növényi viaszt, baktériumokat, vírusokat, gombákat, pollent, stb., valamint ezek maradványait és bomlástermékeit tartalmazó részecskék, továbbá a talajeredetű részecskék (bár ezek döntő hányadban szervesetlen vegyületeket tartalmaznak.) Az antropogén elsődleges szerves aeroszolhoz a biomassza égetés (szavanna, trópusi és mérsékelt övi erdő, tarlóégetés, stb.) illetve a fosszilis tüzelőanyagok (elsősorban szén) elégetése során képződő részecskék tartoznak. Természetes másodlagos aeroszol a növényzet, a talaj, a felszíni vizek és tengerek által kibocsátott illékony szerves vegyületek (VOC) légköri reakcióiban keletkezik. Fontos megjegyezni, hogy az illékony szerves vegyületek emissziójának nagyságából még nem lehet egyértelműen következtetni a szerves aeroszol mennyiségére. A növényzet által legnagyobb mennyiségben kibocsátott illékony szénhidrogén, az izoprén nem képez aeroszolt (Seinfeld és Pandis, 1998). Legalábbis ez volt az elfogadott nézet még néhány éve is. A legújabb kutatások eredményei azonban arra utalnak, hogy izoprénből is keletkeznek légköri reakciókban kis illékonyosságú vegyületek, pl. humuszszerű polimerek (Limbeck et al., 2003) vagy polihidroxi vegyületek (Claeys et al., 2004). A biogén illékony szerves vegyületek közül legrészletesebben a monoterpének reakcióit vizsgálták, amelyek alapján kiderült, hogy ezek a vegyületek igen jó aeroszolképzők (Seinfeld és Pandis, 1998). Hozzá kell tenni, hogy számottevően kevesebb aeroszol keletkezne a természetes VOC-okból, ha nem lennének az antropogén forrásból származó reaktánsok (pl.  $\text{NO}_x$ ), így valójában a „természetes” másodlagos aeroszol is részben antropogénnek tekinthető. Az emberi tevékenység során szerves prekursorok is kerülnek a légkörbe. Ilyenek pl. az üzemanyagok termelésétől azok felhasználásáig húzódó tevékenységek, a szerves oldószerek előállítása és alkalmazása illetve a biomassza égetés során a környezetbe

kerülő alkánok, alkének, aromás és karbonil vegyületek. Az egyes források becsült erősségére vonatkozólag eltérő adatokat találunk a szakirodalomban. Ramanathan et al. (2001) a természetes elsődleges aeroszol produkciót  $50 \text{ Tg év}^{-1}$ -nek, az antropogén elsődleges aeroszol keletkezést pedig  $68 \text{ Tg év}^{-1}$ -nek becsülték, míg a természetes illetve antropogén másodlagos aeroszol források erősséget  $20\text{-}20 \text{ Tg év}^{-1}$ -nek. Ezzel szemben Andreae és Crutzen (1997) a másodlagos aeroszol keletkezését  $30$  és  $270 \text{ Tg év}^{-1}$  között valószínűsítette, ami jól mutatja a számítások bizonytalanságát. Figyelembe véve az emberi tevékenység fent említett szerepét a „természetes” másodlagos aeroszol képződésében, megállapíthatjuk, hogy az emberi tevékenység hatása nem vitatható, csak a mértéke kérdéses. A légkörből az aeroszol szerves alkotói a részecske méretétől függően diffúzióval ( $<0,1 \mu\text{m}$ ), nedves ülepedéssel ( $0,1\text{-}1 \mu\text{m}$ ) vagy száraz ülepedéssel ( $>1 \mu\text{m}$ ) kerülhetnek ki. Az utóbbi évek kutatásai kimutatták, hogy a légköri aeroszol szerves alkotóinak további nyelői lehetnek pl. a felhőcseppekben lejátszódó kémiai reakciók, amelyek általában a vegyületek oxidációjával és/vagy oligomerizációjával járnak (Hoffer et al., 2004). Az elmúlt év során pedig a biogén eredetű monoterpének oxidációs termékeinek kéntartalmú származékai (ún. szulfát-észterek) kerültek az aeroszol kutatás középpontjába (Gao et al., 2006). Természetesen, ezek a reakciók a szerves szénnek nem nyelő folyamatai, viszont az elreagált vegyületeknek igen. Érdemes megjegyezni, hogy ez a keletkezési mechanizmus klasszikus értelemben nem sorolható sem a primer, sem a szekunder aeroszol képződési mechanizmusok közé.

A szerves aeroszol hatásainak megértéséhez ismerni kell a szerves komponensek kémiai tulajdonságait, különös tekintettel a finom frakcióra. A következő fejezetben a '90-es évek végén a légköri aeroszol széntartalmú komponenseiről rendelkezésre álló információkat ismertetem, amelyek alapján kutatási céljaimat kitűztem.

## 1.2 A légköri finom aeroszol széntartalmú komponenseinek kémiai jellemzése

A finom aeroszol jelentős hányadát vízben jól oldódó szervesetlen sók alkotják, amelyek aránya az aeroszol tömegének tipikusan 20-50%-a (Gray et al., 1986, Sloane et al., 1991, Sisler és Malm, 1994, Zappoli et al., 1999). A fennmaradó részt többnyire széntartalmú komponensek alkotják. Tekintettel arra, hogy a felszíni eredetű karbonát koncentrációja a finom frakcióban gyakorlatilag elhanyagolható, a széntartalmú komponenseket a szakirodalomban alapvetően két csoportba bontják: szerves vegyületekre és ún. elemi szénre. Ennek a csoportosításnak az oka a következő: a szerves hányad mennyiségi meghatározása egyedi vegyületenként nem kivitelezhető (erre a későbbiekben még visszatérek) ezért a széntartalmú alkotók mennyiségét a viszonylag egyszerűen mérhető széntartalommal jellemzik. Az összes szén (total carbon, TC) meghatározása leggyakrabban termikus úton történik: a szénmentes közegre (pl. kvarc szűrőre) gyűjtött aeroszol mintát katalizátor jelenlétében oxigénben elégetik és a felszabaduló szén-dioxidot nemdiszperzív infravörös detektorral mérik. Ez a módszer gyors és érzékeny, kimutatási határa 1 µg C körül van. Az összes szén felbontása szerves szénre (OC) és elemi szénre (EC) már nem ennyire egyszerű. Ezt tükrözi az a tény is, hogy az ún. elemi szén/korom/"fekete szén" meghatározására számos módszert dolgoztak ki, amelyek elve jelentősen eltér:

1. A TC meghatározására is alkalmazott termikus módszerrel, a termogram kiértékelésével (a különböző hőmérsékleten felszabaduló szén-dioxid mennyiségének vizsgálatával) információt kaphatunk az OC/EC arányról, ugyanis a szerves vegyületek könnyebben oxidálódnak, mint a termikusan ellenálló "elemi szén" (Cachier et al., 1989). Kérdéses azonban, hogy az elemi szénnek nevezett frakció mennyiben tekinthető valódi, grafit-szerű elemi szénnek vagy esetleg nagy molekulatömeggel bíró, termikusan és kémiaiilag ellenálló szerves anyagnak illetve e kettő keverékének (Cachier, 1998). Ha termikusan stabil szerves vegyületek vannak jelen, akkor az OC-t alul-, az EC-t pedig felülbecsüljük (Gelencsér et al., 2000a). Ez a módszer inkább a könnyebben illetve a nehezebben oxidálható szénforma arányáról ad felvilágosítást.

2. Egy másik módszer (a VDI, a német referencia módszer) szerint az EC meghatározást a szerves oldószeres extrakciót és nitrogén atmoszférában történő termikus deszorpciót követően visszamaradó széntartalom elégetésével végzik. Először az aeroszolmintát toluol és 2-propanol 50:50 v/v %-os elegyével 24 órán át extrahálják szobahőmérsékleten az extrahálható szerves anyagok eltávolítása érdekében. Ezután a szűrőt előbb 4 órán át nitrogénáramban, majd 24 órán át vákuumban megszáritják, végül a nem extrahálható szerves szén nitrogénáramban előbb 200, majd 500 °C-on termikus deszorpcióval elűzik. Az ezt követően szűrőn maradt szén tekintik elemi szénnek, amelyet a 650 °C-on oxidatív atmoszférában történő elégetés folyamán keletkező CO<sub>2</sub> mérésével határoznak meg (Gelencsér, 2004). Elemi szén meghatározására végzett körelemzésekben azonban kiderült, hogy ezzel a módszerrel szisztematikusan nagyobb EC érték adódik (Schmid et al., 2001).
3. Az elemi szén meghatározásának egy további, elvében eltérő módja az optikai módszer. Ez a módszer arra a feltevésre támaszkodik, hogy a finom aeroszolban a detektálás hullámhosszán (pl. 565nm) az egyetlen fényelnyelő anyag az ún. "fekete szén" (black carbon, BC). Ilyenkor egy eredetileg fehér szűrő feketedését mérik ismert térfogatú levegő átszívása után és a feketedés mértékéből számítják a BC koncentrációját. A feketedés mértéke és a BC koncentráció közti konverziós faktor erősen befolyásolja az eredményt. Ha fényelnyelő szerves anyag is jelen van, akkor a BC-t felülbecsüljük (Lioussé et al., 1993; Lavanchy et al., 1999; Molnár et al., 1999).
4. A negyedik módszer az ún. termo-optikai módszer, amelynek alkalmazása során az aeroszolt tartalmazó kvarc szűrőt hélium gázban fokozatosan 550-650 °C-ig hevítik, így a szerves anyag vagy elillan vagy pirolizál, ami a szűrő színének megváltozásához (barnulás, feketedés) vezet. A szűrő reflektanciájának (TOR módszer) vagy transzmittanciájának (TOT módszer) megváltozását egy 632,8 nm hullámhosszú lézer segítségével követik nyomon. Ezt követően a szűrőt 2% oxigén tartalmú hélium gázban felfűtik 800 °C-ig, így fokozatosan mind a maradék szerves anyag, mind az elemi szén oxidálódik és eltávozik a szűrőről. Az elemzés során felszabaduló gázokat folyamatosan metánná konvertálják, majd lángionizációs detektorral detektálják. Szerves vegyületekhez azt a szénmennyiséget rendelik, ami a héliumban történő

felfűtés során szabadul fel, illetve az oxigénben történő égetés során addig a pillanatig, amíg a szűrő eléri eredeti reflektanciáját/transzmittanciáját - azaz az elkátrányosodott szerves anyag eltávozik a szűrőről. Az OC/EC válaszvonal ennél a módszernél is bizonyos mértékig önkényes, így ez a módszer sem ad pontos eredményt a két alapvető szénformára vonatkozólag. Az eredmények összehasonlítását nehezíti az is, hogy különböző szerzők általában eltérő hőmérsékletprogramot alkalmaznak (Huntzicker et al., 1982; Turpin et al., 1990; Chow et al., 1993).

A különböző módszerekkel kapott eredmények szórását 24-46%-nak találták egy városi aeroszollal végzett laboratóriumok közötti összehasonlítás során, ami jól tükrözi a BC/EC meghatározás bizonytalanságát (Schmid et al., 2001). Ennek ellenére érdemes tanulmányozni a publikált OC/EC adatokat, mert bizonyos tendenciák jól megfigyelhetők. Az 1.1. táblázatban a különböző környezetben mért OC és EC koncentrációkat foglaltam össze Krivácsy et al. (2001a) alapján.

Látható, hogy míg a sarkok közelében, illetve tiszta tengeri körülmények között az EC (vagy BC) koncentráció a néhány  $\text{ng/m}^3$  nagyságrendben van, addig ez az érték 3-4 nagyságrenddel nagyobb ( $\sim 5 \mu\text{g/m}^3$ ) erősen szennyezett városi levegőben. Az OC kisebb változékonyságot mutat, míg városi körülmények között  $10 \mu\text{g/m}^3$  nagyságrendű, addig kis szennyezettségű helyeken (pl. Tenerife) csak két nagyságrenddel kisebb értékeket mértek. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy az aeroszol szerves széntartalma a Föld olyan részein is jelentős, ahol az emberi tevékenységgel összefüggő elsődleges aeroszol (amelyet az EC jelez) már alig mérhető. Tekintettel arra, hogy kutatásaink során az aeroszol szerves alkotóit tanulmányoztuk, a továbbiakban az ezekről összegyűlt ismereteket tárgyalom részletesebben.

A szervesetlen és a szerves összetevők közötti egyik alapvető különbség az alkotók száma: míg a *domináns szervesetlen komponensek száma tíznél is kevesebb* (ammónium, kálium, kalcium, magnézium, nátrium, klorid, nitrát és szulfát ionok), addig a *szerves vegyületek száma több ezerre tehető* (Rogge et al., 1993; Cachier et al., 1998). A szerves frakció jellemzését tovább nehezíti, hogy a kémiai elemzéshez rendszerint igen kis anyagmennyiség áll rendelkezésre. A szervesetlen és a szerves

1.1 táblázat: Szerves és elemi szén átlagos koncentrációja (minimum és maximum értékek zárójelben) légköri aeroszolban különböző szennyezettségű mintavételi helyeken Krivácsy et al. (2001a) alapján

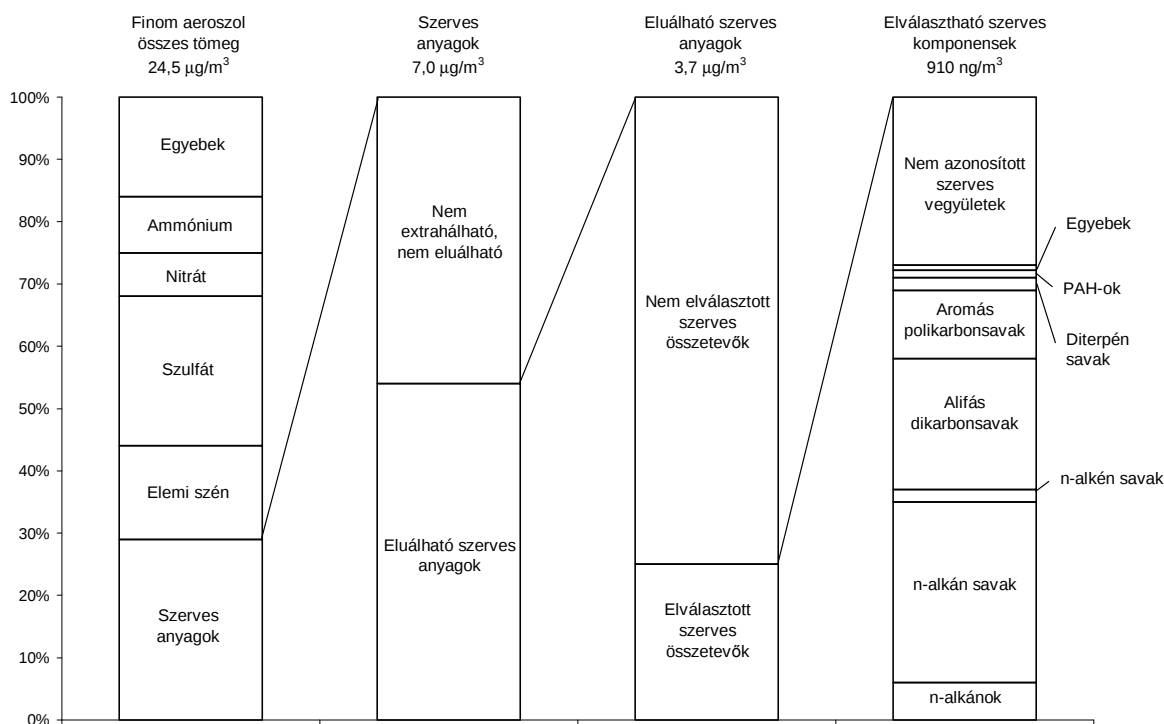
| Mintavételi hely                    | Szerves szén<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Elemi szén,<br>korom ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Hivatkozás              |
|-------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|
| <i>Kontinentális</i>                |                                              |                                                   |                         |
| Denver, CO, USA                     | 7,25                                         | 4,41                                              | U.S. EPA (1996)         |
| Albuquerque, NM, USA                | 13,2                                         | 2,1                                               | U.S. EPA (1996)         |
| Mexikóváros, Mexikó                 | 9,98                                         | 5,82                                              | Chow et al. (2002)      |
| Délnyugat-USA                       | (0,78–7,81)                                  | (0,08–0,26)                                       | Macias et al. (1981)    |
| Abbeville, LA, USA                  | 10,8                                         | 1,7                                               | Wolff, et al. (1982)    |
| Luray, VA, USA                      | 7,7                                          | 1,7                                               | Wolff, et al. (1982)    |
| Waterbury, VT, USA                  | 9,8 (4,3–16,2)                               | 4,1 (2,6–7,3)                                     | Sexton et al. (1985)    |
| Cheboygan County, MI, USA           | 2,0 (0,12–5,7)                               | 0,6 (<0,04–3,5)                                   | Cadle and Dasch (1988)  |
| Tahoma Woods, WA, USA               | 2,55 (0,1–7,37)                              | 0,7 (0,05–2,24)                                   | Malm and Gebhart (1996) |
| Budapest, Magyarország              | 6,8 (3,5–14)                                 | 3,4 (1,8–11)                                      | Salma et al. (2004)     |
| K-pusztá, Magyarország              | 7,1                                          | 0,42                                              | Molnár et al. (1999)    |
| K-pusztá, Magyarország              | 5,0 (3,7–6,4)                                | 0,6                                               | Zappoli et al. (1999)   |
| San Pietro Capofiume,<br>Olasz.     | 6,2 (3,7–9,0)                                | 1,0 (0,50–1,50)                                   | Zappoli et al. (1999)   |
| <i>Tengerparti</i>                  |                                              |                                                   |                         |
| Lewes, DE, USA                      | 3,1                                          | 1,2                                               | Wolff, et al. (1986a)   |
| Mace Head, Írország                 | Nincs adat                                   | 0,28                                              | Jennings et al. (1993)  |
| Tabua, Anadia, Areão,<br>Portugália | (1,0–6,8)                                    | (0,3–1,7)                                         | Castro et al. (1999)    |
| Aspvreten, Svédország               | 2,2 (1,5–2,6)                                | 0,1 (0,05–0,17)                                   | Zappoli et al. (1999)   |
| <i>Tengeri</i>                      |                                              |                                                   |                         |
| Hachijo-jima, Chichi-jima,<br>Japán | (0,8–3,1)                                    | (0,4–1,4)                                         | Ohta and Okita (1984)   |
| San Nicolas Island, USA             | 1,53                                         | 0,16                                              | Chow et al. (1994)      |
| Kangwha és Kosan, Korea             | (1,05–15,99)                                 | (0,02–4,47)                                       | Kim et al. (2000)       |
| <i>Tengeri (tisztá)</i>             |                                              |                                                   |                         |
| Bermuda                             | 0,67                                         | 0,03                                              | Wolff. et al. (1986b)   |

| Mintavételi hely                  | Szerves szén<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Elemi szén,<br>korom ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | Hivatkozás                      |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|
| Csendes-óceán, északi félteke     | 0,5–2,5                                      | (0–0,3)                                           | Rau and Khalil (1993)           |
| Csendes-óceán, déli félteke       | <0,6                                         | <0,02                                             | Rau and Khalil (1993)           |
| Csendes-óceán                     | Nincs adat                                   | 0,03–0,3                                          | Kaneyasu and Murayama<br>(2000) |
| Mace Head, Írország               | 0,641 $\pm$ 0,066                            | 0,027 $\pm$ 4                                     | Kleefeld et al (2002)           |
| Atlanti-óceán, Tenerife           | 0,2                                          | <0,01                                             | Putaud et al. (2000)            |
| <i>Sarki</i>                      |                                              |                                                   |                                 |
| Ny Alesund, Svalbard,<br>Norvégia | Nincs adat                                   | 0,068 (0,003–0,174)                               | Heintzenberg (1982)             |
| Jeges tenger                      | Nincs adat                                   | 0,005                                             | Lannefors et al. (1983)         |
| Barrow, Alaska, USA               | Nincs adat                                   | 0,080                                             | Rosen et al. (1984)             |
| Déli-sark                         | Nincs adat                                   | 0,3                                               | Hansen et al. (1988)            |
| <i>Magas Alpok</i>                |                                              |                                                   |                                 |
| Mt. Sonnblick, Ausztria           | 0,5                                          | 0,16                                              | Hitzenberger et al. (1999)      |
| Jungfrauoch, Svájc                | 0,32 (0,005–0,94)                            | 0,21 (0,02–0,61)                                  | Lavanchy et al. (1999)          |
| <i>Szabad troposzféra</i>         |                                              |                                                   |                                 |
| Atlanti-óceán, Tenerife           | 0,17                                         | 0,004                                             | Putaud et al. (2000)            |

összetevők között egy másik lényeges különbség, hogy a vízben jól oldódó szerves anyagok elemzésére *alkalmas technika* (pl. ionkromatográfia) már évtizedek óta rendelkezésre áll, ugyanakkor jelenleg nem létezik olyan analitikai eszköz, amivel az aeroszolt alkotó összes szerves vegyület külön-külön meghatározható lenne. Az aeroszolt alkotó szerves komponensek komplexitásának illetve a megfelelő analitikai módszerek hiányának tulajdonítható, hogy ezen vegyületekkel kapcsolatos ismereteink igen hiányosak. Ennek egy további oka, hogy az aeroszol szerves alkotóinak kutatása először az egészségre ártalmas, a táplálékláncban és az emberi szervezetben feldúsuló, az aeroszol szerves tömegének azonban csak igen kis hányadát kitevő szerves szennyezőkre (pl. többgyűrűs aromás szénhidrogének) irányult. Ezek a zsírban dúsuló komponensek apoláris jellegűek és ezért az aeroszorból hasonló jellegű szerves oldószerekkel extrahálhatók. Az így nyert extraktum gázkromatográfhoz kapcsolt tömegspektrométerrel (GC-MS) vizsgálható, ami évtizedeken át az egyetlen alkalmas

technika volt bonyolult elegyek összetevőinek azonosítására. A GC-MS technika és az azt megelőző apoláris oldószeres extrakció annyira elterjedt egyedi komponensek meghatározására, hogy a '90-es évek elején ezt a módszert akarták alkalmazni a légköri aeroszol szerves komponenseinek általános jellemzésére is. Ekkor azonban kiderült, hogy a szerves alkotóknak mintegy 50%-a vagy nem extrahálható apoláris oldószerekkel vagy nem eluálható a gázkromatográfiás kolonnáról. További problémát okozott, hogy az eluált szerves vegyületeknek csak 25%-a választható el egyedi komponensek formájában, de ezeknek is csak 80%-a volt azonosítható tömegspektrométerrel. Így, a közel 100 azonosított vegyület (amelyek többsége alifás mono- és dikarbonsav, aromás többértékű sav, n-alkán illetve többgyűrűs aromás szénhidrogén volt) az aeroszol szerves széntartalmának kevesebb, mint 10%-át alkotta (1.1 ábra). Egy másik, az égetés során keletkező aeroszol szerves alkotóit vizsgáló tanulmányban közel 3700 szerves vegyületet határoztak meg mennyiségileg, amely az extrahálható szerves anyagnak ugyan 90%-át alkotta, az aeroszol szervesanyag-tartalmának azonban csak mintegy 10-30%-át (Cachier, 1998). Ezek az eredmények egyértelműen arra utaltak, hogy *a hagyományos oldószeres extrakciót követő GC-MS vizsgálattal az aeroszolt alkotó szerves komponensek többségéről nem kapunk információt*, mivel a szerves vegyületek jelentős része apoláris oldószerekkel nem extrahálható az aeroszorból vagy ha igen, akkor nem vizsgálható GC-MS technikával.

Az 1990-es évektől egyre több olyan közlemény jelent meg, amelyben a szerves aeroszol alkotók vízoldhatóságát vizsgálták. Természetesen, a TC-hez hasonlóan, ebben az esetben is a szerves vegyületek széntartalmát kvantifikálták, azaz azt vizsgálták, hogy a TC-nek hány százaléka vízoldható (water-soluble organic carbon, WSOC). Itt kell megjegyezni, hogy a WSOC meghatározása bizonyos mértékig önkényes, hiszen minden szerves vegyület vízoldható, csak kellő mennyiségű víz kell hozzá. Mivel standard módszer nincs, elfogadott az a gyakorlat, hogy az aeroszol gyűjtésére használt szűrőt annyi vízben extrahálják, hogy a víz mennyiségének további növelése már nem járna szerves anyagok további (mérhető) kioldódásával. Ez számszerűsítve pl. azt jelenti, hogy nagyterefogatú mintavevővel K-pusztán egy hétig gyűjtött aeroszol esetében 1 cm<sup>2</sup> szűrőt általában elegendő 1 ml vízzel extrahálni, ennél nagyobb mennyiségű víz alkalmazásával sem növekszik az extraktum oldott széntartalma kimutatható mértékben. Természetesen, az extrakcióhoz használt víz mennyiségét mindig az adott mintához kell igazítani.



1.1 ábra: Nyugat-Los Angelesben gyűjtött finom aeroszol évszakos átlag összetétele, illetve a szerves szén oldószeres extrakciót követő GC-MS elemzésének eredményei (Rogge et al. 1993)

Az összes szerves szénelemzővel (total organic carbon analyzer) végzett vizsgálatból kiderült, hogy a világ különböző részein gyűjtött aeroszolban a vízben oldható szerves vegyületek aránya igen tág határok között változik. Tokióban gyűjtött aeroszolban (Sempere és Kawamura, 1994) az összes szerves szén 28-55%-át, míg az USA különböző pontjairól származó aeroszolban az összes szerves szén 20-67%-át adták (Saxena et al., 1995). A vízdoldható hányad jelentős mértékben függ a mintavételi hely jellegétől: városi környezetben, ahol az antropogén forrásokból többnyire apoláris szerves vegyületek (pl. szénhidrogének) kerülnek a légkörbe, a vízdoldható komponensek aránya kisebb. Ezek az apoláris vegyületek aztán a légkörben oxidálódnak, így polaritásuk és vízdoldhatóságuk is növekszik. Ennek tulajdonítható, hogy a városi forrásoktól távolodva a vízdoldható hányad növekszik (Salma et al., 2001). Természetesen ezen átalakulás eredményeként az aeroszol részecskék higroszkopicitása is hasonló trendet mutat (Saxena et al., 1995). Az 1990-es évek

végén jelentek meg az első európai mintavételi helyekre vonatkozó adatok. Egy-egy mintavételi kampány során a vízben oldható szerves vegyületek aránya rendre 48%, 65% illetve 77% volt Magyarországon, Olaszországban és Svédországban gyűjtött finom aeroszol esetében (Zappoli et al., 1999),

Amint az a fenti adatokból egyértelműen megállapítható, a *vízoldható szerves vegyületek az aeroszol széntartalmának jelentős (gyakran meghatározó) hányadát alkotják. Tömegkoncentrációjuk összemérhető a szervesetlen ionokéval, bár a pontos összehasonlítás nem lehetséges, mivel a vízoldható szerves vegyületeknek csak a széntartalmát tudjuk meghatározni, a pontos tömegkoncentrációját viszont nem. A vízben oldható szerves vegyületek tömegkoncentrációja csak akkor lenne meghatározható, ha sikerülne őket elválasztani a vízben szintén jól oldódó szervesetlen ionoktól. Ez elősegítené az aeroszol tömegmérésének pontosabb megadását is, amelyben gyakran szerepel „meg nem határozott” hányad (a teljes tömeg és az ismert alkotók által képviselt tömeg különbsége).*

A légköri finom aeroszolban megfigyelt jelentős arányuk ellenére a vízoldható szerves vegyületekről meglehetősen keveset tudunk. A leggyakrabban azonosított vegyületek a C2-C9 dikarbonsavak, amelyek városi aeroszolban a vízoldható szerves széntartalom 5-20%-át adhatják (Sempere és Kawamura, 1994), kevésbé szennyezett kontinentális helyeken azonban ez az arány már a 2%-ot sem éri el (Sárvári et al., 1999). A dikarbonsavak mellett monokarbonsavak, ketosavak, aminosavak, alkoholok, karbonil vegyületek és szénhidrátok is kimutathatók a vízoldható frakcióban, ezek együttes koncentrációja azonban kisebb, mint a dikarbonsavaké (Kawamura et al., 1996, Facchini et al., 1999a, Yttri et al, 2007). Ezen eredmények ismeretében felmerült a kérdés: *milyen vegyületek alkotják a légköri aeroszol vízoldható szerves hányadát? Az bizonyosnak látszott, hogy nem a korábban vizsgált kis molekulatömegű vegyületek között kell kutatnunk, hanem új, addig valamilyen oknál fogva nem azonosított vegyületcsoportokat kell keresnünk.*

Saxena és Hildemann (1996) korábbi irodalmi adatok és termodinamikai megfontolások alapján több mint 100 poláris szerves vegyületet nevezett meg, mint a vízoldható szerves frakció potenciális alkotóit. Ezek többnyire 2-7 szénatomszámú többfunkciós vegyületek (dikarbonsavak, polialkoholok, poliglikolok, keto-karbonsavak és aminosavak) voltak. Ezeknél nagyobb molekulatömegű biopolimereket is említene a szakirodalomban: Likens et al. (1983) esővíz ultraszűréssel történő

vizsgálata során azt tapasztalta, hogy az oldott szerves vegyületek 35-43%-a 1000 Da-nál nagyobb névleges molekulatömeggel rendelkezik. Nem szabad azonban megfedkezni arról, hogy az esővíz a légkörből hatékonyan kimossa a durva aeroszol részecskéket (Mészáros, 1997) így a különböző növényi és állati eredetű ún. bioaeroszol részecskéket is. Ezek alkotói pedig nyilvánvalóan 1000 Da-nál nagyobb molekulatömegűek. Növényi eredetre utalhatnak a lignin-szerű vegyületek, amelyeket Bank és Castillo (1987) azonosított felhőcseppekben, illetve a cellulóz, amelyet Kunit és Puxbaum (1996) talált mind városi, mind vidéki aeroszolban (bár ez utóbbi nem vízdoldható). Ezek a vizsgálatok azonban nem adtak információt a finom aeroszol vízdoldható komponenseiről. Erre többnyire a 90-es évekig kellett várni, amikor kiderült, hogy a finom aeroszol szerves széntartalmának egy hányadát az ún. humuszszerű alkotók adják (humic-like substances: HULIS, Mukai és Ambe, 1986, Havers et al., 1998a,b), amelyeket mind köd vízben (Fuzzi and Zappoli, 1996, Facchini et al., 1999a, Gelencsér et al., 2000a,c, Krivácsy et al., 2000) mind pedig finom aeroszol vizes extraktumában kimutattak (Zappoli et al., 1999, Gelencsér et al., 2000b). Bár a pontos mennyiségi meghatározás nem volt lehetséges, spektroszkópiai becslések alapján úgy tűnt, hogy ezek a vegyületek a vízdoldható szerves széntartalom jelentős hányadát adják. *A pontos mennyiségi jellemzéshez a humuszszerű alkotók izolálására lett volna szükség, amire azonban nem volt megfelelő módszer.* Erre pedig nagy szükség lett volna, mert a humuszszerű alkotók (és a többi szerves komponens) kémiai jellemzését az aeroszol vizes extraktumában jelenlévő szerves sók gyakran zavarják vagy megghiúsítják (pl. UV, FTIR spektroszkópia, elemanalízis, tömegspektrometria, stb.)

A szerves frakció számottevő (a szervesetlen alkotókéval összemérhető) tömegkoncentrációja láttán felvetődik a kérdés, hogy a légköri aeroszol éghajlati hatásait milyen mértékben befolyásolják a szerves komponensek. A következő fejezetben ezt tekintem át.

### 1.3 A légköri aeroszol éghajlati hatásai

A légköri aeroszol *éghajlati hatásainak* közös jellemzője, hogy összefüggnek a *légkör sugárzási mérlegével*. Az aeroszol részecskék alapvetően két módon befolyásolják a légkör sugárzási mérlegét. Egyrészt *közvetlen hatásuk* révén: maguk az aeroszol részecskék lépnek kölcsönhatásba a Napból a földi légkörbe érkező fénysugarakkal. Másrészt az aeroszol részecskék egy része ún. felhőkondenzációs magvakat alkot, rajtuk képződnek a felhőcseppek. A felhőképződésben betöltött szerep illetve a felhők szerkezetének megváltoztatásán keresztül érvényesül az aeroszol részecskék *közvetett hatása*.

A *közvetlen hatás* két jelenségből adódik. Az első esetben a részecskék a besugárzott elektromágneses hullámokat (napfényt) változatlan hullámhosszon újra kisugározzák. Ez a kisugárzás minden irányban jelentkezik irányonként más-más intenzitással. Ezt a jelenséget nevezzük *szórásnak*, amelyet ipari területek közelében a szulfát-részecskék, a trópusokon pedig a biomassa égetés során kibocsátott szerves anyagot tartalmazó aeroszol részecskék okoznak (Seinfeld és Pandis, 1998). A szórás abban a tartományban a legnagyobb mértékű, ahol a részecske mérete összemérhető a sugárzás hullámhosszával. Mivel a földi légkörbe jutó napfény döntő része a 0,1-1  $\mu\text{m}$ -es hullámhossz tartományba esik, így az ezzel összemérhető átmérőjű, tehát finom részecskék fényszórása a leghatékonyabb. Ez gyakorlatilag egybeesik az akkumulációs módussal, amelynek részecskéit ráadásul a legnagyobb légköri tartózkodási idő jellemzi.

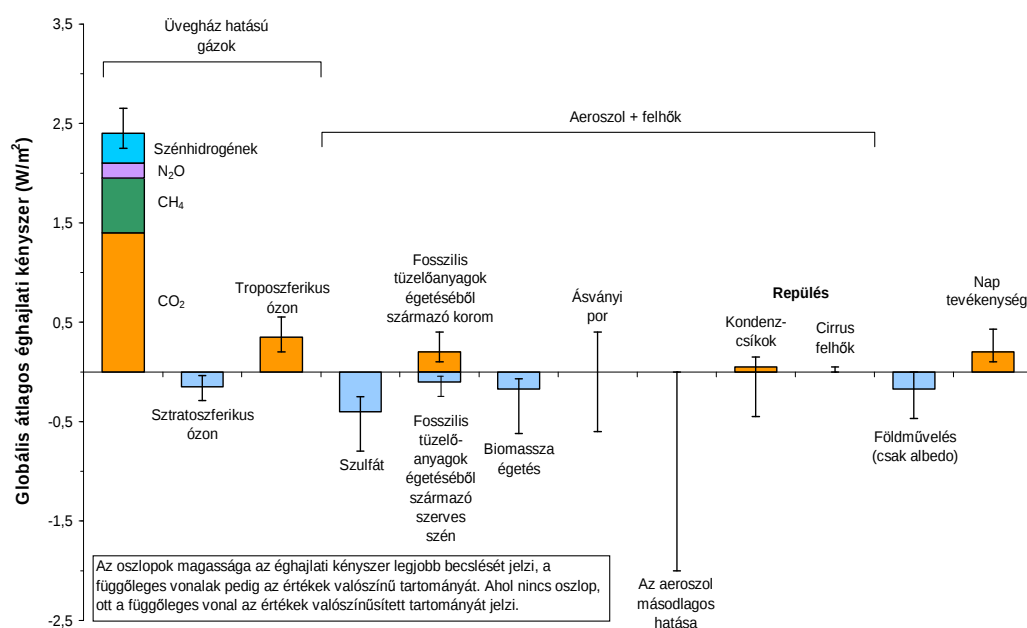
A másik esetben a beeső elektromágneses sugárzás (napfény) a részecskében más energiafajtvá alakul, pl. hővé, vagy kémiai energiává. Ezt az esetet nevezzük *elnyelésnek*, vagy abszorpciónak, amelyet elsősorban égési folyamatokból származó korom, valamint talaj eredetű, főképp ásványi anyagokat tartalmazó részecskék okoznak (Seinfeld és Pandis, 1998). Újabb kutatások szerint azonban a felhővízben keletkező szerves vegyületek is szerepet játszanak az abszorpcióban (Gelencsér et al., 2003, Andreae and Gelencsér, 2006). A szórás és az elnyelés együttesen adja a sugárzásgyengülést (extinkció). A légkörben az aeroszol okozta sugárzásgyengülést elsősorban a finom részecskék szórása határozza meg, erősen szennyezett városi körülmények között (pl. Mexico City) azonban előfordulhat, hogy átmenetileg az abszorpció dominál az extinkcióban (Eidels-Dubovoi, 2002). Éghajlati hatás

tekintetében a nagyobb jelentőségű szórás hűti, míg az általában kisebb szerephez jutó abszorpció fűti a légkört (Mészáros et al., 1998). A Föld egyes területein, ahol az aeroszol emisszió mértéke rendkívül nagy, már a sugárzásgyengülés éghajlati hatásai is megfigyelhetők. Dél-kelet Kínában például - ahol az utóbbi 20-25 évben a fosszilis tüzelőanyagok égetése meredeken nőtt - megfigyelték, hogy az aeroszol okozta sugárzásgyengülés már a nyári maximális hőmérséklet csökkenésében is megnyilvánult (Kaiser és Quian, 2002). Ez az adat különösen figyelemreméltó, ha hozzátesszük, hogy Kína egyéb részein (és az északi félgömbön általában) ellentétes trend figyelhető meg (Kaiser és Quian, 2002). A légkör optikai tulajdonságai megváltozásának egy másik jól érzékelhető megnyilvánulása a látótávolság csökkenése. Az elmúlt években többször előfordult, hogy ipari tevékenység vagy erdőtűz következtében a látótávolság annyira lecsökkent, hogy az már veszélyeztette a légi forgalmat és ezért több város repülőtérét ideiglenesen le kellett zárni.

A sugárzási mérlegre gyakorolt *közvetett hatás* az aeroszol részecskék felhőképződésben betöltött fontos szerepére vezethető vissza. Felhők a levegő feláramlásakor keletkeznek. A feláramlás során a légtömeg hőmérséklete csökken, ami vízgőzre vonatkoztatott telítődéséhez, sőt túltelítődéséhez vezethet. A telítetté válástól kezdve megindul a kondenzáció. A fázisváltás mindig heterogén kondenzáció révén, aeroszol részecskéken, azaz *kondenzációs magvakon* megy végbe. Minden részecskéhez tartozik egy kritikus túltelítettség, amelyen aktívvá válik, vagyis spontán növekedésnek indulhat. A kritikus túltelítettség értéke a részecskék fizikai (pl. méret) és kémiai (pl. higroszkóposság) tulajdonságainak függvénye. Minél nagyobb a részecske sugara, illetve minél inkább vízoldható, annál alacsonyabb a kritikus túltelítettsége. A felhőkben a túltelítettség általában nem haladja meg a 0,5 %-os értéket. Ilyen feltételek mellett a 0,01-0,05  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb sugarú, főleg vízben oldható anyagokból álló részecskék aktiválódnak. A felhőképződés során adott légköri viszonyok mellett a felhőkondenzációs magvak számának megfelelően alakul a képződő felhőcseppek száma. Amennyiben sok aeroszol részecske van a levegőben és ezek aktívvá is válnak, akkor több, de kisebb méretű felhőcsepp keletkezik. Az ilyen szerkezetű felhők a nagyobb cseppekből álló felhőkhöz képest hatékonyabban szórják vissza a világűrbe a földi légkörbe beérkező napsugárzást és stabilitásuk is nagyobb, azaz kisebb valószínűséggel képződik belőlük csapadék. Ez azt jelenti, hogy a földfelszínt hatékonyabban és hosszabb ideig árnyékolják. Továbbá, az aeroszol

részecskék a csapadékképződés (ami az éghajlatnak szintén fontos eleme) valószínűségének megváltoztatásával a víz körforgását is befolyásolják. Mivel a csapadék számos elem illetve vegyület légkörből történő kivonásában is fontos szerepet játszik, a csapadékhajlam csökkentésével az aeroszol részecskék ezen elemek illetve vegyületek biogeokémiai körforgását is módosítják.

Az éghajlati kényszer okozó hatásokat az Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2001-es jelentése alapján az 1.2 ábrán foglalom össze. Az ipari tevékenység eredményeként a levegőbe került üvegházhatású gázok légkört melegítő hatása (pozitív éghajlati kényszer) közismert. Az antropogén eredetű aeroszolnak is van éghajlat-módosító hatása, ami a modellszámítások szerint lehet pozitív és negatív előjelű is.



A jelenség ismeretének mértéke

|      |         |         |       |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|------|---------|---------|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| nagy | közepes | közepes | kicsi | nagyon kicsi | nagyon kicsi | nagyon kicsi | nagyon kicsi | nagyon kicsi | nagyon kicsi | nagyon kicsi | nagyon kicsi | nagyon kicsi |
|------|---------|---------|-------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|

1.2 ábra: A 2000-re számított emberi és természetes forrásokból származó globális átlag éghajlati kényszer ( $\text{W/m}^2$ ) 1750-hez képest (IPCC honlap: [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch))

A fosszilis tüzelőanyagok elégetéséből származó korom erős abszorpciós tulajdonságai miatt pozitív, míg az égési folyamatokban keletkező szerves vegyületek szórási

tulajdonságaik következtében negatív éghajlati kényszert okoznak. Az is megfigyelhető az 1.2 ábrán, hogy az aeroszol közvetett hatása rendkívül nagy bizonytalansággal becsülhető: átlagos értéket nem is becsültek a 2001-es jelentésben, csak egy intervallumot (0 és  $-2 \text{ W/m}^2$  között), ahol valószínűsíthető a hatás mértéke. Az IPCC 2007-es jelentése már valamivel biztosabb képet ad az aeroszol közvetett hatásáról: a legvalószínűbb érték  $-0,7 \text{ W/m}^2$ , de ez  $-0,35$  és  $-1,8$  között változhat, tehát a bizonytalanság mértéke továbbra is ebben az esetben a legnagyobb az éghajlati kényszert okozó folyamatok között. Valójában ez a bizonytalanság szabja meg az összes éghajlati kényszert okozó folyamat eredőjének bizonytalanságát. Márpedig az éghajlatváltozás becslése szempontjából rendkívül fontos lenne ismerni az aeroszol hatásának nagyságát. Vizsgáljuk meg hogy miért! Ehhez tekintsünk két szélső értéket:

- 1.) Az egyik esetben tételezzük fel, hogy az aeroszoknak nincs számottevő hatása
- 2.) a másokban pedig azt, hogy erős hatása van.

Azt tudjuk, hogy a XX. században a földi légkör hőmérsékletének emelkedése elmaradt attól, ami az üvegházhatású gázok koncentrációjának növekedéséből várható lett volna. Továbbá az IPCC 2007. évi jelentése alapján várható, hogy az aeroszol koncentráció a XXI. század közepétől globális mértékben csökkenni fog. Ez egyrészt a kén-dioxid kibocsátás csökkenésének, másrészt az aeroszol légköri koncentrációjára vonatkozó egyre szigorúbb előírások várható következménye. Ugyanakkor az üvegházhatású gázok (GHG-k) koncentrációjának további növekedése várható. Megállapíthatjuk tehát, hogy míg a XX. században az aeroszol és a GHG-k koncentrációja kvázi együtt emelkedett, addig a XXI. században a két folyamat egyértelmű szétválása várható.

- 1.) Ha feltételezzük, hogy az aeroszol hűtő (tehát kompenzáló) hatása elhanyagolható, akkor arra a következtetésre jutunk, hogy a földi éghajlat érzékenysége az üvegházhatású gázok növekedésére kicsi. Ebben az esetben a XXI. század végére az említett folyamatok ellenére is a földfelszín „mindössze” kb.  $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -os növekedése várható, ami a jelenlegi modellek szerint még éppen nem okozna ökológiai katasztrófát.
- 2.) Ha feltételezzük, hogy az aeroszol hűtő (tehát kompenzáló) hatása jelentős, akkor arra a következtetésre jutunk, hogy a földi éghajlat érzékenysége az üvegházhatású gázok növekedésére nagy. Ebben az esetben a XXI. század végére az említett folyamatok a földfelszín kb.  $6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -os növekedéséhez

vezetnek, ami a jelenlegi modellek szerint ökológiai katasztrófához vezetne (IPCC 2007. évi jelentés).

A globális éghajlati kényszer számítása kapcsán fontos megjegyezni, hogy az aeroszol és az üvegházhatású gázok térben és időben másképp fejtik ki hatásukat. Míg az üvegházhatású gázok éjjel-nappal, globális léptékben fejtik ki hatásukat, az aeroszol jóval rövidebb (néhány napos) légköri tartózkodási ideje miatt csak regionális léptékben és csak nappal lehet hatással az éghajlatra. Ezért a légköri aeroszol által okozott negatív éghajlati kényszer csak matematikailag, globális átlag szintjén kompenzálhatja az üvegházhatású gázok által előidézett pozitív éghajlati kényszert, a valóságban arról van szó, hogy aeroszol források környékén, regionális léptékben hűlés tapasztalható, a forrásoktól távol viszont a GHG-k melegítő hatása érvényesül (Ramanathan et al., 2001). Nyilvánvalóan, minél nagyobb az egyes régiók között a hőmérséklet különbség, annál nagyobb lesz a légkör dinamikájára gyakorolt hatás is.

Az elmondottak alapján megállapítható, hogy az aeroszol közvetett hatásának megbízható kvantifikálása igen fontos lenne az éghajlati modellek szempontjából. A bizonytalanságot részben a szerves komponensek szerepének tisztázatlansága okozza. Joggal vetődik fel a kérdés: Ha a vízben oldható szervetlen és szerves vegyületek koncentrációja a finom aeroszolban összemérhető, akkor a légköri kondenzációs folyamatokban is hasonlóan fontos szerepet játszanak? Mészáros (1992) logikai úton jutott erre a következtetésre: ha elfogadjuk azt a feltevést, hogy kontinentális felhők a szinte kizárólag antropogén eredetű szulfát aeroszolon keletkeznek, akkor az ipari forradalom előtt (amikor az  $\text{SO}_2$  kibocsátás a maihoz képest elenyésző volt) nem lettek volna kontinentális felhők, ami nyilvánvalóan hibás következtetés. Ez az ellentét feloldható, ha feltételezzük, hogy a szerves vegyületek is szerepet játszanak a felhőképződésben. Az 1990-es évektől kezdődően egyre több kísérleti eredmény is erre utal. Novakov és Penner (1993) Puerto Ricon gyűjtött tengeri aeroszolt vizsgálva arra a következtetésre jutottak, hogy az emberi tevékenység hatásainak jobban kitett északi féltekén, a tengerek felett szerves vegyületek adják a felhőkondenzációs magvak többségét. Cellulóz égetésével Novakov és Corrigan (1996) tisztán szerves anyagból álló aeroszolt generáltak és azt találták, hogy ez a szerves aeroszol teljes mértékben aktiválódik 0,3-0,5%-os túltelítettségén. Egy olasz-svéd-magyar EU projekt keretein belül a Pó-síkságon gyűjtött ködvízben illetve cseppközi aeroszolban

(amelyen nem kondenzálódott víz) vizsgáltuk a széntartalmú alkotókat illetve a szervetlen ionokat. Azt találtuk, hogy a vízzel oldható szerves vegyületek legalább olyan arányban kerültek át a ködcsseppekbe, mint a kondenzációs magként jól ismert ammónium-szulfát vagy ammónium-nitrát. Ugyanakkor a vízben nem oldódó szerves komponensek és az elemi szén lényegesen kisebb arányban kerültek át a ködcsseppekbe (Facchini et al., 1999a). Ezek az eredmények arra utalnak, hogy azok a részecskék aktiválódtak nagyobb arányban, amelyen vízzel oldható szerves komponensek (is) voltak. Ugyanakkor a szerves vegyületek hatása a kritikus túltelítettségre közvetlenül nem volt mérhető és értelmezhető. Légköri mintában a szerves vegyületek hatásának kvantifikálására a Köhler modell alkalmazásával az elsők között Facchini et al. (1999b) tett kísérletet. Tekintettel arra, hogy a Köhler modellt értekezésemben én is gyakran alkalmazom, az alábbiakban röviden összefoglalom a módszer lényegét.

Egy aeroszol részecskén képződő oldatcsepp a sík vízfelülettől két tulajdonságában különbözik:

- az oldatcsepp gömb alakú és nem síkfelületű
- az oldatcsepp vízen kívül oldott anyagot is tartalmaz

A Köhler egyenlet (Köhler 1936) alkalmas az adott méretű oldatcsepp felett a víz egyensúlyi gőznyomásának és így a telítettség meghatározására:

$$\frac{p}{p_0} = a_v e^{\frac{2\sigma_{\text{oldat}} M_v}{r \rho_v R T}} \quad (1.1)$$

ahol

$p$  = a víz gőznyomása az oldatcsepp felett (Pa)

$p_0$  = a víz gőznyomása sík tiszta vízfelület felett (Pa)

$a_v$  = a víz aktivitása az oldatcseppben

$\sigma_{\text{oldat}}$  = a levegő/víz határfelületi feszültség az oldatcseppben, a továbbiakban: felületi feszültség ( $\text{J m}^{-2}$ )

$M_v$  = a víz molekulatömege ( $\text{kg mol}^{-1}$ )

$r$  = az oldatcsepp sugara (m)

$\rho_v$  = a víz sűrűsége ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$R$  = az egyetemes gázállandó ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  = a hőmérséklet (K)

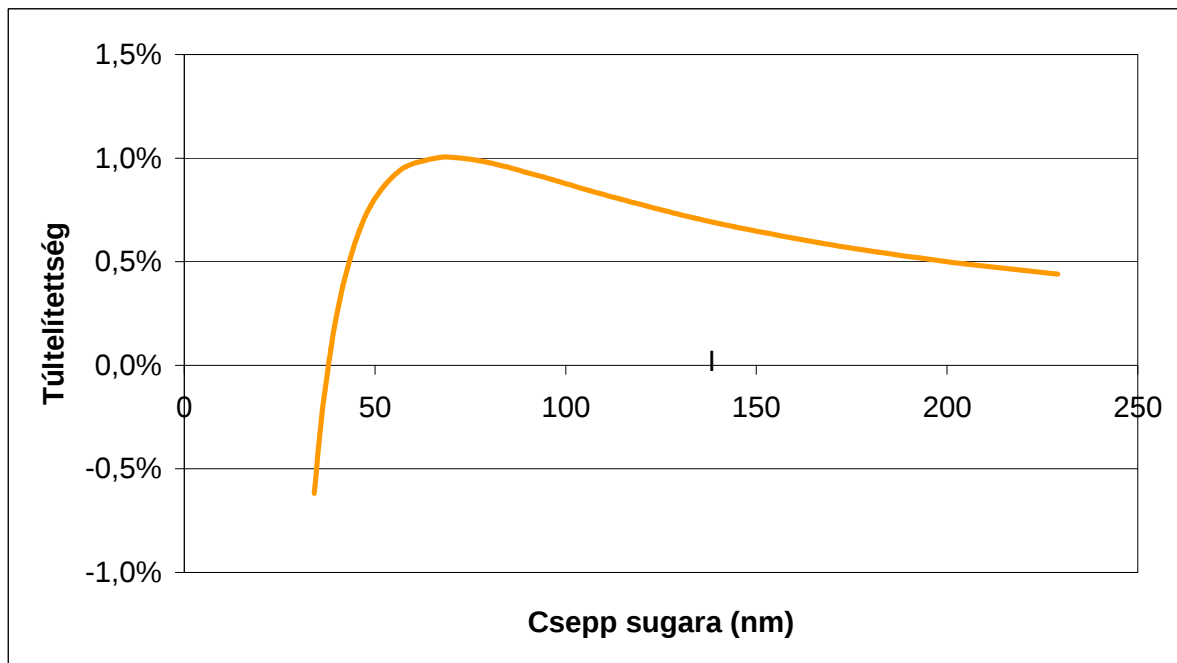
Az oldatcseppben az oldott anyag gőznyomás csökkentő hatását a víz aktivitásával ( $a_v$ ) vesszük figyelembe (Raoult tag), míg a csepp görbületének gőznyomás növelő hatását az exponenciális kifejezéssel (Kelvin tag). Látható, hogy az egyensúlyi gőznyomást az oldat felületi feszültsége (az oldott anyag minősége) és a víz aktivitása (az oldott anyag mennyisége) fogják meghatározni. Mivel a telítettség értéke a felhőképződéskor százalékban kifejezve tipikusan 100% és 100,5% közé esik, a szakirodalomban a telítettség helyett gyakran a túltelítettséget ( $S$ ) használják, ami az

$$S = \frac{P}{P_0} - 1 \quad (1.2)$$

egyenlettel számítható és értéke a fenti esetben 0% és 0,5% közötti.

Az 1.1 vagy 1.2 egyenlet akkor alkalmazható, ha a víz aktivitása és a felületi feszültség ismert a csepp méretének függvényében. Ekkor, egy adott száraz sugarú részecskére alkalmazva az egyenletet az ún. Köhler görbéhez jutunk (1.3 ábra)

A Köhler görbe maximuma megadja a kritikus túltelítettséget ( $S_c$ , jelen esetben 1,003%), amely ahhoz szükséges, hogy a szóbanforgó részecske aktiválódjon, azaz spontán növekedésnek induljon. Az ábráról leolvasható a kritikus sugár ( $r_c$ , jelen esetben 69 nm) is, amely a csepp méretét adja meg a kritikus túltelítettségénél.



1.3 ábra A 15 nm sugarú ammónium-szulfát részecske Köhler görbéje

Amennyiben a vízaktivitás vagy a felületi feszültség nem ismert a csepp méretének függvényében, az 1.1 egyenlet nem alkalmazható. Márpedig többkomponensű keverékek vízaktivitás adatai általában nem állnak rendelkezésre, ezért az 1.1 egyenlet helyett gyakran az ún. egyszerűsített Köhler egyenletet alkalmazzák:

$$S = \frac{A}{r} - \frac{B}{r^3} \quad (1.3)$$

ahol

$A = 2 \sigma_{\text{oldat}} M_v / (\rho_v R T)$  és  $B = 3 i m_s M_v / (4 \pi \rho_v M_s)$

$i$  = az oldott anyag van't Hoff faktora a cseppben (az egy molekulából átlagosan képződött ionok és molekulák száma)

$m_s$  = az oldott anyag tömege a cseppben (kg)

$M_s$  = az oldott anyag molekulatömege ( $\text{kg mol}^{-1}$ )

Az 1.3 egyenletben  $A/r$  reprezentálja a Kelvin hatást, míg  $B/r^3$  a Raoult hatást. ( $B/r^3$  az oldott anyag móltörtje a cseppben, figyelembe véve az esetleges disszociációt is).

Fontos megjegyezni, hogy az 1.3 egyenlet az 1.1 egyenlethez képest számos matematikai és fizikai-kémiai közelítést tartalmaz. Előnye viszont, hogy a tútelítettség kiszámításához nincs szükség vízáktivitás adataira, „csak” a van't Hoff faktor ismeretére.

Facchini et al. (1999b) is az 1.3 egyenletet alkalmazták, amikor a Pó-síkságon gyűjtött ködvizet vizsgálták. A meglehetősen szennyezett helyről származó ködvízben számottevő (~25%-os) felületi feszültség csökkenést tapasztaltak viszonylag tömény (0,03 mol C l<sup>-1</sup>) oldatban. Ebből a mérési eredményből kiindulva, a Raoult tag változását figyelmen kívül hagyva és a Pó-síkságon gyűjtött ködben tapasztaltakat a tengeri rétegfelhőkre általánosítva arra a következtetésre jutottak, hogy a felületaktív szerves anyagok globális léptékben közel -1 W m<sup>-2</sup> –es kényszert okoznak (Facchini et al., 1999b). Természetesen, mind a Raoult tag mellőzése, mind a ködvíz eredményeinek általánosítása igen durva közelítés volt. Nem véletlen, hogy amikor a cikk a Nature hasábjain megjelent, H. Rodhe, a Nature légköri tematikájú cikkeiért felelős szerkesztője ugyanabban a számban közölt egy „kiigazító” cikket is, amelyben a szerzők tudományosan kellően nem alátámasztott konklúzióit finomítja (Rodhe, 1999). Facchini et al. (1999b) következtetései ellentmondtak Li et al. (1998) eredményeinek, akik NaCl-dal és nátrium-dodecilszulfáttal (SDS) végeztek számításokat. Amikor egy NaCl részecskét egy gondolat kísérletben részben SDS-re cseréltek, azt találták, hogy a kevert részecskén képződő oldat felületi feszültsége valóban csökken (hasonlóan Facchini et al. mérési eredményeihez.) Azonban, jelentős változás következett be a Raoult tagban is, mivel a kis NaCl (M=58,5) molekulákat sokkal nagyobb méretű SDS molekulákra (M=288) cserélték, így az oldott mólok száma jelentősen csökkent. Az eredő hatás Li et al. szerint a kritikus tútelítettség növekedését okozta, szemben azzal, amit Facchini et al. állítottak. A látszólag ellentmondó eredmények érdekes tudományos levelezéshez vezettek (Facchini et al., 2001; Rood and Williams, 2001), amelynek végső konklúziója az volt, hogy a modellszámítások rendkívül érzékenyek a bemenő paraméterekre, pl. az aeroszol részecske kémiai összetételére, a szerves vegyületek tulajdonságaira (molekulatömeg, sűrűség), és a növekvő csepp tulajdonságaira (felületi feszültség, molalitás, ozmotikus egyútható). Megfelelő modellvegyülettel illetve akár a Kelvin tag, akár a Raoult tag figyelmen kívül hagyásával bármilyen hatás (és annak az ellenkezője is) bebizonyítható.

Hilding Köhler a róla elnevezett modellt és egyenletet szervesetlen só (nátrium-klorid) viselkedésének leírására dolgozta ki. Ezért, amikor a '90-es évek második felében az egyszerűsített Köhler egyenlettel próbálták leírni egyes kutatók a szervesetlen sókat és szerves vegyületeket egyaránt tartalmazó részecskék aktiválódását, az 1.3 egyenletet bővíteni kellett. Általában a következő formulát használják (Mircea et al., 2002):

$$S = \frac{2\sigma_{\text{oldat}} M_v}{r \rho_v RT} - \frac{3M_v \Phi}{4\pi \rho_v (r^3 - r_m^3)} \left( \sum_{i_{\text{inorg}}} \frac{v_i m_i}{M_i} + \sum_{j_{\text{org}}} \frac{v_j m_j}{M_j} \right) \quad (1.4)$$

ahol

$\Phi$  = az oldat ozmotikus együtthatója

$r_m$  = a vízben fel nem oldódott mag sugara

$v_i$  = az i. szervesetlen komponens 1 móljából képződött ionok száma (van't Hoff faktora)

$m_i$  = az i. szervesetlen komponens feloldódott tömege a cseppben

$M_i$  = az i. szervesetlen komponens molekulatömege

$v_j$  = a j. szerves komponens 1 móljából képződött ionok száma (van't Hoff faktora)

$m_j$  = a j. szerves komponens feloldódott tömege a cseppben

$M_j$  = a j. szerves komponens molekulatömege

Az 1.4 egyenlet 2. tagja az 1.3 egyenlethez hasonlóan az oldat móltörtjét fejezi ki, de ebben az esetben az  $(r^3 - r_m^3)$  kifejezéssel figyelembe veszik azt is, hogy a valódi aeroszol részecskéken képződő cseppek általában oldhatatlan részt is tartalmaznak. Az ozmotikus együtthatóval az ideális viselkedéstől való eltérést szándékoznak figyelembe venni, de megfelelő adat híján  $\Phi$ -t általában 1-nek tekintik. Az 1.4 egyenlet feltételezi, hogy egy többkomponensű oldatban ismerjük az egyes alkotók disszociációs viselkedését, ami a tapasztalatok alapján sajnos már egy szervesetlen sót és egy szerves savat tartalmazó oldatban sem teljesül. Egy szerves sav ugyanis nagyobb disszociációfokkal disszociál önmagában, mint pl. ammónium szulfát jelenlétében. A növekvő cseppben a két oldott anyag együtt hígul és disszociációfokuk egyre nő. Ezzel szemben, a keverékekre elvégzett számítások során a  $v_i$  és  $v_j$  értékeket állandónak

veszik, ami nyilvánvalóan nem felel meg a valóságnak. Ráadásul, ha ezek az állandó értékek a ténylegesnél nagyobbak, akkor a kritikus túltelítettséget jelentősen alulbecsülhetjük.

Látható, hogy a légköri aeroszol modellezéséhez annak komplexitása és ismeretlen kémiai összetétele miatt nem volt elegendő ismeret az ezredfordulón. Valamivel egyszerűbb a helyzet modellvegyületek tekintetében. Shulman et al. (1996) C2-C6 dikarbonsavak aktiválódását modellezte az 1.4 egyenlet alkalmazásával figyelembe véve a szerves vegyületek korlátozott oldhatóságát. A szerzők a dikarbonsavakkal végzett kísérletek illetve modellszámítások alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a szerves vegyületek kétféle hatást is kifejthetnek: egyrészt csökkenthetik a felhőcseppek kialakulásához szükséges ún. kritikus túltelítettséget (ezzel elősegítve a felhőcseppek képződését), ugyanakkor, korlátozott oldhatóságuk révén késleltethetik a felhőcseppek spontán növekedését. Megjegyzem, az 1.4 egyenletben a szerzők a van't Hoff faktor értékét 2-nek vették, ami oxálsav esetében jó közelítés, a többi sav esetében azonban erősen felülbecsült érték. Az eredmények tárgyalása kapcsán látni fogjuk, hogy a legtöbb dikarbonsavra az aktiválódás környékén a van't Hoff faktor értéke 1-1,2 körüli. Természetesen, ezek a modellszámítások illetve kísérleti eredmények csak az alkalmazott szerves modellvegyületekre érvényesek, a légköri aeroszol valódi vízdoldható szerves komponenseire nem feltétlenül. *A valósághoz közelebb álló eredményeket akkor kaphatnánk, ha a modellvegyületek helyett ténylegesen a légköri aeroszol vízdoldható szerves alkotóit vizsgálhatnánk. A modellszámításhoz több tulajdonság ismeretére is szükség lenne, ilyenek a kondenzációs magon képződő csepp felületi feszültsége, a vízdoldható szerves komponensek átlagos molekulatömege és disszociációs tulajdonságai (van't Hoff faktor), amelyek az oldatban a vízaktivitást alapvetően befolyásolják.*

*A fentieket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a '90-es évek végén a légköri aeroszol szerves alkotóinak a felhőképződésben betöltött szerepe nem volt pontosan modellezhető, mivel a rendelkezésre álló (egyszerűsített) modellek alapvető bemenő adatai ismeretlenek voltak. Szükség volt egy olyan módszerre, amely alkalmas a sokkomponensű keverékek leírására kísérletileg meghatározható paraméterek segítségével.*

A rendelkezésre álló információk illetve saját tapasztalataim alapján az ezredfordulón az alábbi célokat tűztem ki:

1. Az aeroszol vízoldható szerves vegyületeinek minél teljesebb elválasztása a szervesetlen alkotóktól annak érdekében, hogy számos analitikai technika alkalmazásával jellemezhető legyen ez a frakció.

2. Az izolált szerves hányad jellemzése elemanalitikai, spektroszkópai módszerekkel és tömegspektrometriával. Ezekkel a vizsgálatokkal a vízoldható szerves alkotókról rendelkezésre álló információ megtöbbszöröződését reméltem, hiszen a WSOC-nek csak mintegy 5-20%-ról volt korábban információ.

3. A légköri kondenzációs folyamatok szempontjából (is) fontos tulajdonságok (felületi feszültség módosító hatás, átlagos molekulatömeg, disszociációs tulajdonságok, higroszkóposság, stb.) tanulmányozása, annak érdekében, hogy a szerves vegyületek felhőképződésben betöltött szerepe értelmezhető legyen és a modellek számára megbízhatóbb bemenő adatokat lehessen szolgáltatni.

## 2. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

Az értekezésemben az elmúlt 7-8 év eredményeit foglalom össze. Ebből kifolyólag számos mintát elemeztünk különböző műszerek, eszközök alkalmazásával. Az egyes vizsgálatok pontos körülményeit, a műszerek beállításait a megjelent publikációinkban részletesen ismertettük, ezért ettől itt terjedelmi okok miatt (is) eltekintek. Helyette inkább egy átfogó képet igyekszem nyújtani az alkalmazott eszközökről és a vizsgált mintákról.

### 2.1 A légköri aeroszol mintavétele

Az aeroszol minták többségét K-pusztán (északi szélesség  $46^{\circ}58'$ , keleti hosszúság  $19^{\circ}33'$ , 130 m tengerszint feletti magasság), az Országos Meteorológiai Szolgálat Hátterlégszennyezettség-mérő Állomásán gyűjtöttük. Ez a mérőállomás az Alföldön, Kecskeméttől nyugati irányban, egy erdei tisztáson, lakott területtől, szennyezőforrásoktól viszonylag távol található.

Az aeroszol mintákat nagy térfogatú mintavevővel ( $40\text{m}^3/\text{h}$ ) kvarcszűrőre (Whatman QM-A 25 cm x 20 cm, Anglia) gyűjtöttük 2-8 napon keresztül. A mintavétel során az  $1,5\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb részecskéket Andersen impaktorral távolítottuk el. A mintavétel után a szűrőket fagyasztva tároltuk az elemzésig.

Néhány esetben olyan aeroszolmintákat is vizsgáltunk, amelyeket Svájcban, a Jungfraujochon (északi szélesség  $46^{\circ}33'$ , keleti hosszúság  $7^{\circ}59'$ ) 3580 m tengerszint feletti magasságban elhelyezkedő kutatóállomáson gyűjtöttek. A mintákat 150 mm átmérőjű kör alakú kvarcszálas szűrőkre (QF20, Schleicher & Schuell) nagytérfogatú mintavevővel gyűjtötték. A  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ -nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű részecskéket fűtött impaktorral távolították el az átszívott levegőből, így a szűrőn az ennél kisebb, finom részecskéket gyűjtötték. A térfogatáram  $30\text{ m}^3/\text{h}$  volt, a mintavétel 2-6 napos periódusokban történt. A mintákat szintén alumínium fóliába csomagolva, mélyhűtőben tároltuk elemzésig.

## 2.2 Az aeroszol elemzése

A minták összes széntartalmát adott területű szűrőből TOC készülék segítségével határoztam meg. Ezután a szűrők adott területű részletét Milli-Q vízzel extraháltam (áztatás 16 órán keresztül). Ezután az oldatot a lebegő részecskék eltávolítása érdekében Millex-GV 13 (Millipore, USA) membránszűrővel ( $d=0,22\ \mu\text{m}$ ) szűrtem, majd a vizes extraktumok pH értékét 2M sósavoldattal pH=2-re állítottam be, hogy a szerves, savas karakterű anyagok disszociációját visszaszorítsam, majd megmértem a vizes extraktum szerves széntartalmát.

A szilárd fázisú extrakciós módszer kidolgozását a 3.1 fejezetben részletesen ismertetem. A vizsgálatok többségét az izolált anyagon végeztem el a 2.3 fejezetben felsorolt műszerekkel. A 3.8 fejezetben tárgyalt vizsgálatok esetében nem alkalmaztam szilárd fázisú extrakciós módszert, ekkor az extraktum részleteit közvetlenül fagyasztva szárítottam.

## 2.3 Alkalmazott műszerek

- \* Az UV és fluoreszcens spektrumok felvételét Waters 490E UV detektorral illetve Waters 470 pásztázó fluoreszcenciás detektorral végeztem. Ezen detektorok mintaigénye nagyon kevés -mindössze 10-20  $\mu\text{l}$ - a hagyományos fotométerekkel szemben, és a rendelkezésünkre álló aeroszorból előkészített minta korlátozott mennyiségű volt.
- \* Az FTIR spektrumok felvétele a Veszprémi Egyetem Analitikai Kémia Tanszékén egy Biorad Digilab FT 60A FTIR spektrométerrel diffúz reflexiós technikával (felbontás =  $4\ \text{cm}^{-1}$ , 512 pásztázás) történt.
- \* A fémek meghatározása ICP-OS Optima 2000 DV (Perkin Elmer, USA) készülékkel történt. A vizsgált fémek a következők voltak: Zn, Pb, Ni, Mn, Cd, Fe, V, Cu, Ti, Al
- \* A vizes aeroszol extraktumok és a folyadék-szilárd extrakcióval nyert eluátumok összes széntartalmát Astro 2100 TOC (Total Organic Carbon) készülékkel határoztam meg (Zellweger Analytics, USA). A széntartalmú

vegyületek tökéletes égetése oxigén atmoszférában, platina–palládium katalizátor segítségével, 680 °C-on történt. Az égetés során keletkező CO<sub>2</sub> mennyiségét egy nem diszperzív IR detektor mérte.

- \* Az izolált szerves anyag C, H, N, S tartalmát Carlo Erba CHNS-O 1100 (Carlo Erba, Olaszország) típusú elemanalizátorral határoztam meg. A szerves anyag tökéletes égetése oxigénben 1020 °C-on történt kvarc-WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu katalizátor segítségével. A keletkezett égéstermékek mennyiségét hővezetőképességi detektorral határoztuk meg.
- \* A tömegspektrometriás elemzések egyik része Micromass Quattro II tandem kvadrupól tömegspektrométerrel (Micromass Ltd, UK), a másik része pedig egy Finnigan LCQ Duo ioncsapdás tömegspektrométerrel (Thermo Finnigan, USA) történt. Mindkét esetben az ionizáció electrospray üzemmódban történt, hasonló beállítások mellett. (Porlasztófeszültség 3,5-4,5 kV, negatív kapilláris feszültség 10-40 V.)
- \* Az aeroszolextraktumok ultraszűrését a Szegedi Tudományegyetemen végezték keverővel ellátott ultraszűrő cellában (Amicon, 8400) YC05 (névleges vágási érték: 500 Da) szűrőkoronggal. A minta átjutását elősegítő nyomást 3 bar nyomású nitrogén gázzal biztosították. Az aeroszolextraktumok szűrését megelőzően a készüléket Milli-Q vízzel mosták néhány alkalommal, és a membránon átpréseltek 100 ml vizet minden esetleges pórusokban lévő szerves szennyező eltávolítása érdekében.
- \* Az oldatokban az ozmolalitást Knauer K-7000 típusú gőznyomás ozmométer (Vapor Pressure Osmometer, VPO) segítségével határoztam meg. A VPO készülék jellemzői:
  - biológiai kutatásokban gyakran használják,
  - képes az oldott alkotók koncentrációjának (Raoult koncentráció) mérésére sokkomponensű elegyekben is, ezért kiválóan alkalmas az aeroszol extraktumának vizsgálatára
  - figyelembe veszi a disszociációt és az oldatban lejátszódó fizikai kölcsönhatásokat (pl. aggregátumok képződése),
  - alkalmas a víz aktivitásának meghatározására,
  - tág működési tartománya van (0,005-15 mol/kg víz, ami kb.  $r/r_0=1-11$  felel meg),

- kis mintaigény (1 csepp, 300  $\mu$ l-ből 5 párhuzamos mérhető).
- Az oldatok felületi feszültségét FTÅ125 (First Ten Ångström) típusú tenziométerrel határoztam meg. A műszer az ún. „függő csepp” (pendant drop) módszer elvén működik. Ennek lényege, hogy a mintából egy cseppet a megfelelő fecskendő segítségével egy függőleges helyzetben levő tűből kinyomunk annyira, hogy az még éppen ne essen le a tűről. A tű végén függő csepp alakja a folyadék felületi feszültségétől függ. A csepről egy videokamera számos (40-50) felvételt készít, majd a csepp alakjából a számítógépes szoftver a Young-Laplace egyenlet segítségével kiszámítja a felületi feszültséget.

### 3. EREDMÉNYEK

#### 3.1 A vízdoldható szerves vegyületek izolálása

Annak érdekében, hogy a vízdoldható szerves alkotók vizsgálatához olyan analitikai módszereket használhassunk, melyeket az aeroszol szervesetlen alkotóinak jelenlétében nem vagy csak korlátozottan alkalmazhatnánk, célul tűztük ki a szerves és szervesetlen komponensek elválasztását. A módszer kidolgozása során előfeltételként az irodalomban szórványosan előforduló szerves aeroszol vizsgálatokra támaszkodtunk, amelyek alapján feltételeztük, hogy az aeroszolban a szerves vegyületek többsége savas vagy semleges karakterű. Ezt több tény is indokolta:

1. Az illékony szerves vegyületek fotokémiai oxidációjának ismert stabilis végtermékei rendszerint mono- vagy dikarbonsavak. Nem véletlen, hogy az aeroszol vizes extraktumában legnagyobb koncentrációban egyedileg azonosított vegyületek szerves savak (pl. oxálsav, malonsav, borostyánkősav).
2. A kontinentális aeroszol minták vizes extraktumát szinte kivétel nélkül savasnak találtuk. Természetesen, az extraktum pH-ját elsősorban a szervesetlen összetevők (szulfát, nitrát, ammónium) befolyásolják, azonban a pH értéke a szervesetlen alkotók egyensúlyából számított értéknél rendszerint kisebb volt.
3. Az 1990-es évek második felétől több publikációban is utaltak/utaltunk arra, hogy a légköri aeroszol vízben oldható szerves anyagát oxigéntartalmú polifunkciós vegyületek alkotják, amelyek poláris és/vagy ionos funkciós csoportokat tartalmaznak (Saxena és Hildemann, 1996, Zappoli et al., 1999). E feltevéseket később igazolták Decesari és munkatársai (2000) is, akik ioncserés kromatográfia alkalmazásával a vízdoldható szerves vegyületeket semleges, mono- és dikarbonsavak, valamint polikarbonsavak kategóriákba osztották. Bár a csoportosítás megbízhatósága kérdéses volt, a vegyületek jellege összhangban volt elképzeléseinkkel.

Az általunk kidolgozott elválasztási módszer elve a következő volt: a vizes extraktumot pH 2-re savanyítjuk, ezzel a szerves savak disszociációját visszaszorítjuk (azaz az ionos jelleg helyett az apoláris jelleget erősítjük), majd a savas extraktumot egy apoláris állófázisú szilárd fázisú extrakciós (SPE) oszlopon átvezetve a semleges és savas karakterű szerves vegyületeket megkötjük, míg a szervesetlen sók az oszlopon

retenció nélkül áthaladnak. Az oszlopot vízzel öblítjük a szervetlen ionok eltávolítása érdekében, majd szárítás után a megkötött szerves vegyületeket metanollal eluáljuk.

Az SPE oszlopnak több követelménynek is meg kellett felelnie:

- hatékonyan kösse meg a szerves vegyületeket a savas extraktumból
- szerves oldószerrel eluálni lehessen róla a megkötött vegyületeket, az irreverzibilis adszorpció minimális legyen
- az SPE oszlopból az elúció során minimális mennyiségű szennyezés oldódjon ki
- nagy legyen a fajlagos adszorpciós képessége annak érdekében, hogy minél kisebb tömegű oszlopon minél több szerves vegyületet lehessen megkötni

A vizsgálatokhoz különböző állófázisú SPE oszlopokat használtunk, amelyek alapvetően két csoportba oszthatók (3.1 táblázat):

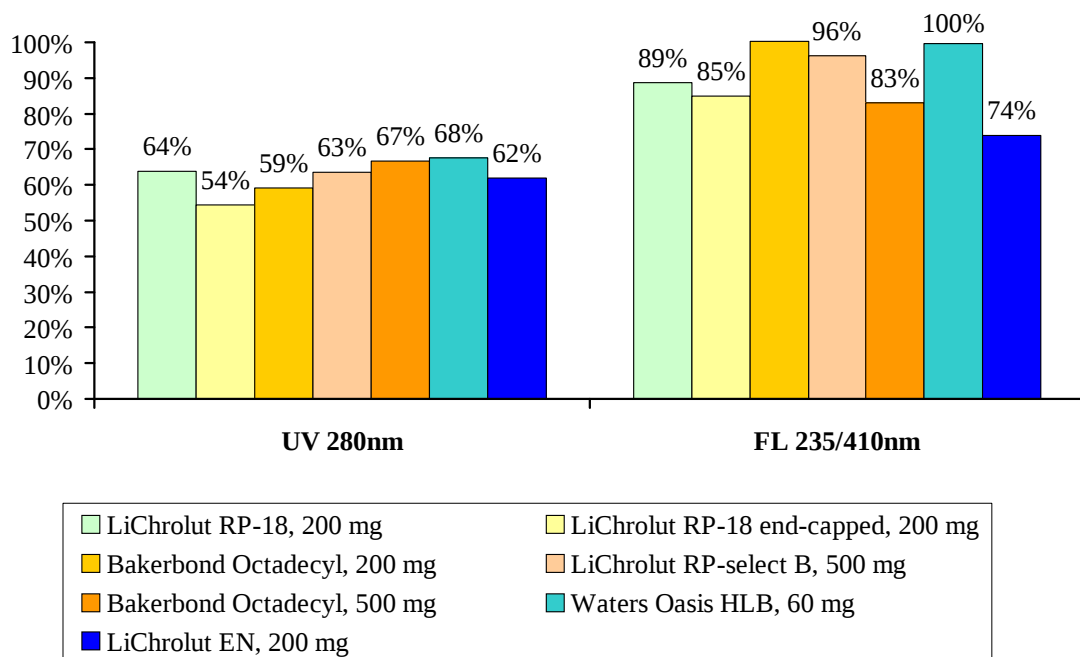
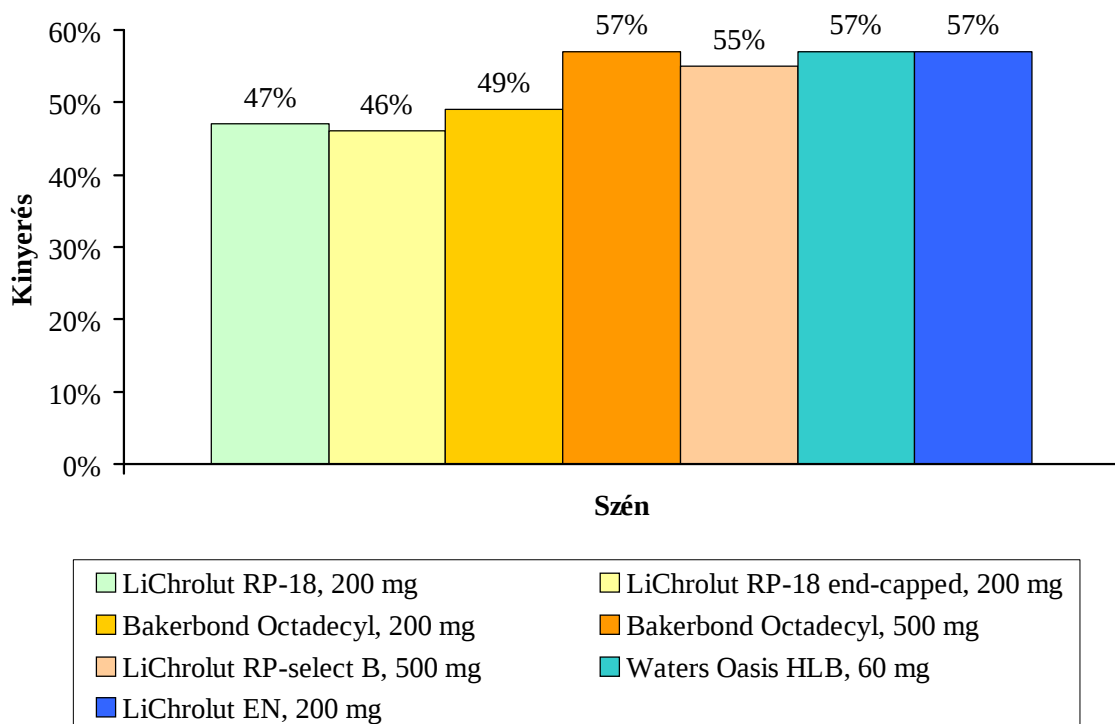
- Az első csoportba szilikagél alapú, oktadecil (C18) funkciós csoportokat tartalmazó oszlopok tartoznak, amelyeket gyakran alkalmaznak a környezeti analitikában szerves vegyületek vizes közegből történő kinyerésére (dúsítására). A hagyományos oktadecil-szilika oszlopok (LiChrolut RP-18) mellett ún. end-capped oszlopokat (LiChrolut RP-18e, Bakerbond oktadecil) is alkalmaztam, amelyekben az állófázis felületén a szabad szilanolcsoportok jelentős hányadát metilcsoportokkal fedik le (end-capping). Ezek az oszlopok kevésbé hajlamosak a szerves vegyületek irreverzibilis adszorpciójára. A LiChrolut RP-select B oszlopot azért használtam, mert a polárisabb jellegű vegyületek megkötésére is alkalmas (Merck, 1997).
- Az oszlopok másik csoportját polimer állófázisú oszlopok alkották (LiChrolut EN, Oasis HLB) amelyek az 1990-es évek második felében kerültek kereskedelmi forgalomba és a környezet- és gyógyszeranalitikában gyakran alkalmazták szerves vegyületek vizes közegből történő kinyerésére. A gyártók adatai szerint ezek a töltetek nagyobb fajlagos kapacitással rendelkeznek, mint a szilikagél alapú töltetek, és polárisabb, vízben jobban oldódó vegyületeket hatékonyabban képesek megkötni. További előnyük, hogy kevésbé hajlamosak a szerves vegyületek irreverzibilis adszorpciójára (Merck, 1997).

3.1 táblázat: A szilárd fázisú extrakciós vizsgálatok során alkalmazott oszlopok jellemzői

| Oszlop neve                | Töltet tömeg   | Oszlop térfogat | Gyártó     |
|----------------------------|----------------|-----------------|------------|
| LiChrolut RP-18            | 200 mg         | 3 ml            | Merck      |
| LiChrolut RP-18 end-capped | 200 mg         | 3 ml            | Merck      |
| Bakerbond RP-18 end-capped | 200 mg, 500 mg | 3 ml            | J.T. Baker |
| LiChrolut RP-select B      | 500 mg         | 3 ml            | Merck      |
| LiChrolut EN               | 200 mg         | 3 ml            | Merck      |
| Oasis HLB                  | 60 mg          | 3 ml            | Waters     |

A szerves vegyületek kinyerési hatásfokának jellemzésére vizsgáltam az aeroszol vizes extraktumok és az eluátumok összes szerves szén (Total Organic Carbon, TOC) tartalmát, valamint UV és fluoreszcenciás spektroszkópiai tulajdonságait. Első lépésként azonban az egyes oszlopok vak értékeit határoztam meg. Megállapítottam, hogy az eluátumban mért TOC tartalom, UV elnyelés és fluoreszcencia az összes vizsgált oszlop esetében elhanyagolható mértékű volt. Ebből a szempontból tehát nem volt különbség az egyes oszlopok alkalmazhatósága között. Ezután aeroszol minták vizes extraktumával végeztem kísérleteket.. A 3.1 ábrán egy K-pusztán 2000. februárjában nagytérfogatú mintavevővel kvarcszűrőre gyűjtött finom aeroszol mintával kapott eredményeket mutatok be.

A három 200 mg töltetű, szilikagél alapú oszloppal a WSOC hasonló hányada (46- 49%) volt kinyerhető. Az 500 mg-os töltetű, szilikagél alapú oszlopokkal valamivel jobb kinyerés (55-57%) volt elérhető, ami elsősorban a nagyobb töltettömegnek tulajdonítható. A vízzoldható szerves vegyületek hasonló hányada (57%) volt kinyerhető a 60 mg-os és 200 mg-os polimer töltetű oszlopokkal, mint az 500 mg-os szilikagél alapúakkal, ami az előbbieket jobb fajlagos kapacitására utal. A fotometriás vizsgálatok is hasonló eredményt szolgáltatottak a szilikagél alapú és a polimer töltetű oszlopok esetében, bár a fluoreszkáló (és kisebb mértékben a 280 nm-en abszorbeáló) anyagok tekintetében a LiChrolut EN oszlop hatékonysága kissé elmaradt a többi oszlopétól. Az eredeti célkitűzés szempontjából fontos eredmény,



3.1 ábra: A.) A vízben oldható szerves szén kinyerése a hét vizsgált oszloppal; B.) A különböző oszlopokkal kinyert szerves anyag hozzájárulása az eredeti vizes extraktum UV elnyeléséhez (280 nm) és fluoreszcenciás aktivitásához (gerjesztés: 235nm, emisszió: 410 nm)

hogy a vizsgált oszlopok mindegyike képes volt eltávolítani a szerves ionok ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) több mint 99,5 %-át az eluátumból, amelyet kapilláris elektroforézissel igazoltunk. Összefoglalva az eredményeket megállapíthatjuk, hogy a vízzeloldható szerves vegyületek kinyerése, illetve a szerves ionoktól történő elválasztása tekintetében mind a szilikagél alapú, mind a polimer töltetű oszlopokkal hasonló eredményre jutottunk. Az egyes oszlopok töltetének tömegét is figyelembe véve azonban az Oasis HLB oszlop bizonyult fajlagosan a leghatékonyabbnak. A 60 mg-os Oasis HLB oszlop kevesebb oldószer felhasználását igényli az aktiválás és az elúció során (2 ml vs. 10 ml), mint egy 500 mg-os oktadecil-szilika oszlop, továbbá az elúciót megelőző szárítás időszükséglete is lényegesen kisebb (5 perc vs. 30 perc).

Az Oasis HLB oszlop további előnye, hogy a metanollal történő aktiválás után az oszlop leszárítható (azaz a metanol az oszlopból eltávolítható) anélkül, hogy a töltet elveszítené a felületi aktivitását. Így, a mintafelvitelt követően az átfolyó effluens TOC tartalma is közvetlenül meghatározható szemben pl. az 500 mg oktadecil-szilika töltetű oszloppal, amelyen a mintafelvitelt megelőzően 60 ml 0,01 M HCl-at szükséges átvezetni ahhoz, hogy az effluens ne tartalmazzon a TOC analízátor számára mérhető mennyiségű metanolt. Az effluens TOC tartalmának mérése azért lényeges, mert ezzel ellenőrizhető, hogy az SPE oszlopon a szerves széntartalom hány százaléka kötődött meg irreverzibilisen:

$$C_{\text{irrev}} = C_{\text{extr}} - C_{\text{elu}} - C_{\text{eff}}$$

ahol

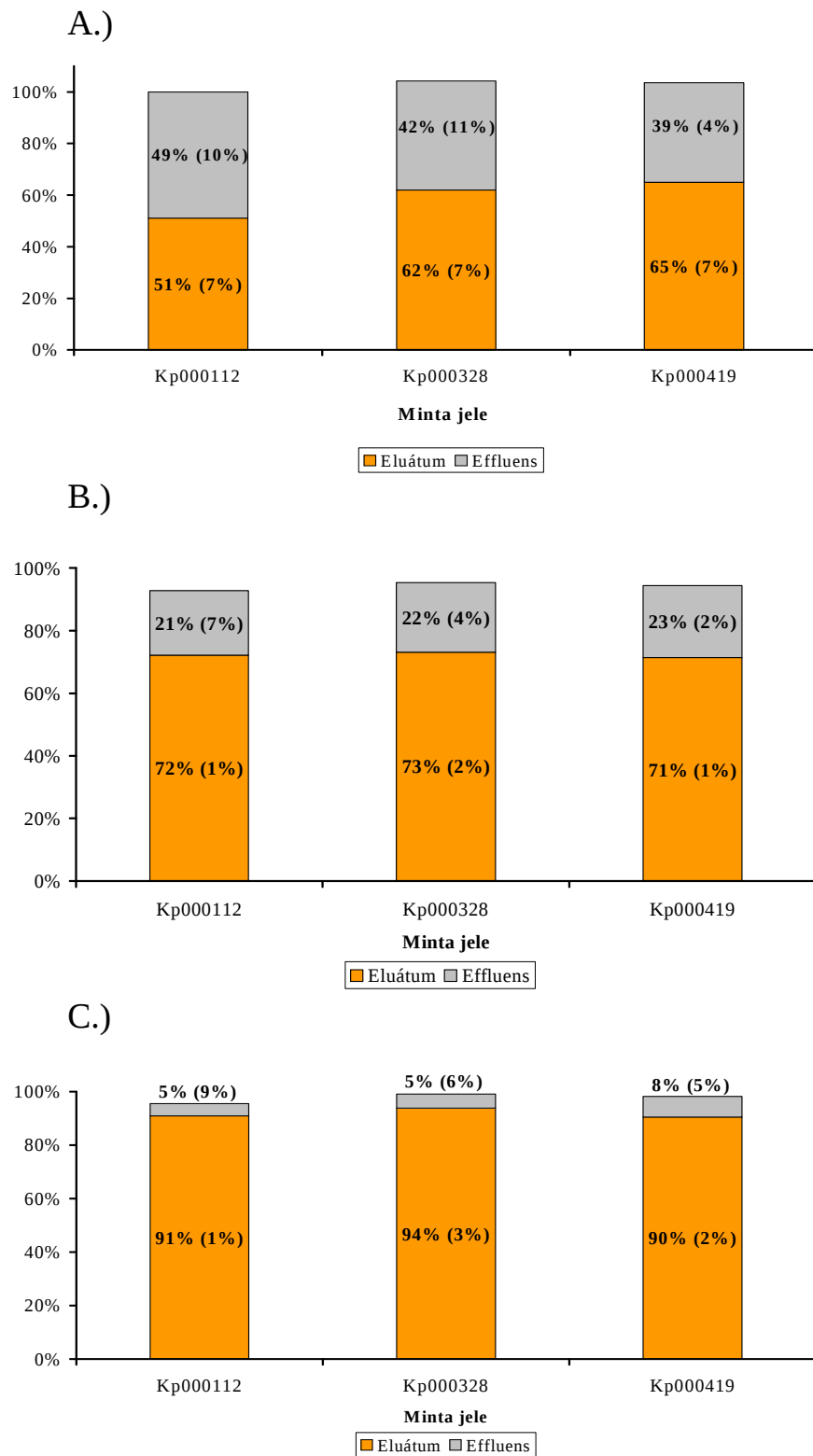
$C_{\text{irrev}}$  = az extrakciós oszlopon irreverzibilisen megkötött szerves szén mennyisége ( $\mu\text{g}$ )

$C_{\text{extr}}$  = a vizes extraktumban levő szerves szén mennyisége ( $\mu\text{g}$ )

$C_{\text{elu}}$  = az eluátumban megtalálható, az extrakciós oszloppal kinyert, szerves ionoktól mentes szerves szén mennyisége ( $\mu\text{g}$ )

$C_{\text{eff}}$  = az oszlopon áthaladt oldatban (effluensben) levő szerves szén mennyisége ( $\mu\text{g}$ )

A gyakorlati alkalmazás szempontjából az irreverzibilis adszorpció mellett fontos kérdés a mintaelőkészítés ismételtelhetősége is. Ezeket a jellemzőket három K-pusztán gyűjtött minta segítségével vizsgáltuk. Az eredményeket a 3.2 ábrán foglalom össze.



3.2 ábra A.) A vízben oldható szerves szén, B.) a 280 nm hullámhosszon mért UV elnyelés és C.) a fluoreszcenciás intenzitás ( $\lambda_{\text{ex}} = 235 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$ ) megoszlása a három aeroszolmintából Oasis HLB oszloppal elválasztott frakciókban.

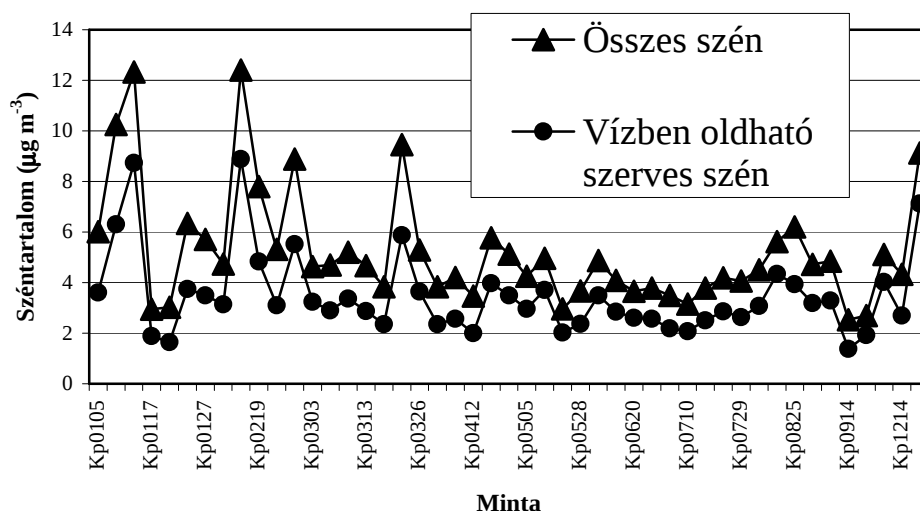
Az oszlopdiagramok magassága a mintánként elvégzett három párhuzamos mintaelőkészítés átlagértékét jelzi. A párhuzamos mintaelőkészítésekből származó eredmények relatív szórását zárójelben tüntettem fel. Átlagosan a szerves széntartalom mintegy 60%-a volt tiszta formában kinyerhető, míg az effluensben a maradék kb. 40% volt kimutatható (3.2a ábra). Figyelembe véve a TOC elemzés bizonytalanságát megállapíthatjuk, hogy az Oasis oszlopon a széntartalom legfeljebb néhány százaléka kötődhetett meg irreverzibilisen. Az Oasis oszlopon tapasztalható csekély mértékű irreverzibilis adszorpció lehetővé teszi az effluensben található erősen hidrofил jellegű szerves vegyületek esetleges további vizsgálatát szemben az oktadecil-szilika oszlopokkal, amelyekről a vízdoldható szerves vegyületek mintegy 15% nem nyerhető vissza különböző oldószerek és lúg alkalmazásával sem (Varga et al., 2001). Az egyes mintákból kinyerhető szerves hányad közötti különbség (51%, 62%, 65%) elsősorban nem a mintaelőkészítés bizonytalanságából adódik, hanem az egyes minták közötti különbségre utal.

A szén megoszlásától jelentősen eltért az UV aktív és fluoreszkáló anyagok megoszlása az eluátum és az effluens között. A 280 nm-en elnyelő anyagok mintegy háromnegyede, a fluoreszkáló vegyületek több, mint 90%-a az eluátumban volt megfigyelhető, és ezek az arányok szélesebb UV (250 – 350 nm) illetve emissziós (245-600 nm) tartományban is jellemzőek voltak. A különbség szabad szemmel is jól megfigyelhető volt: az eredetileg világossárga extraktum az Oasis oszlopon áthaladva színtelen lett (effluens), míg a metanolos eluátum sárgásbarna színű volt. A 3.2 ábra adataiból az is kitűnik, hogy a 280 nm-en elnyelő vegyületek mintegy 6 százaléka (abszorbanciára vonatkoztatva), a 235 nm-es gerjesztés mellett fluoreszkáló vegyületeknek pedig 1-2%-a (fluoreszcenciára vonatkoztatva) kötődött meg irreverzibilisen az SPE oszlopon.

Amint azt a fejezet elején megfogalmaztam, a szerves vegyületek és szerves ionok elválasztásának célja az volt, hogy az aeroszol vízdoldható szerves komponenseit különböző módszerekkel vizsgálni tudjuk. Nyilvánvalóan, minél nagyobb mennyiségű szerves anyagot tudunk kinyerni egy mintából (ez persze függ a mintavétel körülményeitől is!), annál több fajta vizsgálat végezhető el. Az izolálható szerves anyag mennyiségét viszont az SPE oszlopra felvitt vizes extraktum térfogatára és koncentrációjára alapvetően meghatározza. A gyengén megkötődő komponensek áttörési

térfogata ( $V_B$ ) kicsi, ezért ezen vegyületekkel csak egészen kis mintatérfogat ( $V_{\text{minta}} < V_B$ ) mellett érhető el jó kinyerés. Az erősen megkötődő vegyületek esetében a mintatérfogat általában nem korlátozó tényező, azonban ezek is áttörhetnek az oszlopon, ha mennyiségük meghaladja az oszlop teljes kapacitását. A két áttörést okozó hatás elkülönítése érdekében az oszlop teljes kapacitását oly módon vizsgáltuk, hogy azonos térfogatú, de különböző koncentrációjú aeroszolextraktumot vittünk fel 60 mg-os Oasis oszlopokra. Ugyanazon aeroszolszűrő három részletét különböző mennyiségű vízzel extraháltuk, ezzel különböző töménységű oldatokat állítottunk elő. Az extraktumokban a szerves szén koncentrációja 38, 75 és 140  $\mu\text{g/ml}$  volt. Az oldatokból tíz-tíz ml-t vittünk fel 60 mg töltetű Oasis HLB oszlopokra, majd TOC mérésekkel és spektroszkópai módszerekkel vizsgáltuk az izolálható vegyületek arányát. Megállapítottuk, hogy a széntartalomra vetített, illetve az UV abszorbancia és a fluoreszcencia alapján korábban meghatározott kinyerés (rendre 60%, 74% és 94%) a vizsgált koncentráció tartományban hibahatáron belül egyezett. Ez arra utal, hogy a 60 mg töltetű Oasis HLB oszlop szerves szénben kifejezett kapacitása a k-pusztai aeroszolt alkotó vegyületekre nézve legalább 0,84 mg. Ennél nagyobb anyagigény esetén használhatunk akár 1 g töltetű Oasis HLB oszlopot is, amely - kapacitása alapján - legalább 14 mg szén tartalmazó szerves anyag izolálására alkalmas. Ez az anyagmennyiség elegendő a légköri aeroszolban található, vízben oldható szerves anyagok alapvető kémiai és fizikai tulajdonságainak vizsgálatához.

A kidolgozott SPE módszerrel számos K-pusztán gyűjtött aeroszol mintából elvégeztük a vízdoldható szerves vegyületek izolálását. A 2000-es évben október és november kivételével gyakorlatilag folyamatosan végeztük a mintavételt, majd a minták feldolgozását. Célunk egyrészt annak vizsgálata volt, hogy az évszaktól függően mennyire változik a kinyerhető hányad, másrészt az izolált szerves anyagból különböző vizsgálatokat végeztünk el. Elsőként az egyes mintákban meghatároztuk az összes szén és a vízdoldható szerves szén koncentrációját, amelynek eredményeit a 3.3 ábrán mutatom be.



3.3 ábra Az összes szén és a vízoldható szerves szén koncentrációja a 2000-ben K-pusztán gyűjtött aeroszolmintákban.

A téli és tavaszi időszakban a minták összes széntartalma átlagosan  $6,4 \mu\text{g m}^{-3}$  volt, az egyes minták esetében tágabb határok ( $2,9$  és  $12,4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) között ingadozott, mint a nyári minták ( $2,5$  és  $5,2 \mu\text{g m}^{-3}$  között) esetében (a nyári mintákhoz sorolom a szeptemberben gyűjtötteket is). A nyári mintákban az összes szén koncentrációja átlagosan  $4,4 \mu\text{g m}^{-3}$  volt, ami mintegy kétharmada a téli és tavaszi időszakban mért értéknek. Ez a jelenség a keveredési réteg magasságának növekedéséből, az elsődleges antropogén források emissziójának csökkenéséből, kisebb mértékben pedig abból eredeztethető, hogy az illékony szerves anyagok megoszlása a gáz és az aeroszol fázis között eltolódik a gázfázis irányába. Az egyes mintákban a vízben oldható szerves szén koncentrációja jól követi az összes szén koncentrációját, ezen hányad átlagosan 65% (RSD=5%) volt. A vízoldható szerves vegyületek kétharmados aránya jelzi, hogy az állomás viszonylag távol van a jellegében apolárisabb vegyületeket emittáló városi forrásoktól és az érték jó egyezést mutat a világ más részein, hasonló körülmények között mért értékekkel (Saxena et al., 2005; Jaffrezo et al, 2005).

Az aeroszol minták vizes extraktumaiból szilárd fázisú extrakcióval a vízoldható szerves anyagnak átlagosan 60%-át nyertük ki tiszta formában, amint azt a 3.2 táblázatban feltüntettem. A tág határok (44%-77%) között változó kinyerés arra utal, hogy a különböző időben vett minták összetétele jelentős mértékben eltérő lehet.

3.2 táblázat A vízben oldható szerves alkotók kinyert hányada az egyes mintákban.

| Minta                               | Kinyert hányad a vízben oldható szerves szén százalékában | Kinyert hányad az összes szén százalékában |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Kp0112-0117                         | 51%                                                       | 36%                                        |
| Kp0209-0214                         | 57%                                                       | 41%                                        |
| Kp0328-0405                         | 62%                                                       | 38%                                        |
| Kp0405-0412                         | 62%                                                       | 38%                                        |
| Kp0419-0428                         | 65%                                                       | 45%                                        |
| Kp0405-0412+Kp0428-0505             | 61%                                                       | 39%                                        |
| Kp0505-0512+Kp0528-0604             | 60%                                                       | 40%                                        |
| Kp0512-0520+Kp0520-0528             | 47%                                                       | 34%                                        |
| Kp0604-0612+Kp0612-0620+Kp06200627  | 72%                                                       | 51%                                        |
| Kp0627-0703+Kp0710-0717+Kp0717-0724 | 54%                                                       | 36%                                        |
| Kp0729-0806+Kp0806-0815+Kp0815-0825 | 66%                                                       | 46%                                        |
| Kp0825-0831+Kp0831-0907+Kp0907-0914 | 44%                                                       | 29%                                        |
| Kp0914-021                          | 69%                                                       | 38%                                        |
| Kp1214-1221                         | 77%                                                       | 48%                                        |
| Kp1221-1228                         | 45%                                                       | 36%                                        |
| <b>Átlag:</b>                       | <b>60%</b>                                                | <b>39%</b>                                 |

Az extrakció során ugyanis a kinyerés a mérsékelt hidrophil, savas karakterű illetve az erősen hidrophil anyagok relatív mennyiségétől függ. Az erősen hidrophil anyagok (pl.: szénhidrátok) nem kötődnek meg az oszlopon, és a szerves ionokkal együtt az effluensben találhatók meg. Mivel közel egy teljes évet lefedő mintasorozatot vizsgáltunk, elmondhatjuk, hogy a szerves anyag kinyerhetőségének - azaz a

mérsékeltten, illetve erősen hidrofil vegyületek arányának - évszakos változása nem volt kimutatható. A 3.2 táblázatban az is megfigyelhető, hogy egyes esetekben több mintát együtt extraháltunk. Erre azért volt szükség, mert a kinyert, tiszta szerves anyagon több anyagigényes elemzést is végeztünk. A táblázatban feltüntettem az izolálható szerves anyag összes szénre vonatkoztatott arányát is, amely a különböző mintákban 29% és 51% között változott, átlaga pedig 39% volt.

*Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a kidolgozott módszerrel az aeroszol vízdoldható szerves széntartalmának átlagosan mintegy 60%-a tiszta formában, szervetlen ionoktól mentesen kinyerhető. Ezáltal lehetőség nyílik számos olyan vizsgálatra (pl. elemanalízis, UV és IR spektroszkópia, tömegspektrometria, felületi feszültség, higroszkopicitás, komplex törésmutató vizsgálata, stb.), amely korábban a szervetlen ionok zavaró hatása miatt nem volt lehetséges. Tekintettel arra, hogy korábban az aeroszol vízdoldható komponenseinek csak néhány százalékaról állt rendelkezésre információ, a felsorolt vizsgálatok révén a vízdoldható szerves vegyületekről lényegesen pontosabb képet alkothatunk. Az izolált szerves anyagon elvégzett vizsgálatok eredményeit foglalom össze a következő fejezetekben.*

A teljesség kedvéért hozzá kell tennem, hogy velünk egyidőben más kutatócsoportok is foglalkoztak a vízdoldható szerves vegyületek izolálásával és jellemzésével. Decesari et al. (2000) ioncserélő oszlop alkalmazásával választották el az aeroszol vizes extraktumában illetve ködmintákban levő semleges, mono-, di- és polikarbonsavakat. A módszer előnye lehetne, hogy a karboxil csoportok száma szerint választja szét a vízdoldható vegyületeket. A szerzők azonban meglehetősen önkényesen végezték a csoportosítást: Néhány szerves sav standardot (1-, 2-, és 3-értékűt) injektáltak az ioncserés oszlopra és ezek retenciós ideje alapján döntöttek el, hogy az aeroszol extraktumban levő savak milyen értékűek. Tekintettel arra, hogy az aeroszolban levő szerves savak pK értékei (és így retenciós ideje is) jelentősen eltérhetnek a kiválasztott standardokétól, a csoportosítás megkérdőjelezhető. Erre utal az a tény is, hogy a szerzők szerint a Pó-síkságon gyűjtött ködben az egyébként jól azonosítható mono- és dikarbonsavak alkotják a WSOC 35%-át, ezzel szemben csak mindössze 5-7%-ot sikerült egyedileg kimutatni (Facchini et al., 1999). Az ioncserés elválasztás során alkalmazott szervetlen puffer lehetővé tette, hogy a kinyert frakciók TOC tartalmát közvetlenül meghatározzák. Azonban, a szervetlen puffer

következménye volt az is, hogy az egyes szerves frakciók csak szervesen oldható sókkal együtt voltak kinyerhetők így a korábban felsorolt elemzések nem voltak elvégezhetők. Ez a példa is mutatja, hogy a szerves aeroszol analitikája kapcsán milyen kompromisszumokat kell kötni. Bár a szervesen oldható ionok jelenléte sok analitikai módszer alkalmazását kizárta, a H-NMR vizsgálatokat nem zavarta. Ilyen jellegű vizsgálatokat végeztek is a szerzők köd- és aeroszol mintákon. Az aromás protonok gyenge jeléből arra következtettek, hogy a Pó-síkságon gyűjtött ködben a vízoldható szerves vegyületek inkább alifás, mint aromás molekularészletekkel jellemezhetők (Decesari et al., 2000). Megfeledeztek azonban arról, hogy akkor is gyenge aromás jelet kapnak, ha az aromás gyűrűn a hidrogénatomokat funkciócsoportok helyettesítik. Néhány évvel később LC-MS technika alkalmazásával számos egyedi vegyületet azonosítottak szintén a Pó-síkságon gyűjtött ködben ugyanezen szerzők közreműködésével (Cappiello et al., 2003). Az egyedileg azonosított vegyületek között nagyszámú polifunkciócsoportos aromás komponens volt, ami ellentétes volt a H-NMR vizsgálatokból levont (hibás) következtetésekkel.

Egy portugál kutatócsoport szintén a vízoldható szerves vegyületek izolálását tűzte ki célul, de ők kétféle adszorbenst, XAD-8 és XAD-4 gyantát használtak (Duarte et al., 2005). A két gyanta segítségével a WSOC 63,4 és 64,9 %-át nyerték ki tiszta formában az őszi, illetve nyári mintából, ami hasonló az általunk kidolgozott módszer hatékonyságához. A két gyantán azonban a WSOC 26-28%-a irreverzibilisen kötődött meg (szemben az Oasis HLB oszlopon tapasztalt legfeljebb néhány százalékkal), ami nem tette/teszi lehetővé ezen hányad további vizsgálatát.

### **3.2 A légköri aeroszorból izolált vízoldható szerves anyag elemi összetétele**

A kinyert, tiszta szerves anyag ismert tömegű részletét 0,1 µg felbontású ultramikromérleggel ónkapszulába mértük és elvégeztük az elemanalízist. Az alkalmazott készülék szén, hidrogén, nitrogén és kén meghatározására volt alkalmas, az oxigéntartalom közvetlenül nem volt mérhető (az analízis oxigén jelenlétében történt). Ezért a kinyert szerves anyag oxigéntartalmát közvetett módon a következő számítással határoztam meg:

$$O(\%) = 100\% - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%)$$

Ahol a százalékos értékek az egyes elemek tömegszázalékos arányát jelölik. Ez a számítási mód magában foglalja azt a feltételezést, hogy az izolált szerves anyag a fenti öt elemén kívül további elemeket csak elhanyagolható mértékben tartalmaz. Ilyen további elem lehet esetleg a foszfor, illetve különböző szerves molekulákhoz kötődő fémek.

Biológiai eredetű foszfor elképzelhető a mintákban, amely élő szervezetek maradványaként kerülhet a finom aeroszolba. Irodalmi adatokat ismerünk azonban arra vonatkozólag, hogy az Amazonas őserdőben gyűjtött, *tisztán biológiai eredetű* aeroszol foszfortartalma a kén tartalmának mintegy 10-40-ed része. Ezt a foszfortartalmat is többnyire a durva frakcióban találták (Artaxo et al., 1990; Artaxo and Hansson, 1995). Tekintettel arra, hogy a K-pusztán gyűjtött finom aeroszol nem tisztán biológiai eredetű, a foszfor aránya a kénhez képest valószínűleg még kisebb. A kén mennyisége az egyes k-pusztai mintákban tipikusan 0,4% alatt volt, ezért a foszfor esetleges mennyiségét elhanyagoltam az oxigéntartalom számítása során. Érdekességgént jegyzem meg, hogy az izolált szerves anyagban található kén tartalomról 5 évvel ezelőtt még azt gondoltuk, hogy a szilárd fázisú extrakció során a vizes extraktum felvitelét követő mosás után is maradnak nyomokban szulfát ionok az oszlopon és ezek szennyezik az izolált szerves anyagot. Bár ez a lehetőség nem zárható ki, legújabb kutatásaink eredményeként tudjuk, hogy az izolált szerves anyagban nagyszámú kén tartalmú szerves vegyület található, amelyek közül néhány az aeroszolkutatás középpontjába került az utóbbi évben (Gao et al., 2006, Surratt et al., 2006, Reemtsma et al., 2006).

A vízben oldható fémsók az egyéb szerves ionokkal (pl. ammónium-szulfát) együtt megkötődés nélkül az effluensbe kerülnek. Elvileg nem zárható ki azonban, hogy bizonyos fémek elemorganikus vegyületekben vagy szerves fémkomplexben megkötődnek az oszlopon. Ugyanakkor, azt is tudjuk, hogy az elemorganikus vegyületek meglehetősen reakcióképesek, ezért előfordulásuk a finom aeroszol fázisban nem valószínű. Egyéb, főként pozitív töltésű fémionok és az ezekhez koordinálódott szerves vegyületek együttesen is ionos tulajdonsággal bírnak, ezért az extrakciós oszlopon nem valószínű, hogy megkötődnek. Ha mégis megkötődnének az extrakciós oszlop állófázisán, akkor az az oxigéntartalom felülbecslését eredményezné.

Ezért, a megbízható elemi összetétel számításához meg kellett vizsgálni, hogy az izolált szerves anyag milyen koncentrációban tartalmaz fémeket. Ezen elemzéseket a 2000. januári, májusi, júliusi és augusztusi havi átlagmintákon ICP gerjesztésű atomemissziós spektrofotométerrel végeztük. Azokat a fémeket kerestük (Zn, Pb, Ni, Mn, Cd, Fe, V, Cu, Ti, Al), amelyeket korábban K-pusztán finom aeroszolban már megtaláltak (Molnár et al., 1995; Hlavay et al., 1996). A legtöbb fém koncentrációja az izolált szerves anyagban a kimutatási határ közelében vagy alatta volt és a fémek együttes koncentrációja sem érte el a vizsgált szerves anyag tömegének 1%-át.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az izolált szerves anyagban a szén, hidrogén, nitrogén és oxigén mellett a többi elem (S, P, fémek) aránya elhanyagolható volt. Ezen eredmények birtokában meghatározhatjuk a légköri aeroszol vízben oldódó szerves alkotóiból kinyert hányad elemi összetételét. Az oxigéntartalom számításánál az esetleges felülbecslést elkerülendő, a számítások során a fém illetve a kéntartalmat 1,0 % erejéig vettem figyelembe. Az eredményeket a 3.3 táblázatban foglaltam össze.

Az elemanalízis eredményeiből az alábbi következtetéseket vontam le:

- A szerves anyag átlagosan 52% szenet tartalmaz és ez az érték gyakorlatilag állandónak bizonyult a 2000. év során. Hasonlóan stabil a hidrogén (6,1%) és az oxigén (kén és fémtartalommal korrigálva 38%) aránya is, míg a nitrogén (2,8%) valamivel nagyobb változékonyságot mutat. Ez utóbbi valószínűleg annak a következménye, hogy a nitrogén mennyisége az egyes mintákban közel volt a mennyiségi meghatározás alsó határához. Évszakos tendencia egyik elem esetében sem volt megfigyelhető.
- Az elemanalízis során kapott eredményekből a szerves anyag/szerves szén tömegarányára átlagosan 1,93-as értéket kaptam. Tekintettel arra, hogy az extrakciós oszlopon meg nem kötődött szerves vegyületek még polárisabbak, mint a kinyert komponensek (pl. oxálsavat és szénhidrátokat sikerült kimutatni az effluensben), joggal feltételezhetjük, hogy több poláris funkciós csoportot tartalmaznak, így a szerves anyag/szerves szén tömegaránya a vízben oldható szerves vegyületek nem vizsgált hányadára is legalább ekkora érték (pl. oxálsavra 3,75, szénhidrátok esetében 2,5). Ha ezen frakcióra alsó becslésként 2,3-as értéket feltételezünk, akkor a vízben oldható szerves hányadra (amely az aeroszol széntartalmának mintegy 65%-a) vonatkozóan - szintén alsó becslésként - 2,1 körüli tömegarányt kapunk. Annak érdekében, hogy a tömegarányt az aeroszol

3.3 táblázat: A légköri finom aeroszorból kinyert, vízben oldható szerves anyag elemi összetétele

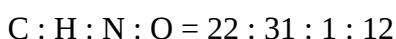
| Minta            | Tömeg %    |           |            |           | m/C**       |
|------------------|------------|-----------|------------|-----------|-------------|
|                  | Nitrogén   | Szén      | Hidrogén   | Oxigén*   |             |
| Kp0105           | 1,8        | 52        | 6,2        | 40        | 1,91        |
| Kp0112           | 1,9        | 52        | 6,3        | 40        | 1,92        |
| Kp0127           | 2,4        | 53        | 6,5        | 38        | 1,89        |
| Kp0110+0112+0127 | 3,1        | 52        | 5,7        | 39        | 1,92        |
| Kp0209           | 3,3        | 52        | 5,6        | 39        | 1,91        |
| Kp0227           | 2,8        | 52        | 6,5        | 38        | 1,91        |
| Kp0321           | 3,5        | 50        | 5,6        | 41        | 2,00        |
| Kp0328           | 2,5        | 52        | 5,9        | 39        | 1,91        |
| Kp0405           | 2,5        | 53        | 5,9        | 39        | 1,90        |
| Kp0419           | 2,2        | 51        | 6,3        | 41        | 1,97        |
| Kp0405+0412+0428 | 2,1        | 53        | 6,2        | 39        | 1,90        |
| Kp0505+0528      | 2,8        | 52        | 6,4        | 39        | 1,94        |
| Kp0512+0520      | 2,6        | 51        | 6,5        | 40        | 1,96        |
| Kp0604+0612+0620 | 2,2        | 51        | 6,3        | 40        | 1,94        |
| Kp0627+0710+0717 | 2,7        | 52        | 6,5        | 39        | 1,94        |
| Kp0729+0806+0815 | 1,4        | 50        | 6,6        | 42        | 1,98        |
| Kp0825+0831+0907 | 3,0        | 51        | 5,8        | 40        | 1,96        |
| Kp0914           | 2,5        | 51        | 5,6        | 41        | 1,97        |
| Kp1214           | 5,3        | 52        | 5,8        | 37        | 1,92        |
| Kp1221           | 4,6        | 50        | 5,5        | 40        | 2,01        |
| <b>Átlag:</b>    | <b>2,8</b> | <b>52</b> | <b>6,1</b> | <b>39</b> | <b>1,93</b> |
| <b>RSD (%):</b>  | <b>33</b>  | <b>2</b>  | <b>6</b>   | <b>3</b>  | <b>2</b>    |

\*Számított érték:  $O(\%) = 100\% - C(\%) - H(\%) - N(\%)$

\*\* m/C = szerves anyag/szerves szén tömegaránya

összes széntartalmára kiszámíthatjuk, három minta esetében szekvenciális kioldást alkalmaztunk (a vízen kívül 0,01 M NaOH oldatot és acetont használtunk.) Az így kapott frakciók elemanalízise, illetve elméleti megfontolások alapján az összes széntartalmú anyagra 1,9-2,0-es konverziós értéket kaptunk (Kiss et al., 2002), ami lényegesen nagyobb, mint a korábban Gray et al. (1986) által feltételezett 1,2-1,4-es vagy a Zappoli et al. (1999) által alkalmazott 1,4-es érték, ellenben jól egyezik a Turpin et al. (2000) által öregedett („aged”) aeroszolra javasolt 1,9-2,3-as tömegarányal. Az 1980-as és 1990-es években alkalmazott kis (1,2-1,4) konverziós értékek oka az volt, hogy azokat többnyire a gázkromatográfhoz kapcsolt tömegspektrométerrel azonosított, többnyire apoláris vagy kissé poláris vegyületek alapján számították. Az alulbecslés következtében tömegmérleg elkészítésekor mindig maradt egy jelentős "nem azonosított hányad" (Zappoli et al., 1999). Az általunk meghatározott szerves anyag/szerves szén tömegarány alkalmazásával a légköri aeroszol tömegmérlege pontosabban megadható, az azonosítatlan hányad aránya számottevően csökken, esetenként szinte elhanyagolhatóvá válik.

- A tömegszázalékos értékeket mólszázalékká konvertálva felírhatjuk a finom légköri aeroszol vizes extraktumából izolált szerves anyag átlagos elemi összetételét. A kinyert szerves anyagra a következő átlagos összetételt kaptam:



Az elemarányokból látható, hogy a hidrogén és szén aránya 1,4, ami arra utal, hogy a komponensek telítetlen rendszereket és/vagy sok funkciós csoportot tartalmaznak. A szén és oxigén közelítőleg 1,8-es aránya pedig azt jelzi, hogy a kinyert szerves anyagban sok oxigéntartalmú funkciós csoport van (átlagosan minden második szénatomhoz kapcsolódik egy oxigénatom!). Az elemi összetételből levont következtetéseket alátámasztották a spektroszkópiai vizsgálatok is, amelyeket a 3.3 fejezetben foglalkozok össze.

A K-pusztán gyűjtött, vidéki („rural”) aeroszolra kapott eredményeket összehasonlítottuk más környezetben gyűjtött minták elemi összetételével is. Nemzetközi együttműködés keretében lehetőségünk nyílt arra, hogy az Alpokban,

3580 m tengerszint feletti magasságban (Jungfraujoch) gyűjtött aeroszolt is megvizsgáljuk. A vizes extraktumból izolált szerves anyag elemi összetétele (52 m/m% szén, 6,7 m/m% hidrogén, 2,5 m/m% nitrogén és 39 m/m% oxigén) szinte azonos volt a vidéki aeroszolban mért összetétellel (Krivácsy et al., 2001). A teljesség kedvéért hozzáteszem, hogy a Jungfraujochról származó mintákat oktadecil-szilika oszlopokon, két lépcsős eljárásban izoláltuk (Krivácsy et al., 2001), a két módszer összehasonlítása viszont a kivont tiszta szerves anyag azonosságára utal (Varga et al., 2001). A vidéki környezetben, illetve a szabad troposzférában gyűjtött aeroszorból izolált szerves anyag elemi összetételének nagyfokú hasonlósága arra utal, hogy a légköri folyamatok (öregedés) hasonló módon alakítják a vízzel oldható szerves aeroszolban található szerves anyag kémiai tulajdonságait, akár az elővegyületek forrásától függetlenül. A források közelében, ahol az elsődleges jelleg dominál eltérő eredményt kaptunk. Például két új-zélandi városban (Auckland és Christchurch) télen gyűjtött aeroszorból izolált szerves anyagra: 58-60 m/m% szén, 6 m/m% hidrogén, 2 m/m% nitrogén, és 32-34 m/m% oxigén (Krivácsy et al., 2007).

Havers et al. (1998a,b) és Zappoli et al. (1999) említést tesznek humuszszerű vegyületekről városi, vidéki háttér, illetve szennyezett vidéki aeroszolban. Ezért az általunk meghatározott elemi összetételt összehasonlítottuk felszíni vizekből kivont humuszanyagok (fulvósavak, illetve huminsavak) elemi összetételével (Pettersson et al., 1994). Az eredményeket a 3.4 táblázatban mutatom be. Látható, hogy az aeroszorból izolált szerves anyag elemi összetétele gyakorlatilag megegyezik a felszíni vizekből kivont humuszanyagokéval. Ez alapján felmerül a gyanú, hogy az általunk kidolgozott szilárd fázisú extrakciós módszerrel a légköri aeroszol vizes extraktumából a humuszszerű vegyületek vonhatók ki. Ennek igazolására azonban további vizsgálatokra van szükség, amelyeket a következő fejezetekben ismertetek.

3.4 táblázat A légköri aeroszorból izolált vízdoldható szerves anyag és felszíni vizekből kivont humuszanyagok elemi összetétele (m/m %)

| Minta eredete          | Szén  | Hidrogén | Nitrogén | Oxigén | Forrás                  |
|------------------------|-------|----------|----------|--------|-------------------------|
| K-pusztta              | 50-53 | 5,5-6,5  | 1,8-5,3  | 36-41  | Kiss et al., 2002       |
| Jungfrau-joch          | 52    | 6,7      | 2,5      | 39     | Krivácsy et al., 2001   |
| Új-Zéland<br>(városok) | 58-60 | 6        | 2        | 32-34  | Krivácsy et al., 2007   |
| Fulvósavak             | 51-55 | 4-6      | 0,6-1,5  | 37-49  | Pettersson et al., 1994 |
| Huminsavak             | 48-57 | 4-7      | 0,9-9    | 33-46  | Pettersson et al., 1994 |

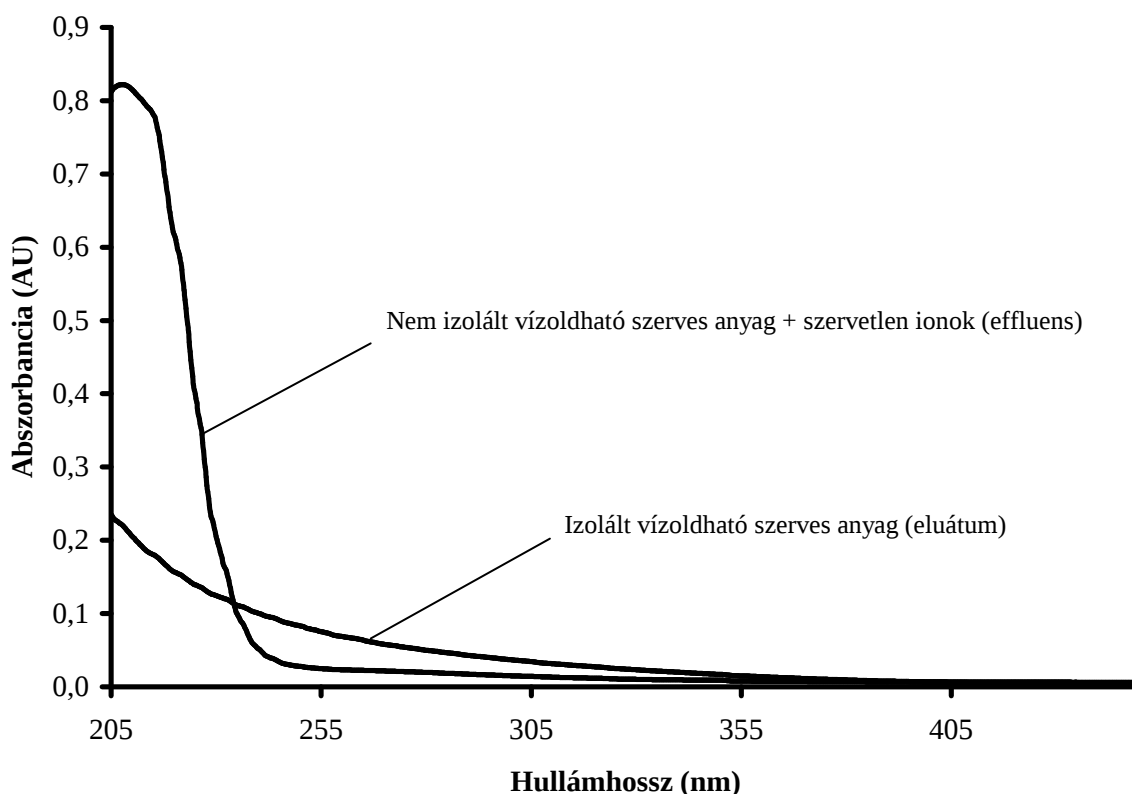
### 3.3 A légköri aeroszorból izolált vízdoldható szerves anyag spektroszkópai jellemzése

Az izolált szerves anyag jellemzése céljából a következő spektroszkópai módszereket alkalmaztuk:

- UV-VIS spektroszkópia
- Fluoreszcens spektroszkópia
- Infravörös spektroszkópia

Az izolált szerves anyag és az effluens UV-VIS spektrumának felvételét számos mintán elvégeztük és tipikusan a 3.4 ábrán látható jellegű spektrumokat kaptunk.

Megállapíthatjuk, hogy a 3.1 fejezetben leírtakkal összhangban az izolált szerves frakcióban koncentráálódtak a polikonjugált rendszereket tartalmazó komponensek, amelyek a teljes analitikai UV tartományban abszorbeálnak, sőt látható tartományban is (az eluátum színe sárgásbarna). Ez az eredmény alátámasztja az izolált anyag elemi összetételéből levont következtetéseinket. Az effluens 245 nm alatt abszorbeál számottevően, ez az aeroszol ammónium nitrát tartalmából származó, az

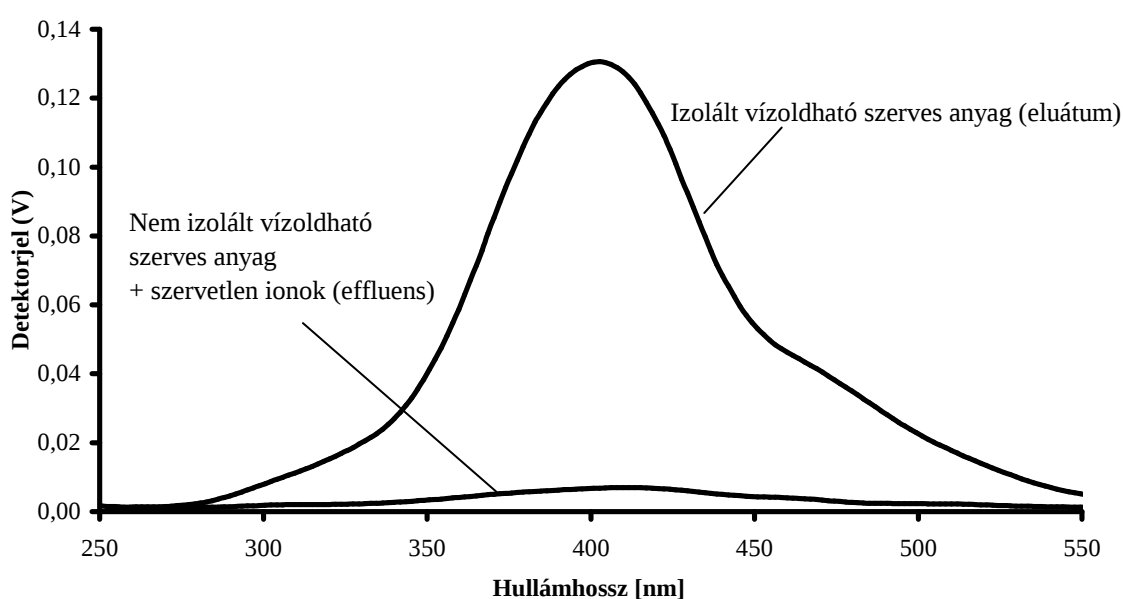


3.4 ábra Légköri finom aeroszol vizes extraktumából folyadék-szilárd extrakcióval nyert két frakció UV spektruma.

effluensben jelenlevő nitrát ion elnyelésének tulajdonítható, bár nem zárható ki szerves vegyületek hozzájárulása sem. Ezen kérdés tisztázása érdekében megvizsgáltunk olyan nyári mintát is (Kp010726), amelyekben az illékony ammónium nitrát nem volt kimutatható. Ezen mintákból nyert effluensnek csak 220 nm alatt volt mérhető elnyelése. Ez azt jelzi, hogy az effluensben található igen hidrofílszerves vegyületek csak olyan funkciós csoportokat tartalmaznak, amelyek 220 nm felett nem abszorbeálnak. Ilyen vegyületek lehetnek a telített mono- és dikarbonsavak, hidroxisavak, polihidroxi vegyületek (pl. cukrok, cukoralkoholok, anhidrocukrok) és bizonyos kéntartalmú komponensek. Tapasztalataink szerint a K-pusztán gyűjtött aeroszolban a mono- és dikarbonsavak aránya a vízoldható szerves frakcióban 5-10% közötti. Tekintettel arra, hogy a Kp010726 jelű minta effluensében a vízoldható szerves széntartalom 23%-a volt jelen, nagy valószínűséggel az említett hidrox- és

kéntartalmú vegyületek alkotják a vízdoldható széntartalom közel 15%-át. Bár értekezésem további részében ezen szerves frakcióval nem foglalkozom, a polihidroxi és kéntartalmú vegyületek jelenlegi és jövőbeni kutatásaink tárgyát képezik.

A fluoreszcens spektrum (3.5 ábra) megerősítette, hogy az izolált vízben oldható szerves frakcióban polikonjugált rendszerű alkotók vannak. Azt azonban, hogy a polikonjugált rendszer aromás vagy alifás eredetű és ezek milyen arányban vannak a vizsgált szerves anyagban, az UV és fluoreszcens spektrumokból nem lehet megállapítani.



3.5 ábra Léggöri finom aeroszol vizes extraktumából folyadék-szilárd extrakcióval nyert két frakció fluoreszcens emissziós spektruma (gerjesztés: 235nm)

Az UV és fluoreszcenciás spektrumok *jellegében* nem volt megfigyelhető évszakos változás, az elnyelés és a fluoreszcencia széntartalomra normált *fajlagos intenzitásában* azonban igen. Ezt a 3.5 táblázatban négy mintán mutatom be, amelyeket 2001. telén, illetve nyarán gyűjtöttünk K-pusztán.

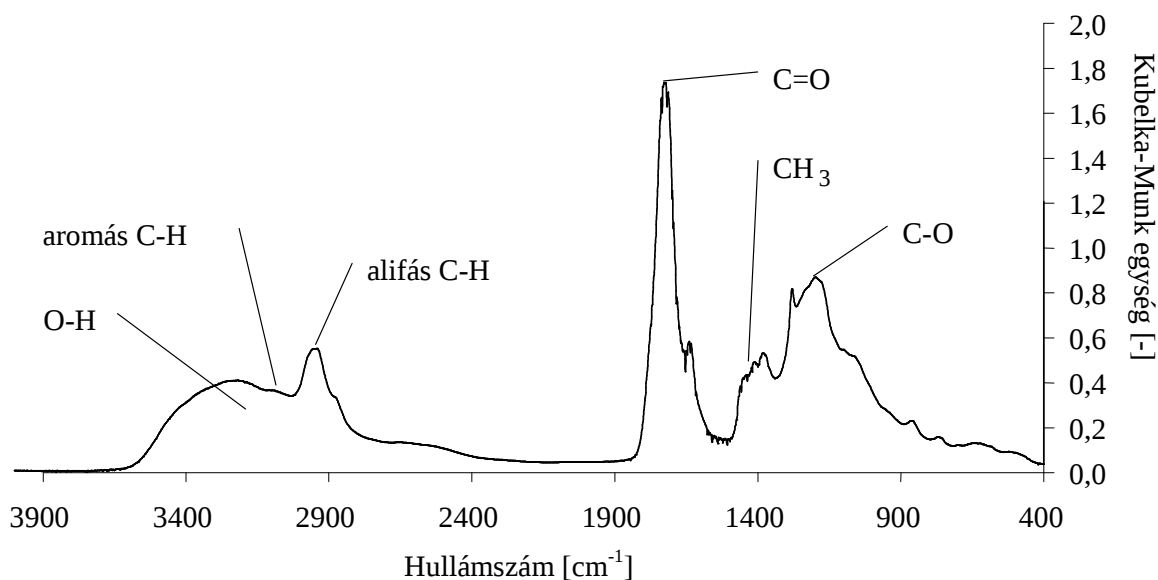
3.5 táblázat A légköri aeroszorból izolált vízzoldható szerves anyag fajlagos UV elnyelése (AU/cm ppm C) és fluoreszcens intenzitása (mV/ppm C)

|          | UV 210 nm | UV 280 nm | UV 350 nm | FL 235/410 nm |
|----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Kp010112 | 30        | 4,1       | 2,8       | 11            |
| Kp010126 | 68        | 6,2       | 2,0       | 8,8           |
| Kp010726 | 11        | 2,3       | 0,64      | 0,93          |
| Kp010816 | 20        | 3,1       | 0,72      | 1,5           |

A téli mintákból izolált szerves anyag fajlagos UV elnyelése 2-4-szerese volt a nyári mintáéknak, míg fajlagos fluoreszcenciája közel egy nagyságrenddel nagyobb. Ezek az eredmények rávilágítanak, hogy a különböző források és légköri reakciók következtében a téli és nyári időszakban gyűjtött mintából kivont vízzoldható szerves anyag kémiai szerkezete az igen hasonló elemi összetétel ellenére is eltér. A jelenség egyik lehetséges magyarázata az, hogy a téli időszakban gyűjtött mintákból izolált szerves anyag a nyárinál több aromás vegyületet tartalmaz. Egy másik lehetséges magyarázat, hogy a nyári mintákban a vegyületek tartalmazzanak olyan funkcióscsoportokat is, amelyek az UV elnyelést és a fluoreszcenciát gyengítik. Az előbbi feltevés összhangban van Duarte et al. (2005) megfigyeléseivel, akik nyáron, illetve ősszel gyűjtöttek aeroszolt Portugáliában, vidéki környezetben és vizsgálták a vizes extraktumból izolált szerves anyag spektrális jellemzőit. Azt tapasztalták, hogy a nyári mintákból kivont szerves anyag fajlagos UV elnyelése kisebb volt. A jelenségre a magyarázatot  $^{13}\text{C}$  NMR vizsgálatok adták, amelyekből kiderült, hogy az őszi mintákban több az aromás vegyület. Az aromás/alifás jelleg változása a szerves anyag felületi feszültségére is számottevő hatással lehet, amint azt a 3.6 és 3.8 fejezetekben tárgyalom.

Az izolált szerves anyag további jellemzése céljából elvégeztettük 11 Kpusztán gyűjtött mintából kivont vízzoldható szerves anyag diffúziós reflexiós FTIR elemzését is. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok igazolták az elemi összetétel ( $\text{C/O} \approx 1,8$ ) alapján tett feltevésünket, amely szerint az izolált anyagban sok

oxigéntartalmú funkciós csoport van. Egy tipikus felvételt mutatok be a 3.6 ábrán, amelyhez hasonló spektrumot kaptunk a vizsgált minták mindegyikére. A 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  közötti sáv OH-csoportok jelenlétére utal és a  $\nu\text{OH}$  sáv az intermolekuláris és intramolekuláris kölcsönhatások következtében széles. Az igen intenzív 1650-1800  $\text{cm}^{-1}$  közötti  $\nu\text{C=O}$  sáv karbonil- és karboxil-csoportok jelenlétét mutatja. A spektrumon az is látható, hogy a kinyert szerves anyag alifás (2800-3000 $\text{cm}^{-1}$ ) és aromás (3000-3100 $\text{cm}^{-1}$ ) molekularészleteket egyaránt tartalmaz.



3.6 ábra Léggöri finom aeroszol vizes extraktumából kinyert szerves anyag FTIR spektruma

Az elemi összetételhez hasonlóan az UV-VIS, fluoreszcens és FTIR spektrumokat is összevetettük fulvósavak és huminsavak irodalmi spektrumaival (Klavins, 1997). Megállapítottuk, hogy a spektrális tulajdonságokban is nagyfokú hasonlóság mutatkozik. Így az elemanalízis és a spektroszkópiai vizsgálatok eredményei alapján elmondhatjuk, hogy a finom aeroszol vizes extraktumából izolált szerves anyag a vizsgált tulajdonságok alapján a humuszanyagokhoz hasonlít (HULIS), olyan

polifunkciós vegyületekből áll, amelyek polikonjugált részeket és többségében oxigéntartalmú funkciós vegyületeket tartalmaznak. Ezek a megállapítások összhangban vannak Saxena és Hildemann (1996) termodinamikai megfontolásaival, akik arra a következtetésre jutottak, hogy a vízdoldható szerves vegyületek többsége polifunkciós vegyület (polialkohol, polikarbonsav, keto-karbonsav stb.). Természetesen egyéb, apoláris molekuláriszettel rendelkező vegyületek is lehetnek az izolált frakcióban, de amint erre a tömegspektrometriás vizsgálatok kapcsán visszatérek, ezen egyedi komponensek aránya valószínűleg elhanyagolható a HULIS mellett.

A 3.4-3.6 ábrákon bemutatott spektrumokat K-pusztán gyűjtött finom aeroszorból izolált szerves anyag vizsgálata során kaptuk, de hasonló spektrális viselkedést tapasztaltunk a Jungfraujochról (Krivácsy et al., 2001), Budapestről, új-zélandi városokból és Mace Headről (ír tengerparti állomás) származó minták esetében is (Krivácsy et al., 2007). Bár a HULIS a különböző jellegű mintákban a vízdoldható szerves széntartalom eltérő hányadát alkotta (Jungfraujoch 54%, Budapest 25%, Auckland és Christchurch 34-51%, Mace Head 19%), eredményeink alapján elmondhatjuk, hogy a humuszszerű vegyületek a légköri aeroszol vízdoldható frakciójának általános alkotói. Ezt a következtetést más szerzők publikációi is alátámasztják (Decesari et al., 2001, Mayol-Bracero et al., 2002, Cavalli et al., 2004).

### **3.4 A vízben oldható szerves vegyületek átlagos molekulatömegének vizsgálata**

A vízdoldható szerves aeroszol alkotók átlagos molekulatömegének meghatározásához az alábbi technikákat alkalmaztuk:

- Ultraszűrés
- Folyadékkromatográfhoz kapcsolt tömegspektrométer (LC-MS)
- Gőznyomás ozmometria (VPO)

A vizsgálatok kezdetekor annyi információ állt rendelkezésünkre, hogy a vízdoldható szerves frakció jelentős hányada humuszszerű anyag. A humuszanyagok

átlagos molekulatömegéről publikált eredmények az alkalmazott módszertől, illetve a vizsgált mintától függően igen tág határok között változnak (kb. 1.000-100.000 g mol<sup>-1</sup>), de közös jellemzőjük, hogy 1000 g mol<sup>-1</sup>-nél nagyobb értékek. Feltételezve, hogy az aeroszolban található HULIS is hasonló molekulatömegű, azt terveztük, hogy ultraszűréssel elválasztjuk a szerves ionoktól (és a kis molekulatömegű egyéb szerves vegyületektől). A vizsgálatokat két K-pusztán gyűjtött minta vizes extraktumával végeztük, amelyek TOC tartalmát megmértük, UV és fluoreszcens spektrumát felvettük. Ezeket az elemzéseket az ultraszűrés után is elvégeztük és azt tapasztaltuk, hogy az 500 g mol<sup>-1</sup> névleges vágási értékű membránon a vízoldható szerves anyag szinte teljes mennyisége átjutott (3.6 táblázat).

3.6 táblázat: Az 500 g mol<sup>-1</sup> vágási értékű ultraszűrőn áthaladt szerves szén, UV aktív és fluoreszkáló anyag százalékban kifejezett aránya az eredeti vizes extraktumhoz képest.

| Minta neve | TOC | UV 280 nm | FL 235/410 nm |
|------------|-----|-----------|---------------|
| Kp000321   | 95  | 95        | 96            |
| Kp000419   | 102 | 93        | 93            |

Amint látható a két extraktum esetében a szén legalább 95 %-a a szűrletben illetve a mosófolyadékban volt megtalálható, azaz a szerves anyag legfeljebb 5%-a nem ment át az 500 g mol<sup>-1</sup> vágási értékű ultraszűrőn. Ez a legfeljebb 5%-nyi hányad sem feltétlenül a nagy molekulamérete miatt maradt a szűrőn, hiszen a komponensek adszorpciója a membránon nem zárható ki. Fontos megjegyezni, hogy az ultraszűrés hatásfoka a molekula alakjától is függ, ezért azt nem lehet egyértelműen kijelenteni, hogy az összes vízben oldható szerves vegyület molekulatömege 500 g mol<sup>-1</sup> alatti, de feltételezhető, hogy ez a vízben oldható komponensek túlnyomó részére igaz. Az eredmény arra utal, hogy mikroorganizmusokból, illetve egyéb élő szervezetek maradványaiból származó biopolimerek nem járulnak hozzá számottevő mértékben a finom aeroszol vízben oldható szerves anyagaihoz, noha a durva mérettartomány részecskéiben és csapadékban jelentős koncentrációban lehetnek jelen (Likens et al., 1983, Matthias-Maser et al., 2000).

Az ultraszűrést a Jungfraujochon gyűjtött aeroszolmintákon is elvégeztük, amely a k-pusztai mintákhoz hasonló eredményre vezetett, a szerves szén gyakorlatilag teljes mennyisége átjutott a membránon (Krivácsy et al. 2001).

Az ultraszűrés eredményeiből egyértelműen kiderült, hogy a légköri HULIS lényegesen kisebb molekulatömegű, mint a felszíni vizekből és talajból kivont humuszanyagok. Ezért a vizsgálatokat LC-MS technikával folytattuk.

Az LC-MS technika előnye az ultraszűréssel szemben, hogy nem csak egy felső határértékről nyújt felvilágosítást, hanem a molekulatömeg eloszlásról is információt kapunk. Van azonban számos kérdés, amelyet a módszer alkalmazásakor át kell gondolni, mert számottevően befolyásolhatják az eredményt:

- az ionizáció fajtája
- az ionizáció és a detektálás határfoka
- fragmentáció, illetve addukt ionok képződése
- töltésszám

A mai LC-MS műszereken a vizsgálni kívánt vegyületek polaritásától és molekulatömegétől függően, alavetően 3 ionizációs mód közül választhatunk: electrospray ionizáció (ESI), légköri nyomású kémiai ionizáció (APCI) és légköri nyomású fotoionizáció (APPI). Az elemanalízis és a spektrális vizsgálatok alapján tudtuk, hogy a vízoldható szerves komponensek többsége poláris vagy ionos funkciók csoporttal rendelkezik. Ilyen jellegű vegyületek elemzésére az electrospray ionizáció a legmegfelelőbb. Az aeroszol vizes extraktumában jelenlevő szerves ionok azonban zavarják a szerves ionok vizsgálatát, mivel jelentősen rontják azok ionizációjának határfokát (Kearle and Ho, 1997) illetve addukt ionokat képeznek az oldószer és a minta molekuláival (Leenheer et al., 2001; Plancque et al., 2001.). Ezért az LC-MS elemzéseket az izolált szerves anyagon (HULIS) végeztük el. A vizsgálatok során nagymértékben támaszkodtunk a humuszanyagok tömegspektrometriás elemzésével foglalkozó szakirodalomra.

Amennyiben a tömegspektrumból átlagos molekulatömeget akarunk számolni, azonos ionizációs és detektálási határfokot kell feltételeznünk. Ennek kicsi a valószínűsége és így a meghatározott átlagos molekulatömeg a ténylegesnél kisebb is, nagyobb is lehet. A természetes izotópok jelenlétének következménye, hogy a nagyobb molekulatömegű vegyületek detektálhatósága romlik, de bizonyítható, hogy a 100-800

g mol<sup>-1</sup> tartományban ez a jelenség 5%-nál kisebb hibát okoz (Kiss et al., 2003). Biztató továbbá az a tény, hogy a fulvósav referencia anyagra ultraszűréssel, gőznyomás ozmometriával és Röntgen szórással meghatározott átlagos molekulatömegek az electrospray ionizációs tömegspektrometriával kapott értékekkel 0,8 - 1,4-es szorzón belül egyeztek (Leenheer et al., 2001), ami ilyen komplex rendszer esetén jó eredménynek mondható.

Az átlagos molekulatömeg meghatározásának feltétele, hogy a tömegspektrométerben a fragmentáció és az addukt képződés mértéke elhanyagolható legyen. A fragmentáció az átlagos molekulatömeg alulbecsléséhez, míg az addukt képződés a felülbecsléséhez vezet. Mindkét tényezőt vizsgáltuk (különböző kúpfeszültséget alkalmaztunk, változtattuk a mozgófázis összetételét) és arra a következtetésre jutottunk, hogy a fragmentáció és az addukt képződés csak kismértékben befolyásolja az átlagos molekulatömeg meghatározását, víz és CO<sub>2</sub> veszteség miatt lefelé torzítva az eredményt (Kiss et al., 2003).

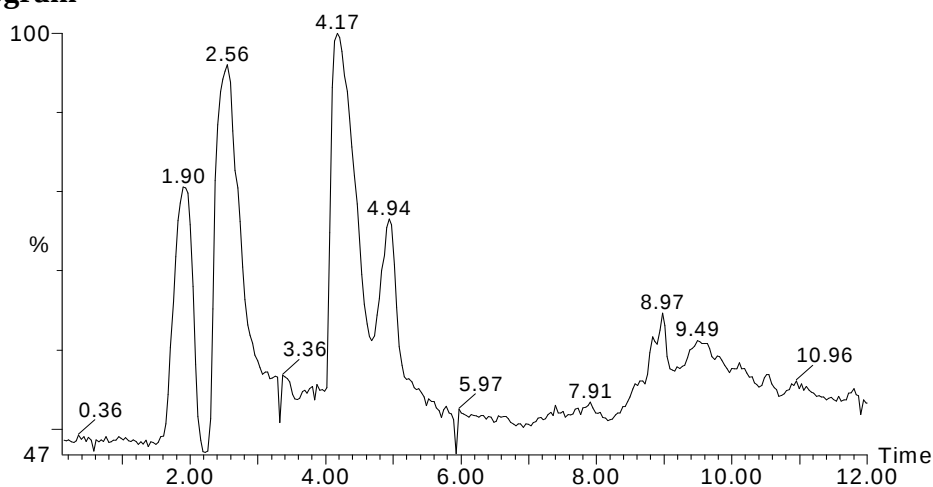
A tömegspektrométerben képződött ionok töltésszáma jelentős mértékben befolyásolja a végeredményt. Többszörös töltésű ionok jelenléte erősen lefelé torzíthatja a számított molekulatömeget, amennyiben egyszeres töltésűnek feltételezzük az ionokat. A fulvósavak és huminsavak tömegspektrometriás szakirodalma valamint tesztvegyületekkel végzett vizsgálatok alapján elmondhatjuk, hogy a többszörös töltésű ionok viszonylag ritkák az  $m/z < 300-350$  iontömeg tartományban (Leenheer et al., 2001, Pfeifer et al., 2001, Plancque et al., 2001., Kiss et al., 2003).

Vizsgálatainkat és a szakirodalomból nyerhető információt összefoglalva elmondhatjuk, hogy a felsorolt nemkívánatos jelenségek némi bizonytalanságot okoznak az átlagos molekulatömeg meghatározásában. A mérési körülményeket igyekeztünk úgy beállítani, hogy ezek hatását csökkentsük, de valószínűsíthető, hogy az LC-MS technikával kapott átlagos molekulatömegek kismértékben alulbecsült értékek. Mivel azonban a légköri aeroszol humuszszerű anyagaihoz nincs ismert molekulatömegű referencia anyag, így a molekulatömeg becslés hibáját nem tudjuk számszerűsíteni. A bizonytalanság csökkentésének egyetlen módja, több, független molekulatömeg meghatározási módszer alkalmazása a humuszszerű anyagokon. Mindemellett hangsúlyozom, hogy elsődleges célom az volt, hogy *nagyságrendi*

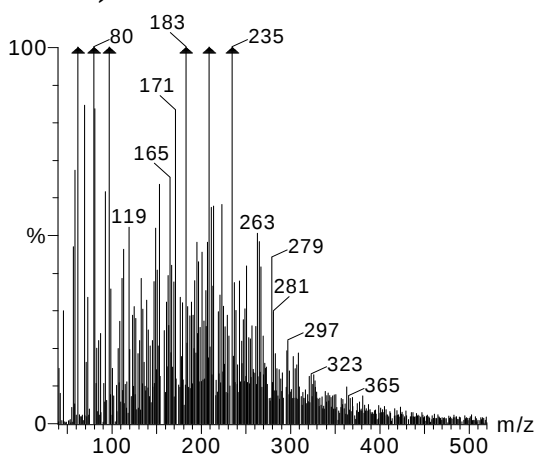
információt szerezzek az átlagos molekulatömegre vonatkozóan, ezt a célt pedig az imént ismertetett bizonytalanságok mellett is el lehetett érni.

Az izolált szerves anyagban a HULIS átlagos molekulatömegét 15 mintán vizsgáltuk, amelyeket 1999-ben és 2000-ben gyűjtöttünk K-pusztán. A 3.8 ábrán egy tipikus negatív összión kromatogramot mutatok be. A kísérleti körülményeket és a kromatográfiás viselkedésből levonható következtetéseket az eredményekből készült publikációban (Kiss et al. 2003) részletesen ismertettük, értekezésemben csak a legfontosabb következtetéseket foglalom össze. A kromatogramon 3 nagyobb csúcs eluálódik kis retenciós idővel, ezek tömegspektruma igen hasonló (3.8b-d ábra), komplex, egyedi komponensek azonosítására nem alkalmas. Ezen csúcsok retenciós viselkedése, UV és tömegspektruma hasonlít az ugyanezzel a műszerrel fulvósav referenciaanyagról felvett kromatogramhoz, illetve UV és tömegspektrumhoz (Kiss et al., 2001, 2003). Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a tömegspektrumok is alátámasztják azon korábbi következtetésünket, miszerint az izolált szerves anyag zömében humuszszerű vegyületekből áll. A 3.8 ábrán 4,94 percnél eluálódó csúcs tömegspektruma azonban teljesen eltérő volt, szinte kizárólag csak  $m/z=96$  és  $m/z=294$  ionokat tartalmazott (3.8e ábra). A tömegspektrométer kis felbontása nem tette lehetővé, hogy ezen komponens elemi összetételét meghatározzuk, az elvégzett MS/MS vizsgálatokkal azonban igazoltuk, hogy a 96-os ion a 294-es ion fragmentuma. A legújabb kamrakísérletek és szerkezetkutatói eredmények alapján kiderült, hogy az általunk 2003-ban K-pusztán kimutatott vegyület a biogén eredetű  $\alpha$ -pinén szulfátészter származéka, amely vegyületcsoport az utóbbi évben a szerves aeroszol kutatás középpontjába került (Gao et al., 2006, Reemtsma et al., 2006, Iinuma et al., 2007a,b, Surratt et al. 2007). Tekintettel a teljesen eltérő tömegspektrumra és az egyedi vegyület jellegre, ezt a komponenset nem sorolom a HULIS közé, ezért az átlagos molekulatömeg számításánál sem vettem figyelembe. Megjegyzem, hogy Gao et al. (2006) ezt a vegyületet is a HULIS közé sorolja annak ellenére, hogy sem az UV, sem a fluoreszcenciás spektrális viselkedését nem vizsgálták, a tömegspektruma pedig egyértelműen eltér a humuszanyagok tömegspektrumától. Szintén nem vettem figyelembe az átlagos molekulatömeg számításnál a 8 és 12 perc között eluálódó, kis intenzitású jelet produkáló vegyületeket. Ezek kevésbé hidrofíl vegyületek, amelyek

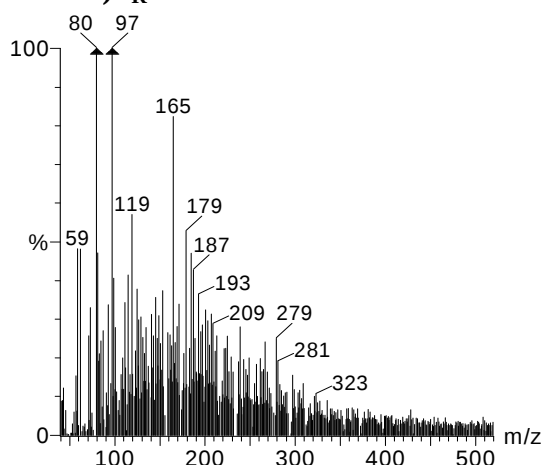
**A.) Össz negatív ion kromatogram**



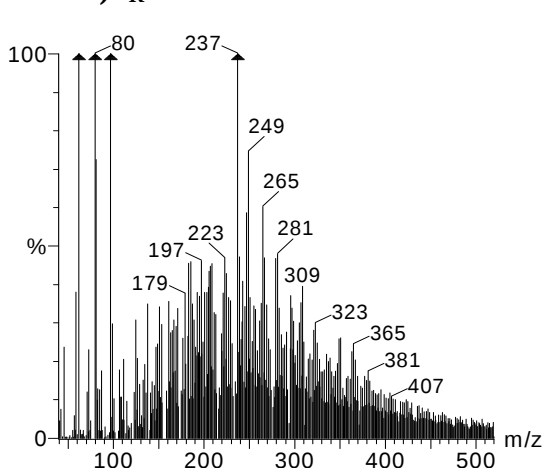
**B.)  $t_R = 1.9$  min**



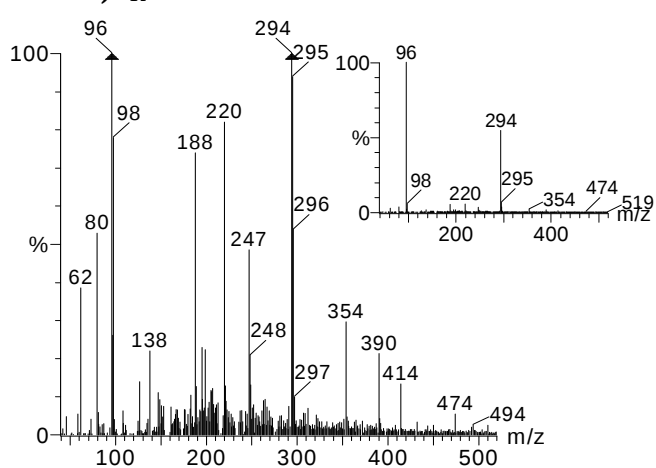
**C.)  $t_R = 2.6$  min**



**D.)  $t_R = 4.2$  min**



**E.)  $t_R = 4.9$  min**



3.8 ábra: A: A Kp000310 minta SPE-vel izolált szerves frakciójának össz negatív ion kromatogramja. B, C, D, E: Háttérkorrigált negatív ion spektrumok az 1,9; 2,6; 4,2 és 4,9 perces retenciós időnél jelentkező csúcsokból. A spektrumok azonos skálán szerepelnek, kivéve az E ábra beszűrését, amelyet a legintenzívebb csúcsra normáltam.

közül néhányat sikerült azonosítani is, ilyen pl. a nitrofenol és annak metil és etil (vagy dimetil) homológja. Ezen vegyületeket kimutattuk a Pó-síkságon gyűjtött ködben (Kiss et al., 2001) és a Jungfraujochon gyűjtött aeroszolban is (Krivácsy et al., 2001), azonban koncentrációjuk a széntartalom szempontjából elhanyagolható volt (a vízzoldható szerves széntartalom 0.2-1%-át alkották.)

Ezen megfontolások alapján az átlagos molekulatömeget az első három csúcsra (1,90 min, 2,56 min és 4,17 min) határoztam meg 15 k-pusztai mintában. A részletes eredmények a témakörben publikált közleményünkben olvashatók (Kiss et al., 2003). A vizsgálatok összegzéseként megállapítottuk, hogy a K-pusztán gyűjtött légköri aeroszorból izolált vízben oldható szerves anyag átlagos molekulatömege 200 és 300 g mol<sup>-1</sup> között változik és évszakos trend nem figyelhető meg. Számos esetben a spektrumot 1000 m/z-ig rögzítettük, ilyenkor 500 m/z felett is detektáltunk ionokat (kb. 800 m/z-ig) de ezek intenzitása folyamatosan csökkent, így az átlagos molekulatömeget nem befolyásolták számottevően. Hasonló eredményekre jutott Feng és Möller (2004) felhővíz szerves komponenseinek vizsgálata során (m/z=100-700 tartományban találtak ionokat ESI-MS-sel) és Samburova et al. (2005), akik városi aeroszolban tanulmányozták a vízzoldható szerves vegyületeket lézer deszorpciós ionizációs tömegspektrometriával (LDI/MS) és m/z<700 ionokat detektáltak. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy viszonylag kis molekulatömegű vegyületek komplex keverékéről van szó és nem beszélhetünk polimerekről, még oligomerekről is csak jóindulattal. Ezt azért hangsúlyozom, mert az a tendencia figyelhető meg a szakirodalomban, hogy a kamrakísérletekben antropogén és biogén eredetű modellvegyületekből előállított, másodlagos szerves aeroszolt (secondary organic aerosol, SOA) képező oligomereket/polimereket szívesen sorolják a HULIS közé. A HULIS témakörben kutatócsoportunk által 2006-ban Budapesten rendezett nemzetközi workshop ([www.uni-pannon.hu/hulis](http://www.uni-pannon.hu/hulis)) egyik konklúziója éppen az volt, hogy különbséget kell tenni a kamrakísérletekben keletkező SOA és a légköri aeroszorból izolált HULIS között.

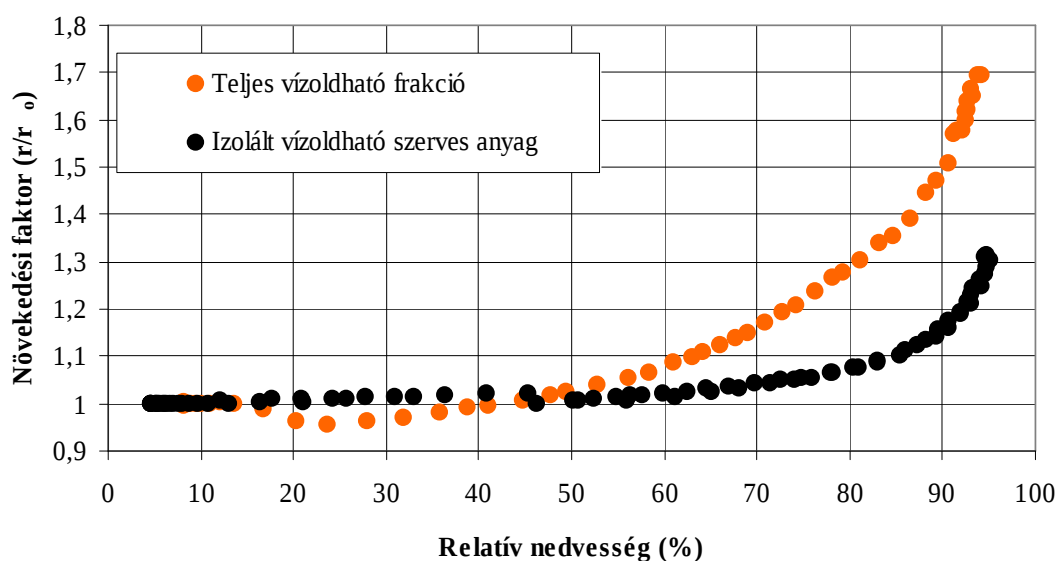
A tömegspektrometriás becslés korábban tárgyalt bizonytalanságai miatt más módszerrel is vizsgálni kívántuk az átlagos molekulatömeget. Ezért a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémia Tanszékén gőznyomás ozmometriával

tanulmányozták a K-pusztán gyűjtött aeroszorból izolált vízdoldható szerves anyagot. Ezen vizsgálatok anyagigénye viszonylag nagy volt, ezért összevontuk a mintákat és havi átlagokat vizsgáltunk. Az ozmometriás mérések eredménye szerint a szám szerinti átlagos molekulatömeg 215 és 345 Da között változott az egyes hónapokban (Kiss et al., 2003). Ezek az értékek jól egyeznek a tömegspektrumok alapján számított molekulatömegekkel, az eltérés 15%-nál kisebb. Rice és Weil (1994), valamint Leenheer és munkatársai (2001) a tömegspektrometriás és gőznyomás ozmometriás eredmények hasonló viszonyát találták fulvósavak vizsgálata során. A gőznyomás ozmometria által szolgáltatott magasabb értékek Rice és Weil (1994) magyarázata szerint a fulvósavak vizes oldatban történő aggregációjára vezethetők vissza, ami feltehetően nem áll fenn a tömegspektrometriás vizsgálat körülményei között.

*A 3.2-3.4 fejezetekben az aeroszorból izolált szervesanyag alapvető kémiai jellemzőit ismertettem. Ezekkel a vizsgálatokkal a vízdoldható frakció mintegy 60%-ról kaptunk információt, ami jelentős előrelépés volt a korábban rendelkezésre álló ismeretekhez képest, amik a vízdoldható frakció 10-20%-át fedték le. A kémiai jellemzésen kívül elvégeztünk olyan vizsgálatokat is, amelyekben az éghajlati szempontból lényeges tulajdonságokat közvetlenül mértük. A 3.5 és 3.6 fejezetekben ezen eredményeket ismertetem.*

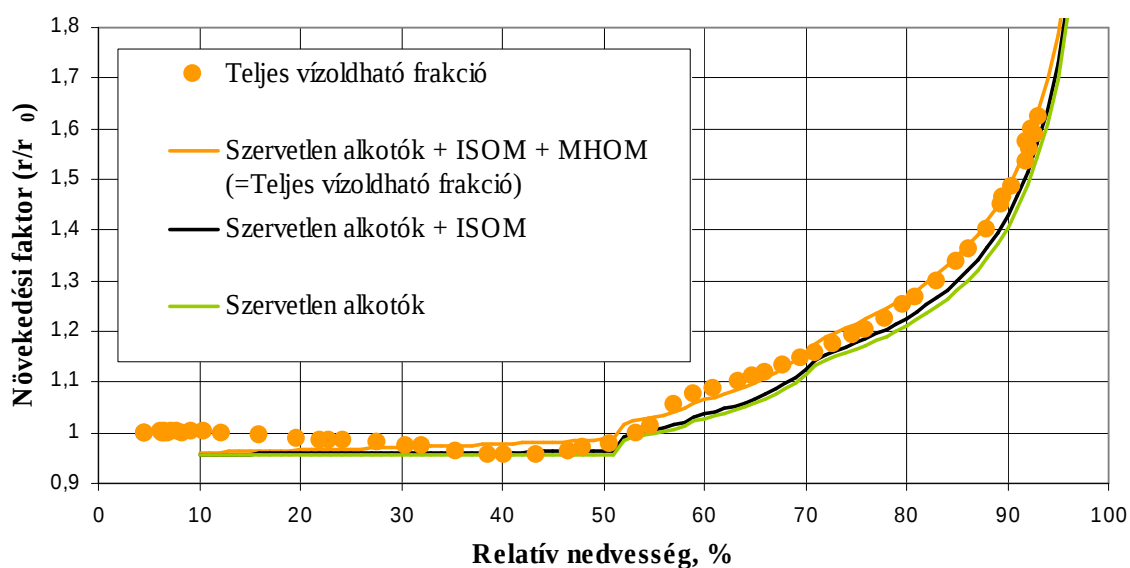
### **3.5 A légköri finom aeroszorból izolált, vízben oldható szerves vegyületek higroszkopicitásának vizsgálata**

A svájci Paul Scherrer Institute-tal együttműködésben lehetőség nyílt két téli (Kp010112 és Kp010126) és két nyári (Kp010726 és Kp010816) mintából izolált szerves anyag higroszkopicitásának vizsgálatára. A vízdoldható szerves anyag izolálását és az aeroszol alapvető kémiai jellemzését (szervetlen ionok, TC, WSOC és az izolált frakció széntartalmának meghatározása) Veszprémben végeztük, a higroszkopicitás vizsgálata és az eredmények kiértékelése pedig Svájcban történt. Az izolált szerves anyagon kívül vizsgáltuk a teljes vízdoldható frakció higroszkópos növekedését is, aminek révén a nem izolált szerves hányadról is információhoz jutottunk. A 3.9 ábrán a Kp010816 jelű minta esetében az izolált vízdoldható szerves frakcióra illetve az összes vízdoldható anyagra kapott mérési eredményeket mutatom be.



3.9 ábra A Kp010816 mintából izolált vízdoldható szerves anyag és az összes vízdoldható anyag higroszkópos növekedése

Az ábrán megfigyelhető, hogy az izolált szerves anyag számottevően kevesebb vizet vesz fel, mint a teljes vízdoldható frakcióból generált aeroszol részecskék; míg 90%-os relatív nedvességnél az előbbi növekedési faktora ( $r/r_0$ ) 1,15, addig az utóbbié 1,5. A különbséget az aeroszolt alkotó vegyületek két jól elkülöníthető csoportja okozhatja: a szervesetlen sók illetve a nem izolált vízdoldható szerves hányad. Ez utóbbiról a 3.1 fejezetben írtam, hogy erősen hidrofil vegyületek alkotják, tehát nem lenne meglepő, ha a teljes vízdoldható frakció higroszkópos növekedése részben ezen alkotóknak lenne tulajdonítható. Tekintettel arra, hogy ezen szerves frakció kémiai jellegéről pontosabb információnk nincs, higroszkópos növekedését dikarbonsavakra, illetve hidroxidikarbonsavakra publikált növekedési faktorról írtuk le. A kémiai elemzés eredményeként ismert szervesetlen ion összetételből egy termodinamikai modell (Aerosol Ionorganic Model, AIM, Clegg et al. 1998) segítségével számítottuk a szervesetlen hányad növekedési faktorát. Egy, a Zdanovszkij-Stokes-Robinson összefüggéssel ekvivalens additív modellel, amelyet gyakran alkalmaznak keverékek higroszkopicitásának becslésére, kiszámítottuk a három frakcióból a teljes vízdoldható hányad növekedési faktorát és ezt összehasonlítottuk a mért értékekkel (3.10 ábra).



3.10 ábra A három vízoldható frakció (ISOM=izolált vízoldható szerves anyag, MHOM=nem izolált hidrophil szerves anyag) együttes hatásának modellezése és összehasonlítása a mérési eredményekkel a Kp010112 minta esetében

A modell és a peremfeltételek részletes leírása az eredményekből készült publikációnkban (Gysel et al., 2004) olvasható, jelen értekezésben a következtetések közül emelem ki a legfontosabbakat.

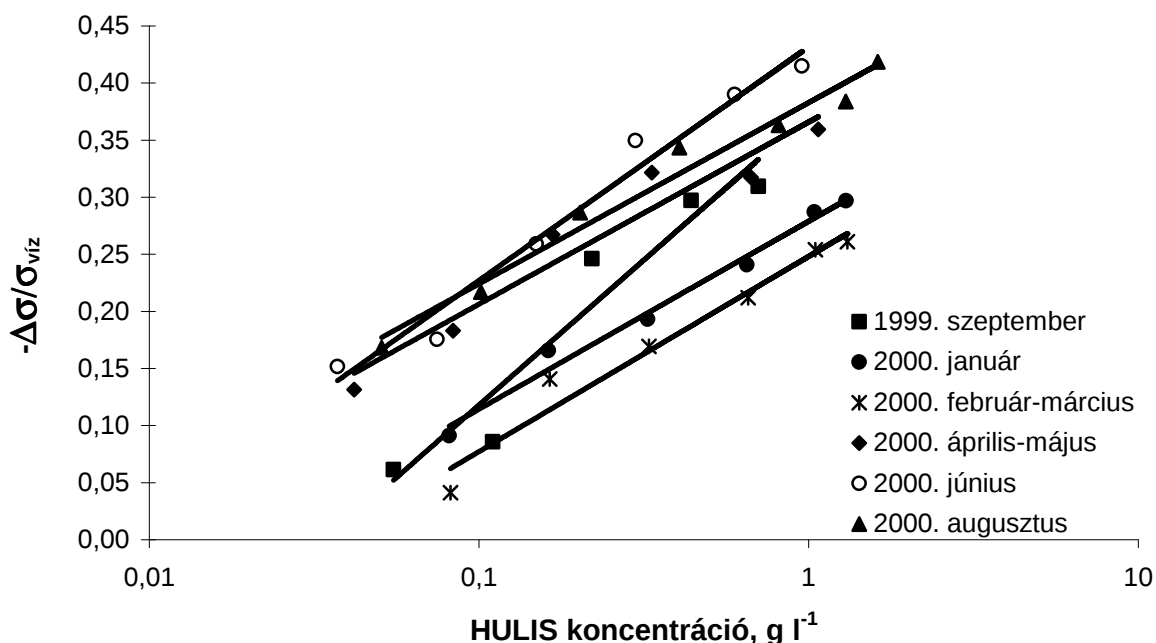
Az additív modellel számított görbe elfogadhatóan leírja a teljes vízoldható frakcióra mért értékeket kivéve az RH=25%-50% között bekövetkező méretcsökkenést, ami az aeroszolrészecskében bekövetkező strukturális változásnak tulajdonítható. A két-két minta elemzése kapcsán évszakos tendenciára vonatkozó megalapozott kijelentést nem lehet tenni, de annyi megállapíthatunk, hogy az izolált szerves anyag esetében a két nyári mintában a növekedési faktor néhány százalékkal nagyobb volt, mint a téli mintákban. Ugyanakkor az is világossá vált, hogy a négy vizsgált mintában – a 3.10 ábrán láthatóhoz hasonlóan – a szervetlen ionoknak tulajdonítható a vízfelvétel jelentős része (59-80%-a), az izolált szerves anyagnak mindössze 6-9%-a és a nem izolált, erősen hidrophil szerves frakciónak 14-32%. Ezek az eredmények azt jelzik, hogy a nem izolált, erősen hidrophil frakció kémiai jellemzése a következő évek egyik fontos feladata.

A higroszkopicitás vizsgálatával 5-95% relatív nedvességtartalom mellett jellemeztük az aeroszol szerves alkotóit. A felhőképződés szempontjából azonban fontos a túltelítettség tartományában is vizsgálni a szerves komponensek hatását

ugyanis felületaktív tulajdonságaik révén és az oldott komponensek koncentrációjának megváltoztatásával befolyásolhatják a kritikus túltelítettséget, amint azt az 1.3 fejezetben tárgyaltam. Ezért a szerves komponensek tanulmányozását a felületi feszültség vizsgálatával folytattam.

### **3.6 A légköri finom aeroszorból izolált, vízben oldható szerves vegyületek felületi feszültségének vizsgálata**

Egy felhőcsepp képződése és növekedése során az oldat koncentrációja nagyságrendeket változik, ezért a felületi feszültség vizsgálatát viszonylag széles koncentráció tartományban végeztük. Ehhez azonban jelentős mennyiségű szerves anyagra volt szükség, ezért számos mintát össze kellett vonnunk. A 3.11 ábrán az izolált szerves anyag felületi feszültség csökkentő hatásának koncentrációfüggését mutatom be. Az ábráról leolvasható, hogy  $1 \text{ g l}^{-1}$ -es koncentráció esetén az izolált szerves anyag 25-45%-kal csökkenti az oldat felületi feszültségét a tiszta vízhez képest. Ez azért figyelemreméltó, mert a vízzeloldható szerves alkotók modellezésére gyakran használt karbonsavak közül egyiknek sincs ilyen jelentős hatása (Shulman et al, 1996, Varga et al., 2007). Jobb egyezést találtunk, amikor az eredményeket a Pó-síkságon gyűjtött ködminták felületi feszültségével hasonlítottuk össze, noha a minták kémiai összetétele nyilvánvalóan nem azonos. Facchini et al. (2000) a felületi feszültség 15-20%-os csökkenését tapasztalta olyan ködmintákban, amelyeknek TOC tartalma  $100 \text{ mg l}^{-1}$  volt. Mivel az izolált HULIS-ban a széntartalom 52% volt (3.2 fejezet), a  $100 \text{ mg C l}^{-1}$  kb.  $0,2 \text{ g l}^{-1}$  HULIS koncentrációnak felel meg, ahol 13%-28%-os felületi feszültség csökkenést mértünk. A viszonylag jó egyezés annak tulajdonítható, hogy mind az aeroszol, mind a ködmintákban számottevő mennyiségben voltak jelen humuszszerű vegyületek (Kiss et al., 2001, 2003). Meg kell jegyezni azonban, hogy míg a ködminták szerves ionokat is tartalmaztak, addig a mi eredményeink tiszta szerves anyagra vonatkoztak. Ez azért lényeges különbség, mert a szerves ionok jelenléte jelentős mértékben befolyásolja a felületi feszültséget, amint azt a későbbiekben tárgyalom.

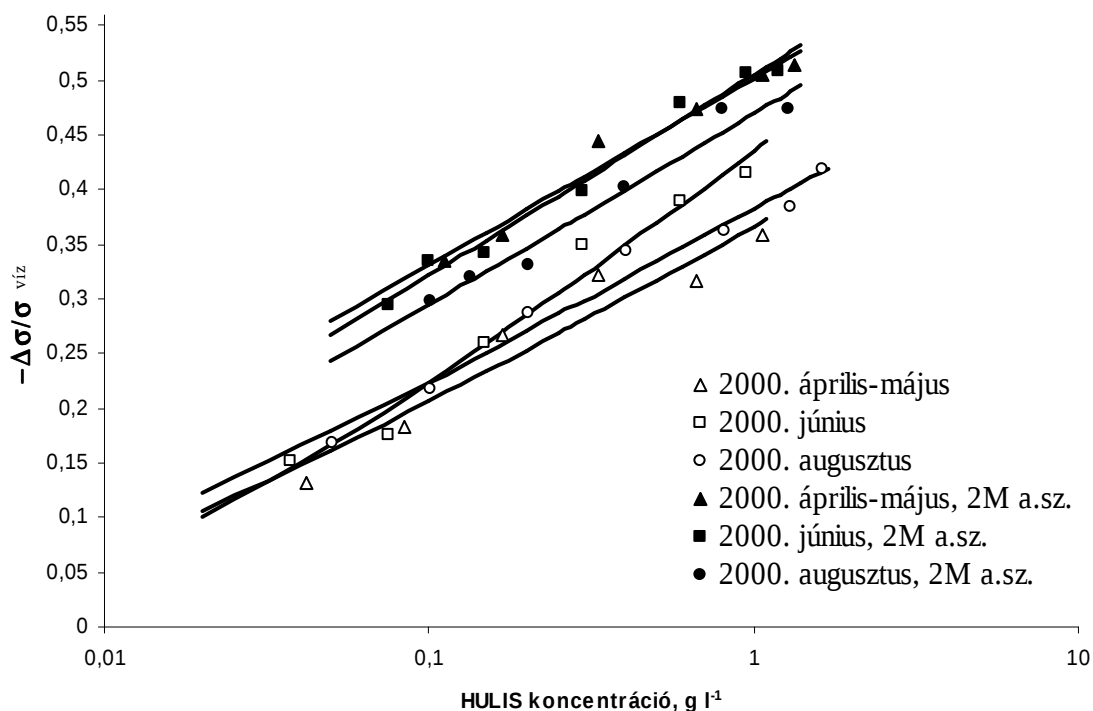


3.11 ábra A K-pusztán gyűjtött finom aeroszorból izolált vízdoldható szerves anyag felületi feszültség csökkentő hatása a koncentráció függvényében

A 3.11-es ábrán évszakos tendencia is megfigyelhető a felületi feszültség csökkenésében, a nyári minták esetében erősebb, a téliek esetében gyengébb hatást tapasztaltunk. Tekintettel arra, hogy az elemi összetételben évszakos tendencia nem volt megfigyelhető (3.2 fejezet), feltételezhetjük, hogy a szerves anyag szerkezete tér el a különböző évszakokban, amint azt a fajlagos UV abszorbancia változása kapcsán a 3.3. fejezetben részleteztem.

A légköri aeroszolban szerves és szervetlen alkotók egyaránt megtalálhatók, ezért a felületi feszültség méréseket olyan oldatokban is elvégeztük, amelyek az izolált szerves anyagon kívül ammónium szulfátot is tartalmaztak. A szakirodalomban ilyen jellegű eredményeket dikarbonsavakra Shulman et al. (1996) publikáltak, akik 2M ammónium-szulfát oldatban tanulmányozták a felületi feszültség változását. Az összehasonlíthatóság érdekében mi is ezt a szervetlen só koncentrációt alkalmaztuk. Megjegyzem, kontinentális finom aeroszolban az ammónium-szulfát a domináns szervetlen alkotó, így a só választása teljesen releváns volt. Az ammónium-szulfát 2M-

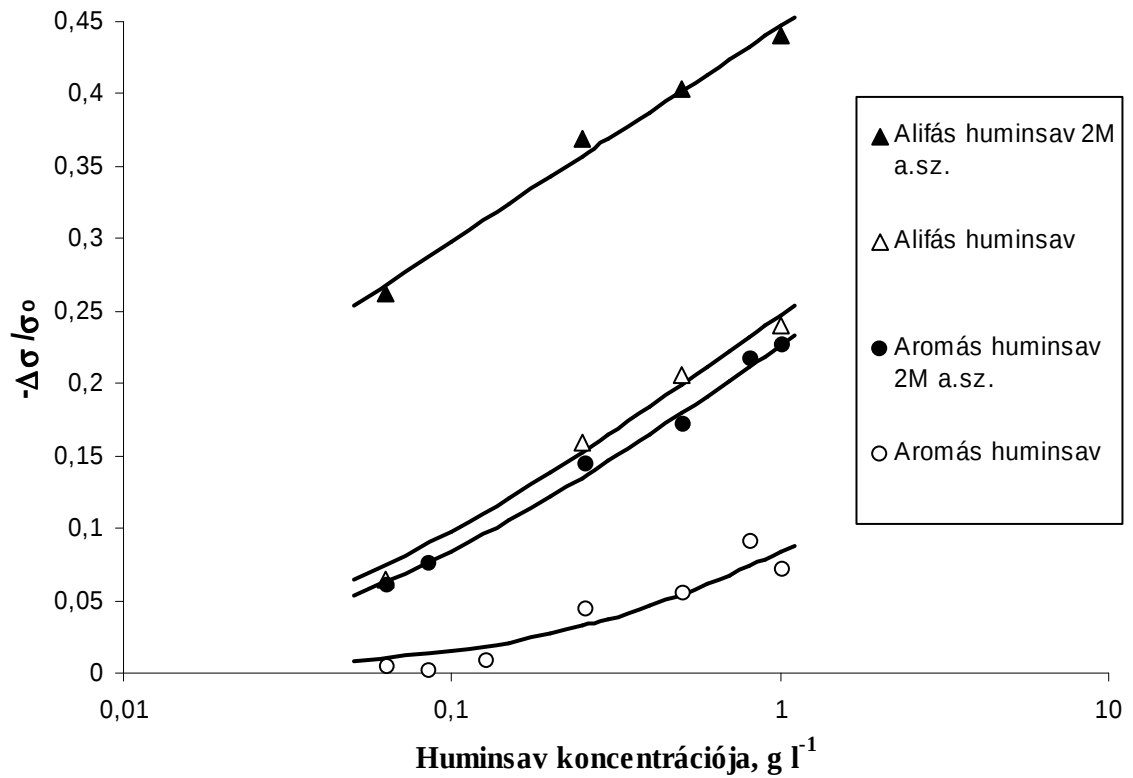
os koncentrációja első látásra soknak tűnhet. Figyelembe kell venni azonban, hogy a felhőcsepp-képződés kezdeti fázisában igen tömény oldat alakul ki. Amikor pl. egy ammónium-szulfát részecske elfolyósodik, telített oldat (kb. 3,7M!) keletkezik és amikor a csepp sugara ( $r$ ) kétszerese a kiinduló száraz részecskéének ( $r_0$ ), még mindig kb. 1,7 M-os az oldat. Igaz,  $r/r_0=3$ -nál már csak 0,5 M-os,  $r/r_0=4$ -nél pedig csak 0,2 M-os az oldat. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy ha a koncentráció szempontjából nem is volt tökéletes Shulman et al. (2006) választása, felhőképződés szempontjából nem tekinthető irrelevánsnak. A 3.12 ábrán látható, hogy ammónium-szulfát jelenlétében az izolált szerves anyag felületi feszültség csökkentő hatása tovább erősödött. A jelenség részletes vizsgálata az eredményekből publikált közleményben (Kiss et al., 2005) olvasható, jelen dolgozatban az esetleges légköri következményekre koncentrálok. A tiszta HULIS-hoz hasonlóan a 2M-os ammónium-szulfát oldatban is lényegesen nagyobb mértékű ( $1 \text{ g l}^{-1}$  esetén 35%-40%-os) felületi feszültség csökkenést tapasztaltunk, mint Shulman et al. (2006) dikarbonsavak (közel 0%), illetve cisz-pinonsav (24%) esetében. Másrésztől azonban Li et al. (1998) megállapította, hogy 1M-os nátrium-klorid oldat a  $10^{-4}$  M-os ( $0,03 \text{ g l}^{-1}$ -es!) nátrium-dodecilszulfát oldat felületi feszültségét  $40 \text{ mJ m}^{-2}$ -re csökkentette, ami a tiszta vízhez képest 44%-os csökkenés! Ezek az eredmények jól mutatják a modellvegyület megválasztásának jelentőségét. Ha a légköri aeroszol szerves alkotóit dikarbonsavakkal vagy cisz-pinonsavval modellezzük, akkor a ténylegesnél kisebb, ha nátrium-dodecilszulfátot alkalmazunk, akkor pedig nagyobb felületi feszültség csökkentő hatást fogunk tapasztalni. Így természetesen az aeroszol részecskék aktiválódására vonatkozó számításaink is hibásak lesznek. A 2000-es évektől kezdődően egyre több közleményben fulvósavakkal és huminsavakkal (leggyakrabban a Suwannee folyóból származó fulvósavval, SRFA) igyekeznek modellezni a légköri HULIS-t, mivel az említett humuszanyagok nagyobb mennyiségben, referencia anyagként beszerezhetők, így a különböző csoportok által végzett kísérletek jobban összehasonlíthatók (Mircea et al., 2002, Dinar et al., 2006).



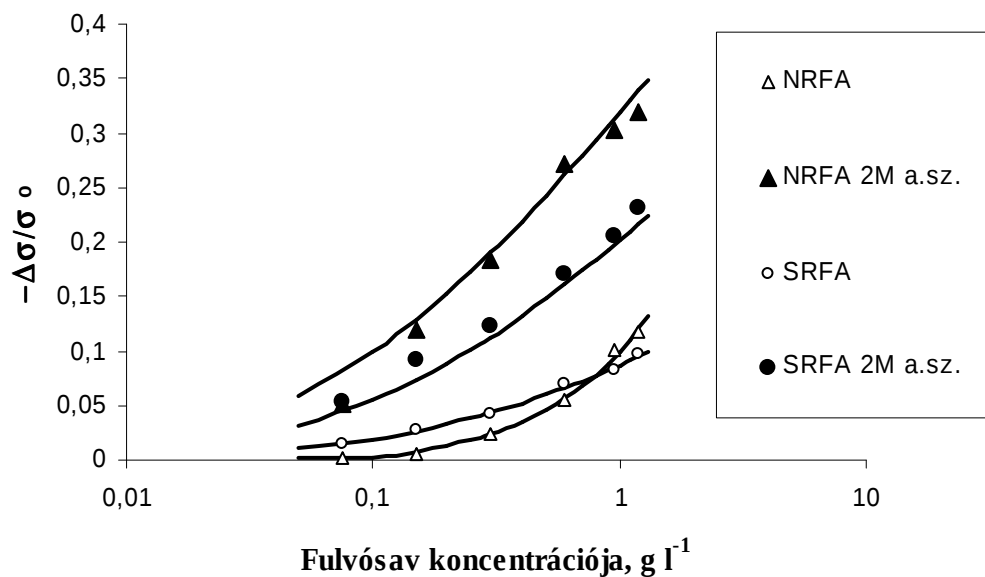
3.12 ábra A K-pusztán gyűjtött finom aeroszorból izolált vízzoldható szerves anyag felületi feszültség csökkentő hatása a koncentráció függvényében, 2M ammónium-szulfát oldatban, illetve anélkül. Az ábrán az „a.sz.” felirattal az ammónium-szulfátot rövidítettem.

Természetesen, az említett referenciaanyagok csak akkor jó helyettesítők, ha a vizsgált tulajdonság (jelen esetben a felületi feszültség) szempontjából hasonlóan viselkednek a légköri HULIS-hoz. Ezért két, jellegében különböző huminsavat és két fulvósavat is megvizsgáltunk a következő kísérletekben. Azt tapasztaltuk, hogy vízben oldva a fulvósavak és huminsavak csökkentették a felületi feszültséget, ami a humuszanyagok jól ismert tulajdonsága és az alkotó molekulák amfifil jellegének következménye (Tombácz, 1999). Megállapítottuk azonban, hogy a felületi feszültség csökkenése egyik anyag esetében sem érte el a légköri HULIS-sal tapasztalt mértéket. Az aromás huminsav, a fulvósavak, illetve az alifás huminsav esetében  $1 \text{ g l}^{-1}$ -es koncentrációban rendre 7%, 10-12% és 23% csökkenést tapasztaltunk, ami elmarad a légköri HULIS esetében mért 25%-45%-tól. Ammónium-szulfát oldatban is hasonló eredményre jutottunk, a négy vizsgált humuszanyag kisebb felületi feszültség csökkenést okozott, mint a légköri HULIS (3.13 és 3.14 ábra). Ugyanakkor, a szervesetlen só hatására bekövetkezett változás a négy humuszanyag referenciaanyag esetében nagyobb

mértékű volt, ami jelzi, hogy felületi feszültség szempontjából végzett kísérletekben ezek az anyagok nem helyettesíthetik a léghőri HULIS-t.



3.13 ábra Alifás és aromás huminsav felületi feszültség csökkentő hatása a koncentráció függvényében, 2M ammónium-szulfát oldatban, illetve anélkül. Az ábrán az „a.sz.” felirattal az ammónium-szulfátot rövidítettem.



3.14 ábra „Nordic” referencia fulvósav (NRFA) és huminsav felületi feszültség csökkentő hatása a koncentráció függvényében, 2M ammónium-szulfát oldatban, illetve anélkül. Az ábrán az „a.sz.” felirattal az ammónium-szulfátot rövidítettem.

Az itt leírt vizsgálatok rávilágítottak, hogy a finom aeroszolban levő szerves vegyületek jelentős mértékben befolyásolhatják az aeroszol részecskéken a vízgőz kondenzációjával képződő cseppek felületi feszültségét és így a felhőcseppek kialakulását, amint az az 1.3 fejezetben ismertetett Köhler egyenlet Kelvin tagjából következik. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagyni a Köhler egyenlet Raoult tagját sem, amely a víz aktivitásával kapcsolatos. Az is egyértelművé vált, hogy a felhőképződés tanulmányozásához az aeroszol szerves és szervetlen alkotóit együtt kell tanulmányozni. Olyan technikára volt tehát szükség, amely alkalmas lehet kis térfogatú, szerves és szervetlen alkotókat tartalmazó oldatban a vízaktivitás mérésére. Ezért vizsgálataimat gőznyomás ozmóméterrel folytattam.

### 3.7 Szerves és szervetlen modellvegyületek felhőkondenzációs magként való viselkedésének tanulmányozása ozmometria alkalmazásával

Az 1.3 fejezetben láttuk, hogy az adott méretű és összetételű csepp felett kialakuló egyensúlyi gőznyomást leíró Köhler egyenletben két ismeretlen van, a felületi feszültség és a víz aktivitása. Ebben a fejezetben azt tárgyalom, hogy az ozmometriával hogyan határozhatjuk meg a vízaktivitást, és ezen keresztül hogyan modellezhetjük elektrolit és nemelektrolit részecskék aktiválódását. A gőznyomás ozmometriával érintőlegesen már az átlagos molekulatömeg meghatározása kapcsán találkoztam (3.4 fejezet) de a technika alapos tanulmányozására 18 hónapos stockholmi ösztöndíjam idején nyílt alkalmam. Az ozmométer az oldat ozmolalitását méri, ami definíció szerint az 1 kg vízben oldott ozmotikusan aktív anyag móljainak száma. Vizsgáljuk meg, hogy az ozmolalitásból hogyan számítható a vízaktivitás.

Nemelektrolitok híg vizes oldatában a vízaktivitás a víz móltörtjével közelíthető

$$a_v = \frac{n_v}{n_s + n_v} \quad (3.1)$$

ahol  $n_v$  a víz móljainak száma,  $n_s$  pedig a benne oldott anyag móljainak száma.

Ha elektrolitot oldunk vízben, akkor a disszociáció miatt az oldott mólok száma nagyobb, a víz aktivitása pedig kisebb

$$a_v = \frac{n_v}{\nu \cdot n_s + n_v} \quad (3.2)$$

ahol  $\nu$  az 1 mól elektrolitból képződő ionok (és nem disszociált molekulák) együttes számát jelenti. Végtelenül híg oldatban  $\nu$  értéke a molekulaképletből egyszerűen meghatározható, azonban töményebb oldatokban  $\nu$  ennél lényegesen kisebb lehet. Ez különösen igaz gyenge elektrolitok esetében (amint az a protonálódási vagy disszociációs állandókból egyszerűen számítható).

Bizonyos koncentráció felett az oldatban az elektrosztatikus és/vagy intermolekuláris kölcsönhatások már nem elhanyagolhatók, ilyen esetben az oldat nem ideális volta az ozmotikus együtthatóval vehető figyelembe (Koehler et al., 2006)

$$a_v = \frac{n_v}{\phi \cdot v \cdot n_s + n_v} \quad \text{vagy} \quad a_v^{-1} = 1 + \frac{\phi \cdot v \cdot n_s}{n_v} \quad (3.3)$$

A disszociációt ( $v$ ) és az oldat nem idealitását ( $\Phi$ ) gyakran összevonják a van't Hoff faktorban ( $i$ ) és így a 3.3 egyenlet a következő formában írható (Pruppacher and Klett, 1997, Kreidenweiss et al., 2005, Sun and Ariya, 2006):

$$a_v^{-1} = 1 + \frac{i n_s}{n_v} \quad (3.4)$$

Ha a 3.3 egyenletet 1 kg vizet tartalmazó oldatra írjuk fel, akkor  $n_v = 1/M_v$ , ahol  $M_v$  a víz molekulatömege ( $0,01802 \text{ kg mol}^{-1}$ ),  $n_s$  pedig az 1 kg vízben feloldott mólok száma, vagyis az oldat molalitása ( $m$ ) és így kapjuk, hogy

$$a_v^{-1} = 1 + \phi \cdot v \cdot m \cdot M_v \quad (3.5)$$

Amint azt Kreidenweiss et al. (2005) részletezik, a vízaktivitás pontosabban számítható az alábbi képlettel

$$a_v^{-1} = 1 + \phi \cdot v \cdot m \cdot M_v + \frac{(\phi \cdot v \cdot m \cdot M_v)^2}{2} + \frac{(\phi \cdot v \cdot m \cdot M_v)^3}{6} + \dots \quad (3.6)$$

de a kifejezés 3. és további tagjait általában elhanyagolják így a 3.5 egyenletet kapjuk. A  $v$   $m$  kifejezés az 1 kg vízben jelenlevő ionok és molekulák móljainak számát adja meg. Ha ezt a szorzatot még  $\Phi$ -vel is megszorozzuk, akkor az oldat nem-idealitását is figyelembe vesszük. Így a  $\Phi v m$  szorzat magában foglalja a disszociációt és az oldatban fellépő kölcsönhatásokat is, amelyek az ozmotikus tulajdonságok megváltozását okozzák. Tehát a  $\Phi v m$  kifejezés az 1 kg vízben levő ozmotikusan aktív

részecskék (ionok, molekulák) számát adja meg, ami definíció szerint az ozmolalitás ( $C_{osm}$ ). Így a 3.6 egyenlet az alábbi formában írható:

$$a_v^{-1} = 1 + C_{osm} \cdot M_v + \frac{(C_{osm} \cdot M_v)^2}{2} + \frac{(C_{osm} \cdot M_v)^3}{6} \quad (3.7)$$

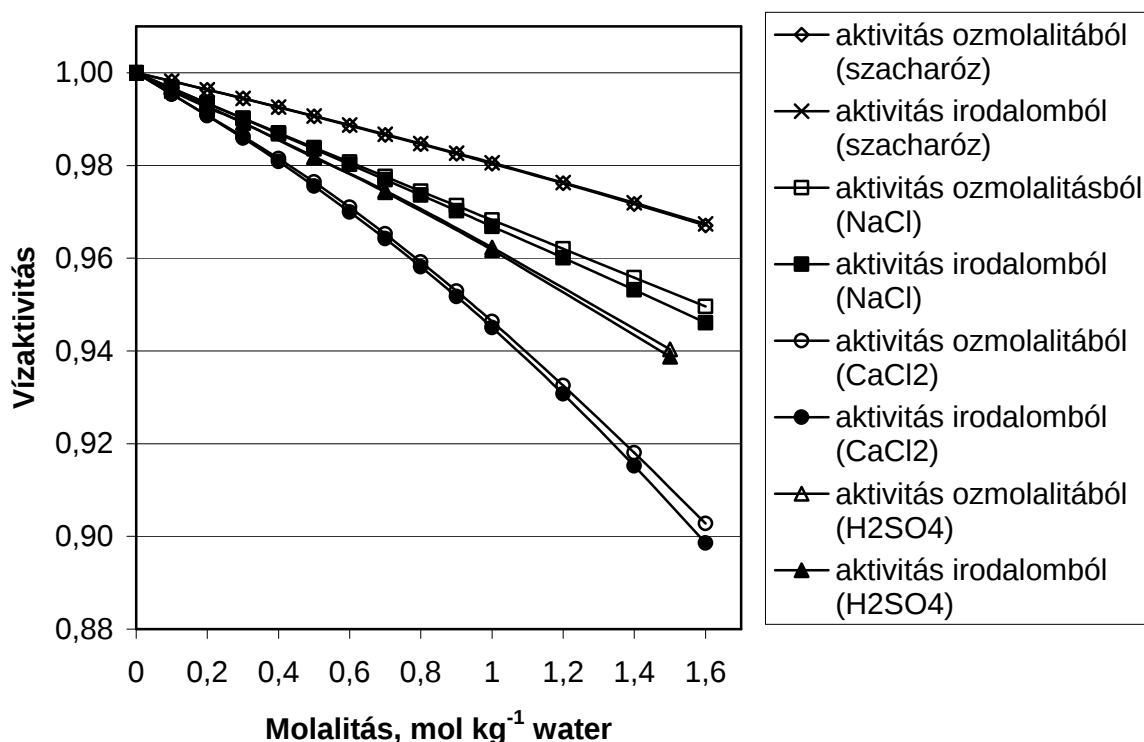
Ha a kifejezés 3. és további tagjait elhanyagoljuk, akkor a 3.5 egyenletnek megfelelően kapjuk, hogy

$$a_v^{-1} = 1 + C_{osm} \cdot M_v \quad (3.8)$$

Először irodalmi ozmolalitás adatokat (Weast, 1988) alapul véve a 3.8 egyenlet segítségével kiszámítottam a vízáktivítást, majd összehasonlítottam irodalmi aktivitás adatokkal (Robinson and Stokes, 1965) azért, hogy kiderüljön, hogy a 3.8 egyenletnél alkalmazott elhanyagolás mekkora hibát okoz. Ehhez a vizsgálathoz olyan vegyületeket választottam, amelyek jellegükben eltérőek voltak és amelyek oldataira aktivitás és ozmolalitás adatok széles koncentráció tartományban elérhetőek voltak:

- szacharóz (nemelektrolit)
- nátrium-klorid (1:1 elektrolit)
- kalcium-klorid (1:2 elektrolit)
- kénsav (2:1 elektrolit)

Az ozmolalitásból számolt és az irodalmi vízáktivitás adatok összehasonlításából (3.15 ábra) látható, hogy szacharóz esetében nincs különbség és az elektrolitok esetében is csak  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  koncentrációnál töményebb oldatokban van némi eltérés az értékek között, de a relatív eltérés itt is minden esetben kisebb fél százaléknál. Tekintettel arra, hogy eredeti célunk az egyes részecskék aktiválódásának vizsgálata volt, a Köhler görbék kiszámításával (1.1 egyenlet) tudjuk eldönteni, hogy ez a legfeljebb 0,5%-os eltérés az irodalmi értéktől sok vagy kevés. (Hozzáteszem, az irodalmi érték sem

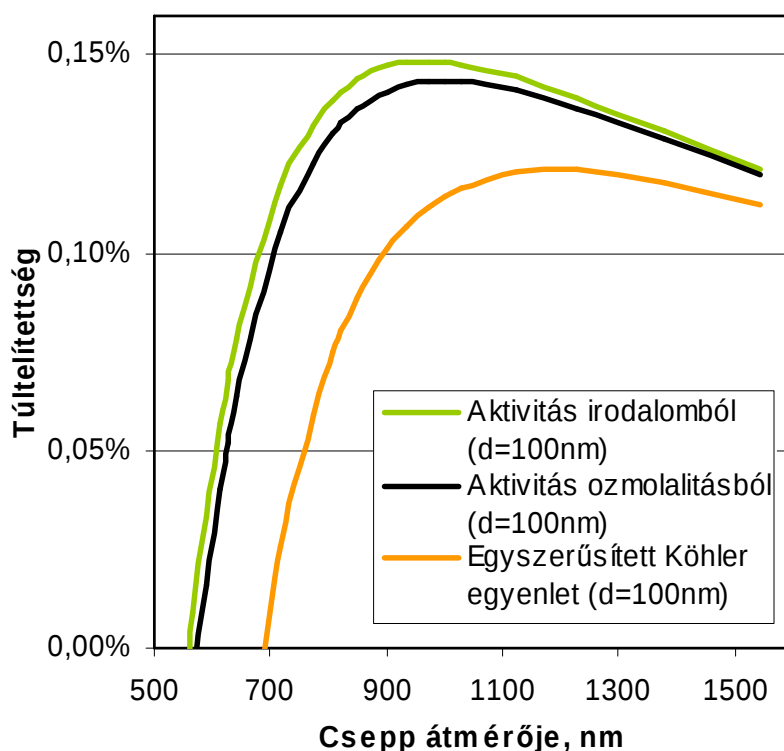


3.15 ábra A vizsgált vegyületek ozmolalitásból származtatott vízaktivitás értékeinek összehasonlítása irodalmi értékekkel

„abszolút igazság”, hiszen az is mért érték.) A számítást elvégeztük az egyszerűsített Köhler egyenlettel is (1.3 egyenlet), ennek során a van't Hoff faktort szacharóz, NaCl, CaCl<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> esetében rendre 1-nek, 2-nek, 3-nak és 3-nak vettük.

Amint az a 3.15 ábra alapján várható volt, szacharóz esetében nem volt különbség az aktivitással számított Köhler görbék között (Kiss et al., 2004). Az egyszerűsített Köhler egyenlettel számított görbék azonban a száraz részecske méretétől függően 1,7-11%-os relatív hibával felülbecsülték a kritikus túltelítettséget, aminek oka az, hogy a kritikus pont környékén fennálló koncentráció viszonyok között (0,1-0,8 mol kg<sup>-1</sup>) a szacharóz oldat sem ideális oldat. Ezt jól tükrözi a molalitás és az ozmolalitás különbsége is, pl. a 0,3 mol kg<sup>-1</sup> molalitású szacharóz oldat ozmolalitása 0,345 Osmol. Az ideálistól való eltérést az aktivitással figyelembe vettük, az egyszerűsített Köhler egyenlettel viszont nem. Ezen kívül az egyszerűsített Köhler egyenlet matematikai közelítéseket is tartalmaz, amelyek csak híg oldatok esetén teljesülnek. Az aktivitással számított Köhler görbék a NaCl és a CaCl<sub>2</sub> esetében is jó egyezést mutattak, a kritikus túltelítettség számításának relatív hibája 1%-nál kisebb volt. Az egyszerűsített Köhler

egyenlettel viszont NaCl esetében 4,5%-os,  $\text{CaCl}_2$  esetében pedig 8,5%-os relatív hibával alulbecsültük a kritikus túltelítettséget. Ennek oka szintén a két elektrolit ideálistól eltérő viselkedésének tudható be: a NaCl és a  $\text{CaCl}_2$  oldatokban az ionok között fellépő elektrosztatikus kölcsönhatás miatt a van't Hoff faktor 2-nél, illetve 3-nál kisebb, az egyszerűsített Köhler modellben viszont ezekkel az értékekkel számoltunk. Az eltérés kénsav esetében volt a legnagyobb (3.16 ábra), mivel ott nem csak az elektrolit ionjainak elektrosztatikus kölcsönhatásával kell számolnunk, hanem a közel sem teljes disszociációval is. A protonálódási állandók segítségével kiszámítható, hogy pl. a  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$  molalitású kénsav oldatban a  $\text{HSO}_4^-$  és  $\text{SO}_4^{2-}$  ionok aránya 9:1, ami 2,1 körüli van't Hoff faktort eredményez szemben az egyszerűsített modellben használt 3-as értékkel. Ennek eredményeként, míg az aktivitással számított kritikus túltelíttség értékek 3%-os relatív hibán belül egyeztek, addig az egyszerűsített Köhler egyenlettel 18%-os relatív hibával alulbecsültük a kritikus túltelítettséget.



3.16 ábra Az eredeti Köhler egyenlettel (irodalmi, illetve ozmolalitásból származtatott aktivitással) és az egyszerűsített egyenlettel 100 nm-es kénsav cseppre számított Köhler görbék

Összegezve megállapíthatjuk, hogy az ozmolalitásból származtatott és az irodalmi aktivitás közti kis különbség a kritikus túltelítettség értékében elhanyagolható mértékű hibát okozott. Ezzel szemben, az egyszerűsített Köhler egyenlettel számított értékek -18% és +11% közötti relatív hibával terheltek, ami az oldatok nem ideális voltából, illetve a nem teljes disszociációból adódott. Belátható, hogy elektrolitok van't Hoff faktora a kritikus pont környékén fennálló koncentrációviszonyok között kisebb, mint az egy molekulából teljes disszociációt feltételezve képződő ionok száma. Ezt azért tartom fontosnak megjegyezni, mert számos közleményben az elektrolitok van't Hoff faktorát az elméletileg lehetséges maximális értéknek tekintik, ami a kritikus túltelítettség alulbecsléséhez vezet (Mircea et al., 2002, 2005).

A fenti eredmények birtokában kiszámítottam további 2 monoszacharidra (glükóz és fruktóz) és 2 diszacharidra (maltóz és laktóz) a kritikus túltelítettséget a száraz mag méretének függvényében és a számítás eredményeit összehasonlítottuk a Koppenhágai Egyetem kutatói által felhőkondenzációs magszámlálóval (cloud condensation nuclei counter, CCNC) kísérletileg meghatározott értékekkel. Tekintettel arra, hogy a cukrok nem felületaktív anyagok, a számítások során az oldatok felületi feszültségét a tiszta vízával azonosnak vettük. Mind az öt cukor esetében jó egyezést kaptunk a számított és a mért értékek között. (Rosenorn et al., 2006). A vizsgált monoszacharidok gyakorlatilag azonos kritikus túltelítettségen aktiválódtak, ami hasonló fizikai és kémiai tulajdonságaiknak, valamint azonos molekulatömegüknek tulajdonítható. Ugyancsak azonos kritikus túltelítettségen aktiválódott a 3 diszacharid is, de adott száraz méretű részecske esetén ez az érték nagyobb volt, mint a monoszacharidoknál. Ez az eltérő molekulatömeg következménye, ami adott méretű cseppben eltérő vízaktivitást és gőznyomást okoz. Ezek az eredmények rávilágítottak arra, hogy az aeroszol szerves alkotóinak modellezésénél nem elegendő a funkciós csoportok vizsgálata (Fuzzi et al., 2001), hanem figyelembe kell venni a vegyületek molekulatömegét is, mert azonos funkciós csoporttal rendelkező vegyületek különböző kritikus túltelítettségen aktiválódnak, ha molekulatömegük eltérő.

Ezután az aeroszol szerves alkotóinak modellezésére gyakran használt szerves savakat tanulmányoztuk. Vizsgálatainkba 5  $\alpha,\omega$ -dikarbonsavat (oxálsav, malonsav, borostyánkősav, glutársav, adipinsav), maleinsavat (telítetlen C4 dikarbonsav), almasavat (hidroxil C4 dikarbonsav), citromsavat (hidroxil C6 trikarbonsav) és cisz-

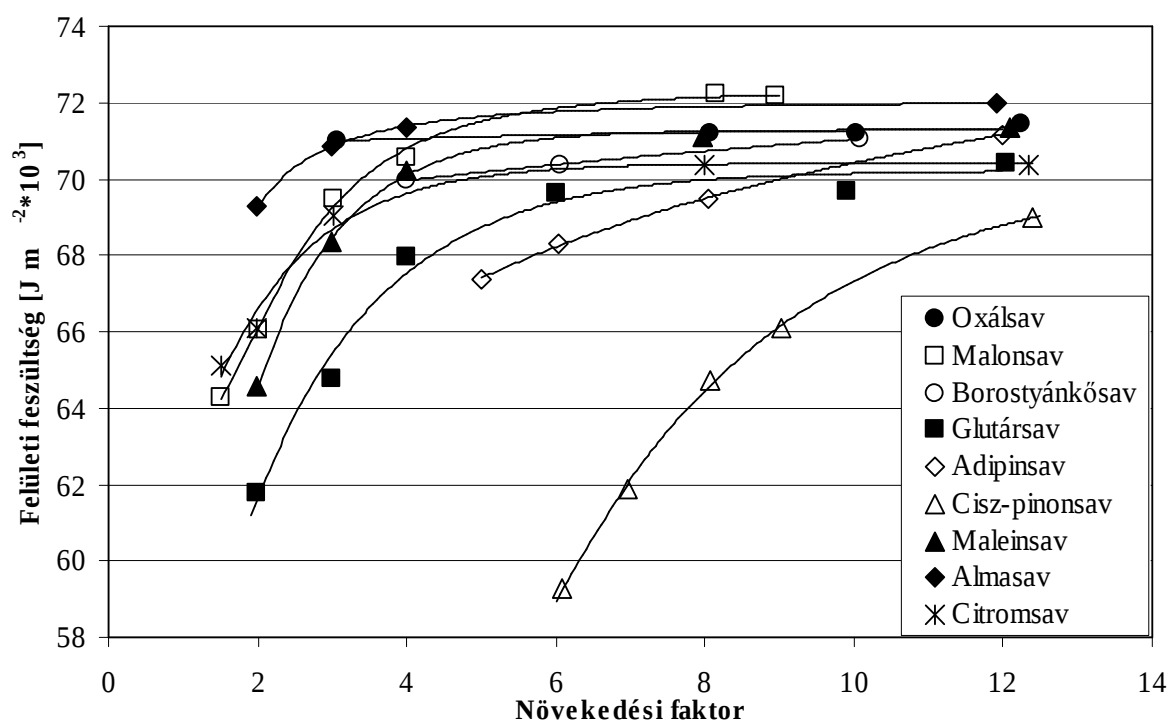
pinonsavat (C10 monokarbonsav, monoterpén oxidációs termék) vontunk be. A felsorolt vegyületek az ionos karboxilcsoport és az apoláris szénhidrogénlánc együttes megléte miatt felületaktív anyagok (ez alól csak az oxálsav képez kivételt, ami két karboxilcsoportból áll). Ezért először ezen vegyületek felületi feszültségének koncentrációfüggését tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy az  $\alpha,\omega$ -dikarbonsavak 1 m/m%-os oldatban csak kismértékben csökkentik az oldat felületi feszültségét. A hatás a koncentráció növekedésével nő de a páros szénatomszámú savak korlátozott oldhatósága miatt ezen vegyületek esetében a felületi feszültség csökkenésének mértéke nem haladja meg a 7%-ot (Varga et al, 2007). A páratlan szénatomszámú dikarbonsavak (malonsav, glutársav) nagy koncentrációjú (40 m/m%-os) oldatában a felületi feszültség 58-64 mJ m<sup>-2</sup>-re csökken. A telítetlen kötés (maleinsav) és a hidroxil csoport (almasav) szintén növelte a 4 szénatomot tartalmazó savak oldhatóságát, de a hidroxil csoport jelenléte csökkentette az almasav amfifil jellegét is, így még 40 m/m%-os oldatban is csak 68 mJ m<sup>-2</sup>-re csökkent a tiszta víz 72 mJ m<sup>-2</sup>-es felületi feszültsége. A legjelentősebb hatást a cisz-pinonsav esetében tapasztaltuk, amelynek 0,5 m/m%-os oldatában 58 mJ m<sup>-2</sup>-re csökkent a felületi feszültség. A dikarbonsavakra kapott eredményeink jó egyezést mutatnak Shulman et al. (1996), a cisz-pinonsavra mért érték pedig Tuckermann és Cammenga (2004) eredményeivel. A felhőcsepp aktiválódására kifejtett hatás jobban értékelhető, ha az egyes savak felületi feszültségét a növekedési faktor (growth factor, GF) függvényében ábrázoljuk. A növekedési faktor számítását a dolgozat további részében is használom, ezért a módszert itt röviden ismertetem.

Képzeljünk el egy  $r_m$  sugarú  $\rho_m$  sűrűségű részecskét (kondenzációs magot), amelynek térfogata  $V_m$  ( $4 r_m^3 \pi/3$ ), tömege pedig  $m_m$  ( $V_m \rho_m$ ). Tételezzük fel, hogy ezen a részecskén  $m_v$  tömegű,  $\rho_v$  sűrűségű víz kondenzál, amelynek térfogata  $V_v$  ( $m_v/\rho_v$ ). Ekkor egy olyan oldatcsepp keletkezik, amelynek m/m%-os koncentrációja  $C_{cs}=100 m_m/(m_m+m_v)$  vagy - ha a kondenzációs magot alkotó vegyület (jelen esetben szerves sav) oldhatósága ennél kisebb – telített oldatot kapunk. Ez utóbbi esetben a csepp növekedése során mindaddig telített oldat lesz, amíg a csepp el nem éri azt a méretet, ahol a kondenzációs magot alkotó vegyület fenti módon számított koncentrációja ( $C_{cs}$ ) a telített oldaténál kisebb lesz. Tekintettel arra, hogy a felületi feszültség és ozmolalitás méréseket csak homogén oldatból lehet elvégezni, a kis oldhatóságú savakra csak nagyobb csepp mérettől (növekedési faktortól) adunk meg

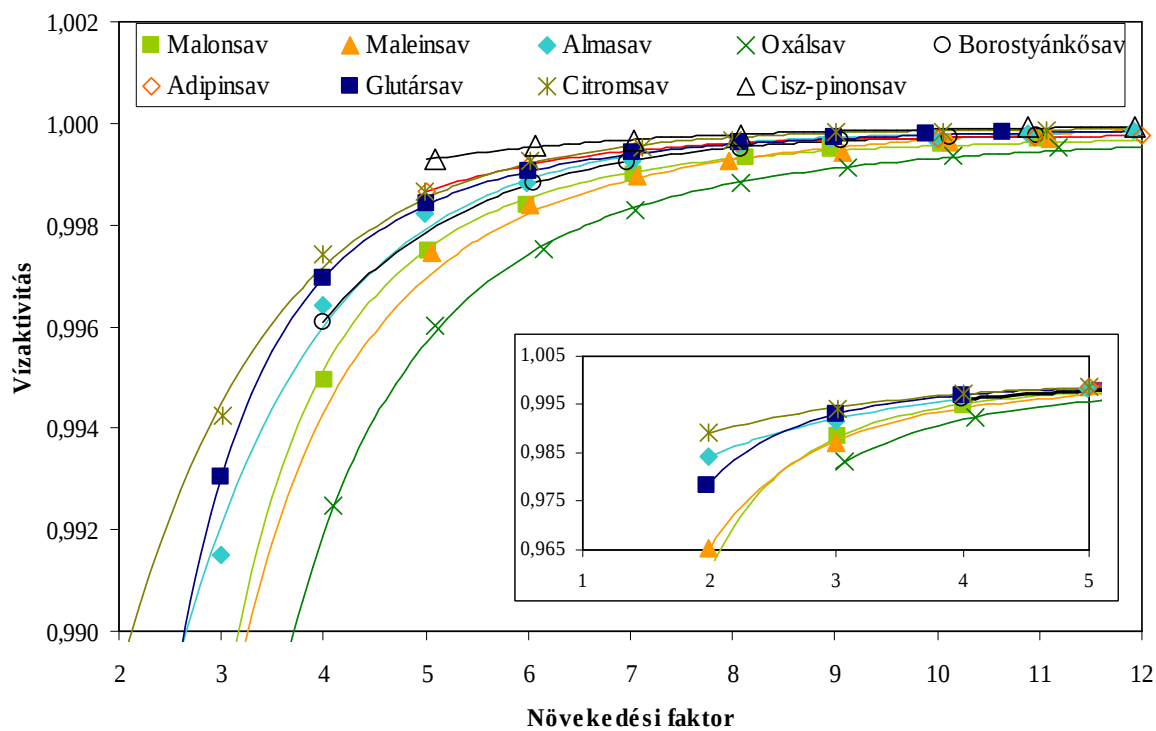
mérési és számítási eredményeket. A vízgőz kondenzációjával keletkezett csepp térfogata (a térfogatok additivitását feltételezve)  $V_{cs}=V_m+V_v$  lesz. A térfogatok additivitását az ebben a témakörben publikált közleményekben általában feltételezik, bár, ha vannak a koncentráció függvényében sűrűség adatok, akkor az additivitás hibája kiszűrhető, mivel az oldat pontos térfogata számítható. A gömb alakú csepp térfogatából ( $V_{cs}$ ) a sugara ( $r_{cs}$ ) és így a növekedési faktor (GF) számítható:

$$GF = \frac{r_{cs}}{r_m} \quad (3.9)$$

Tehát látható, hogy a tömegszázalékos összetétel és a növekedési faktor között egyértelmű kapcsolat van. Ennek megfelelően kiszámoltuk a vizsgált szerves savak oldatának felületi feszültségét a GF függvényében. A 3.17 ábrán látható, hogy az oxálsav (a molekulaszervezete miatt), a borostyánkősav és az adipinsav (a kis oldhatóságuk miatt) nincsenek számottevő hatással az oldat felületi feszültségére. A nagyobb oldhatóságú karbonsavak (malonsav, glutársav, maleinsav, almasav, citromsav) a cseppképződés kezdeti szakaszában (GF=2) jobban csökkentik a felületi feszültséget, de a csepp növekedésével (GF>4) hatásuk egyre inkább elhanyagolható. Ezen megállapítások alól csak a cisz-pinonsav kivétel, amelynek oldatában még GF=6 esetén is közel 20%-kal alacsonyabb a felületi feszültség, mint a tiszta vízben mérhető érték. Ezek alapján (az 1.1 egyenletből adódóan) azt a következtetést vonhatnánk le, hogy a cisz-pinonsav jelentős mértékben csökkenti a kritikus túltelítettséget, az oxálsav esetében pedig adott méretű száraz mag esetén a legnagyobb túltelítettségre lesz szükség a vizsgált savak között a részecske aktiválódásához. Azonban, ahogy arra az irodalmi bevezetőben rámutattam, a Kelvin hatás és a Raoult hatás eredője fogja meghatározni, hogy egy adott vegyületből álló kondenzációs mag milyen körülmények között aktiválódik. Ezért megvizsgáltuk a szerves savak oldatában mérhető vízaktivitást ( $a_v$ ) is a GF függvényében és a 3.18 ábrán látható eredményt kaptuk.



3.17 ábra A felületi feszültség változása szerves savak oldatában a növekedési faktor függvényében

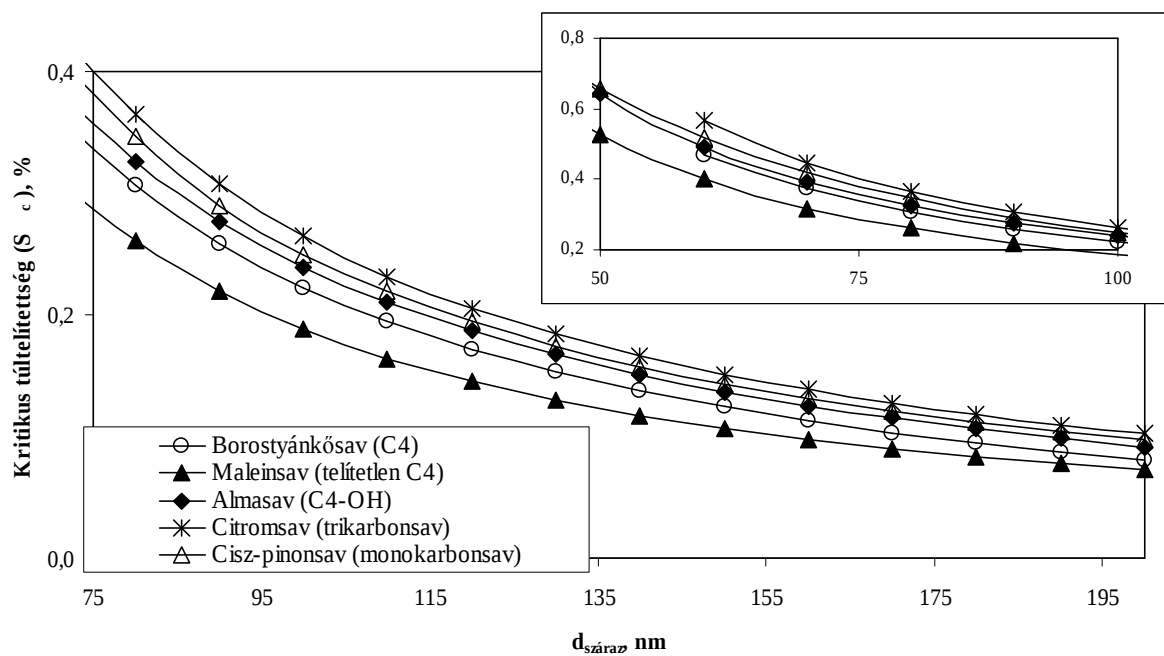
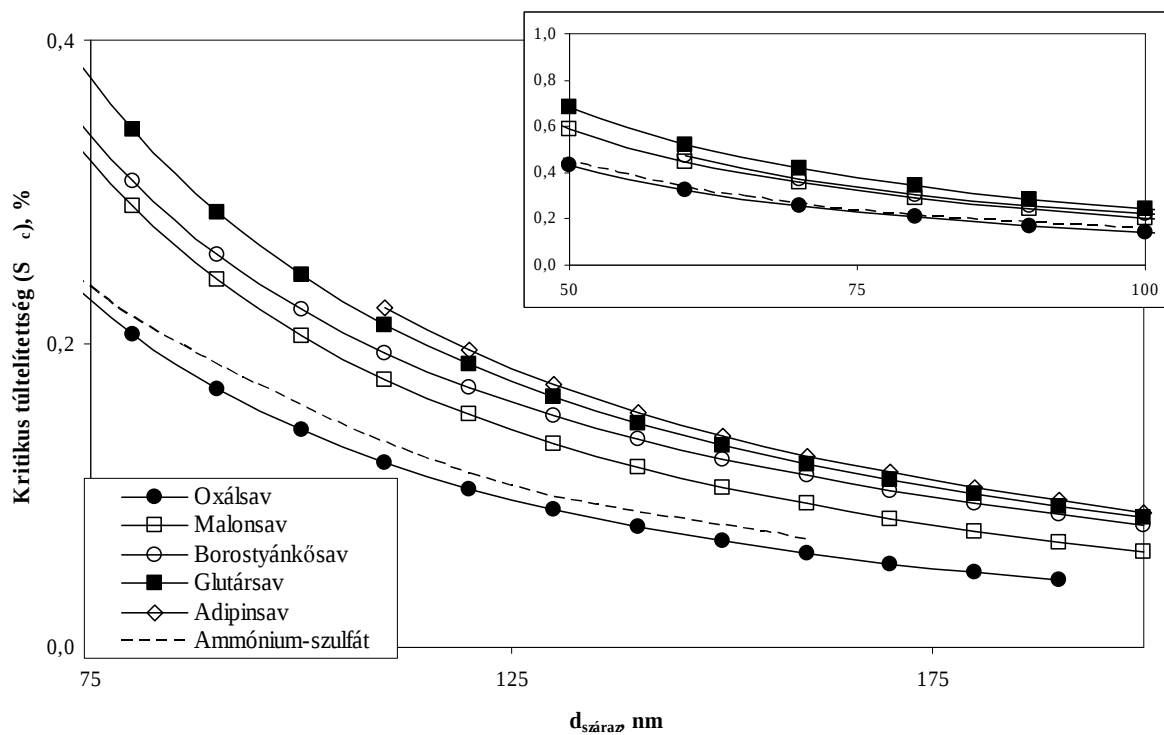


3.18 ábra A víz aktivitásának változása szerves savak oldatában a növekedési faktor függvényében

Látható, hogy a vízaktivitást legnagyobb mértékben az oxálsav csökkentette adott GF esetén. Ennek oka a következő: adott sugarú magok esetén a mag tömege annál nagyobb, minél nagyobb a vegyület sűrűsége. Adott tömegű anyagban abból a vegyületből van több mól, amelynek kisebb a molekulatömege. Adott mólszámú anyagból pedig annál több ion keletkezik, minél erősebb sav. A vizsgált savak közül az oxálsav sűrűsége a legnagyobb, molekulatömege és  $pK_1$  értéke pedig a legkisebb, tehát nem meglepő, hogy adott GF esetén oxálsavból keletkezik a legtöbb ion és molekula, ami a legkisebb vízaktivitást eredményezi. A vízaktivitást legkevésbé a citromsav és a cisz-pinonsav csökkentette, ami nagyobb molekulatömegűeknek (192,12 g mol<sup>-1</sup>, illetve 184,24 g mol<sup>-1</sup>) és kevésbé savas karakterűeknek tulajdonítható. Az ozmolalitásból számított aktivitás értékeink (Varga et al., 2007) jó egyezést mutattak az oxálsavra, malonsavra és glutársavra termodinamikai számításokkal Clegg és Seinfeld (2006) által, higroszkopicitás tandem differenciális mozgékonyosság elemzővel (Higroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer, HTDMA) Koehler et al. (2006), elektrodinamikus mérleggel (Electrodynamic Balance, EDB) Peng et al. (2001) által, gőznyomás mérésekből Wise et al. (2003) által, fagyáspont csökkenésből Hansen és Beyer (2004) által meghatározott aktivitás értékekkel. Az egyes eredmények részletes összehasonlítása a témakörben készített publikációnkban (Varga et al. 2007) olvasható.

A  $\sigma$  (GF) és az  $a_v$  (GF) függvények birtokában az 1.1 egyenlet segítségével az adott száraz méretű részecskéhez a Köhler görbe a következők szerint számítható. Tekintsünk pl. egy 30 nm sugarú részecskét és számítsuk ki pl. a 120 nm-es csepphez tartozó túltelítettséget. Mivel jelen esetben  $GF=120 \text{ nm}/30 \text{ nm}=4$ , a  $GF=4$  értékhez tartozó  $\sigma$  értéket és az  $r=120 \text{ nm}$ -es sugarat helyettesítjük be az 1.1 egyenlet Kelvin tagjába, míg a Raoult tagba a  $GF=4$ -hez tartozó vízaktivitást és ezzel megkaptuk a túltelítettséget. Ezt a számítást a teljes rendelkezésünkre álló GF tartományban (pl.  $GF=3-10$ ) elvégezve megkapjuk a 30 nm sugarú részecskéhez tartozó Köhler görbét, amelynek maximuma a kritikus túltelítettséget adja.

Az egyes szerves savakra meghatározott kritikus túltelítettséget a 3.19a-b ábrákon mutatom be. Látható, hogy a legkisebb kritikus túltelítettség értékeket az oxálsavra, a legnagyobbakat pedig a citromsav és a cisz pinonsav esetében kaptuk, noha pusztán a



felületi feszültség alapján teljesen más sorrend tűnt valószínűnek. Ezek az eredmények is bizonyítják, hogy az aeroszol szerves alkotói felhőképződésre gyakorolt hatásának becslésénél mind a Kelvin, mind a Raoult hatást figyelembe kell venni. Ha kizárólag az egyik tényezőt vesszük figyelembe, téves következtetéseket vonhatunk le (Facchini et al., 1999b).

A 3.19a ábrán berajzoltam az ammónium-szulfát részecskék aktiválódását leíró görbét is, amely alapján megállapíthatjuk, hogy az oxálsav az ammónium szulfáthoz hasonlóan jó felhőkondenzációs mag. Ez nagy sűrűségének, kis molekulatömegének és jelentős disszociációjának tulajdonítható. Ugyanakkor az is leolvasható az ábráról, hogy a többi szerves sav az ammónium-szulfátnál nagyobb kritikus túltelítettségen aktiválódik. Megjegyzem, a savak többségének van't Hoff faktora 1,1-1,2 körüli érték a kritikus méret környékén, szemben az irodalomban gyakran használt  $i=2$  és  $i=3$  értékekkel (Varga et al., 2007). Ezek az eredmények is azt jelzik, hogy a szerves vegyületek felhőképződésre gyakorolt hatása egyetlen modellvegyülettel nem jellemezhető. Amennyiben mégis így járnánk el, a modellvegyület megválasztása alapvetően befolyásolná a kísérletek kimenetelét és így a levonható következtetéseket is. Fontos továbbá megjegyezni, hogy a légköri aeroszolban a szerves és szerves alkotókból álló keverék eredő tulajdonságai nem számolhatók az egyes alkotók tulajdonságainak egyszerű additívumaként, hiszen pl. a szerves sók jelenléte befolyásolja a szerves komponensek disszociációját és így a vízaktivitásra gyakorolt hatását is. Másik példaként említhetném a felületi feszültség csökkentését, ahol a szerves sók jelenléte fokozhatja a szerves komponensek hatását, amint azt a 3.6 fejezetben bemutattam. Ezért a vizsgálatokat légköri aeroszolimintákkal folytattam, amelyekben a szerves és szerves alkotók hatását a kidolgozott ozmometriás és tenziometriás módszerrel együtt tanulmányozhattam.

### 3.8 Léggöri aeroszol vízdoldható szerves és szervesetlen alkotói felhőkondenzációs magként való viselkedésének tanulmányozása tenziometria és ozmometria alkalmazásával

A léggöri aeroszol tenziometriás és ozmometriás vizsgálata sokkal pontosabb képet ad a szerves vegyületek hatásáról, mint a modellvegyületekkel végzett vizsgálatok, azonban a léggöri aeroszol komplexitása miatt először megfelelő számítási és mintaelőkészítési módszert kellett kidolgozni. Az alábbiakban először ezeket ismertetem.

Tételezzünk fel egy  $r_m$  sugarú,  $\rho_m$  sűrűségű finom aeroszol részecskét, amelynek tömege  $m_m = V_m \rho_m$ . Az aeroszol részecske tartalmaz vízdoldható komponenseket (szervesetlen sókat és szerves vegyületeket) valamint vízben nem oldható komponenseket (szerves vegyületeket és kormot). Legyen a vízben oldható hányad  $\varepsilon$ . Tételezzük fel, hogy a részecskén  $m_v$  tömegű víz kondenzál. Ekkor a részecskén kialakuló oldat elméleti tömegszázalékos koncentrációja

$$c = \frac{100 m_m \cdot \varepsilon}{m_m \cdot \varepsilon + m_v} \quad (3.10)$$

Azért neveztem  $c$ -t elméleti koncentrációnak, mert ez a koncentráció akkor alakulna ki, ha a részecske összes (szerves és szervesetlen) vízdoldható anyaga teljesen feloldódna a vízben.

A 3.10 egyenletből a víz tömegét kifejezve kapjuk, hogy

$$m_v = \frac{m_m \cdot \varepsilon \cdot (100 - c)}{c} \quad (3.11)$$

A kondenzált víz térfogata pedig

$$V_v = \frac{m_m \cdot \varepsilon \cdot (100 - c)}{c \cdot \rho_v} \quad (3.12)$$

A csepp térfogata (a térfogatok additivitását feltételezve)  $V_{cs} = V_m + V_v$  lesz, azaz

$$V_{cs} = V_m + \frac{m_m \cdot \varepsilon \cdot (100 - c)}{c \cdot \rho_v} \quad (3.13)$$

A csepp és a száraz mag térfogatának aránya

$$\frac{V_{cs}}{V_m} = 1 + \frac{\rho_m \cdot \varepsilon \cdot (100 - c)}{c \cdot \rho_v} \quad (3.14)$$

és így a növekedési faktor (a csepp és a száraz mag sugarának aránya) pedig

$$GF = \sqrt[3]{1 + \frac{\rho_m \cdot \varepsilon \cdot (100 - c)}{c \cdot \rho_v}} \quad (3.15)$$

A 3.15 egyenlet alapján látható, hogy a GF az oldat elméleti tömegszázalékos koncentrációjából számolható, ha ismerjük a mag sűrűségét és az aeroszol tömegének vízzoldható hányadát.

Ennek megfelelően, az aeroszol mintákon először néhány kémiai elemzést végeztünk:

- összes szén meghatározása
- vízzoldható szerves szén meghatározása
- szervesetlen ionok meghatározása
- elemi szén meghatározása

A kémiai analízis eredményei alapján és a vízzoldható szerves vegyületekre a 3.2 fejezetben ismertetett szerves tömeg/szerves szén arányok alkalmazásával meghatároztuk  $\varepsilon$  értéket. Ehhez szükség volt a vízben nem oldható szerves vegyületek esetében is a szerves tömeg/szerves szén meghatározására, amit acetonos extraktumokból szintén elvégeztünk. Az aeroszol részecskék sűrűségét  $1600 \text{ kg m}^{-3}$ -nek feltételeztük irodalmi adatok (Dinar et al. 2006), illetve az egyedi alkotók sűrűségét figyelembe véve.

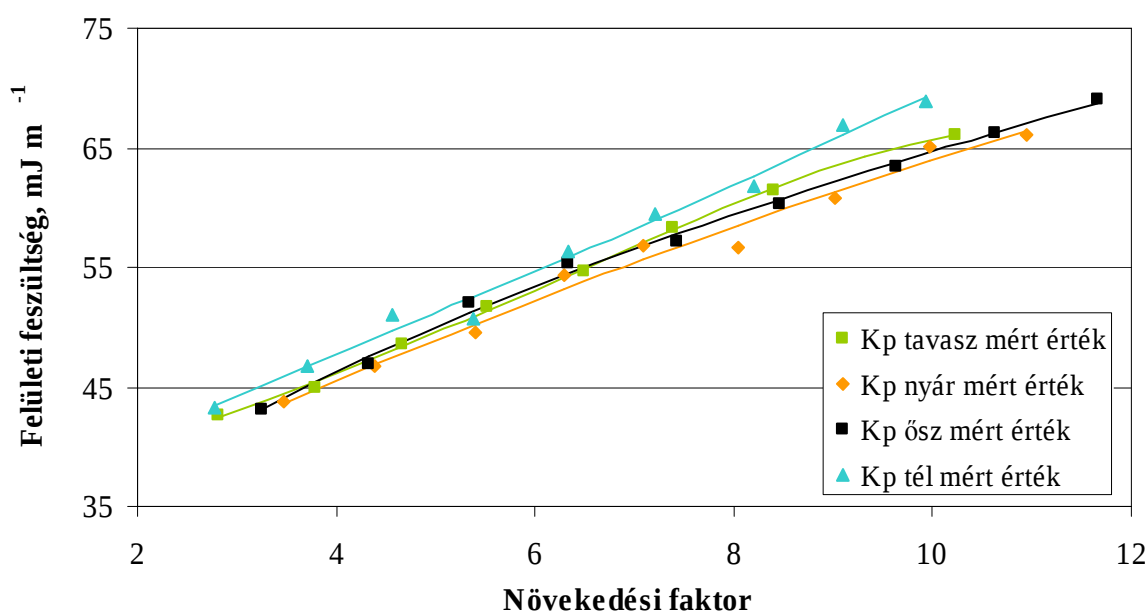
Az aeroszol részecskék aktiválódása a kémiai összetételtől és a száraz részecske sugarától függően általában  $GF=4$  és  $GF=10$  között következik be. Ezért az ozmolalitás és felületi feszültség méréseket olyan elméleti koncentrációjú oldatokban

végeztük el, amelyek megfeleltek a  $GF=3-11$  tartománynak. Bizonyos esetekben ennél töményebb oldatot is vizsgáltunk (azaz  $GF<3$ ), de a minta mennyisége ezt nem mindig tette lehetővé. Ugyanis, amíg egy  $GF=3$  oldat pl. 4,75 m/m%-os, addig egy  $GF=2,5$  oldat 8,15 m/m%-os. Ha az elemzett oldat térfogata 500  $\mu$ l, akkor az előbbi esetben 24 mg, míg az utóbbiban 41 mg vízdíszható anyagra van szükség. Figyelembevéve a légköri koncentrációviszonyokat, ez a 17 mg különbség tekintélyes mennyiség, K-pusztán pl. kb. 900 m<sup>3</sup>-rel nagyobb mintatérfogatot feltételezne. A vizsgált koncentráció tartomány másik végén -  $GF>11$  felett – az oldat már olyan híg, hogy felületi feszültsége a tiszta vízzel azonos, ozmolalitása pedig az alkalmazott ozmóméter működési tartományának alsó határa (5 mOsm) alá esik.

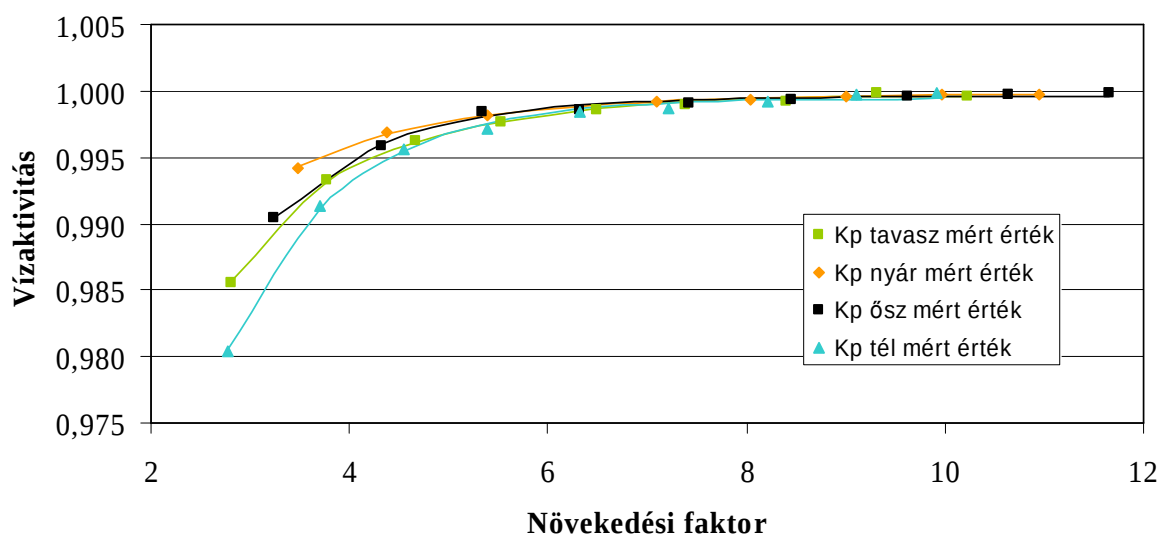
Ezen megfontolások és a rendelkezésre álló minta mennyiségének ismeretében a mintaelőkészítés első lépéseként megterveztem, hogy milyen elméleti koncentrációjú oldatokat kell készíteni. Ezután az aeroszol vizes extraktumából különböző térfogatú részeket vettem ki és azokat a kívánt koncentrációszintre töményítettem. A töményítéshez alapvetően két módszer közül választhattam: forgóbepárló alkalmazása 40 °C-on, enyhe vákuumban vagy fagyasztva koncentráció enyhe vákuumban. Tekintettel arra, hogy a szerves vegyületek veszteségének és esetleges bomlásának esélye 40 °C-on nagyobb, mint a fagyasztva szárítás során, az utóbbi technikát alkalmaztam. Megvizsgáltam, hogy a koncentráció során mechanikai, illetve párolgási veszteség fellép-e. Ehhez ammónium szulfát, ammónium nitrát, glükóz és 2,4-dihidroxi-benzoésav keverékét használtam. A négy vegyületből álló keveréket készítettem, amelynek tömegét állandó hőmérsékletű és páratartalmú helyiségben megmértem. Ezután a keverékből oldatot készítettem és azt fagyasztva szárítóban szárazra pároltam. A tömeget a kiindulásival egyező körülmények között megmértem. Megállapítottam, hogy a tömegcsökkenés 0,5%-nál kevesebb volt. Ezután egy légköri aeroszol minta vizes extraktumának szerves széntartalmát TOC elemzővel meghatároztam, ismert térfogatú részletét fagyasztva szárítottam, majd a beszárított anyagból vízzel az eredetivel egyező térfogatú oldatot készítettem. A TOC elemzés eredménye arra utalt, hogy a veszteség az aeroszol minta esetében sem haladta meg az 1%-ot. A fenti vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a fagyasztva koncentráció megfelelő módszer az extraktumok töményítésére. Az így előállított, különböző GF-nek megfelelő oldatokat szükség esetén megsűrtem (a kisebb GF-nek, azaz nagyobb elméleti koncentrációnak megfelelő oldatokban a szerves anyagok egy része

túltelítetté vált és ezért kicsapódott), majd az oldatok felületi feszültségét és ozmolalitását megmértem. Az ozmolalitásból a 3.8 egyenlet alkalmazásával kiszámítottam a vízaktivitást, majd elkészítettem a felületi feszültség vs. GF és a vízaktivitás vs. GF függvényeket. K-pusztán 4 különböző évszakban gyűjtött mintára kapott eredményeket a 3.20 és 3.21 ábrán mutatom be.

Az adott növekedési faktorhoz tartozó felületi feszültség a nyári minta esetében volt a legkisebb, a téli minta esetében a legnagyobb, a tavaszi és az őszi minta esetében pedig az előző kettő közé esett (3.20 ábra), bár a különbségek csekélyek voltak. Ez az évszakos változás összhangban van az izolált vízőldható szerves anyag esetében megfigyelt tendenciával, ahogy azt a 3.6 fejezetben tárgyaltam. Az egyes évszakok közötti eltérés okai hasonlóak lehetnek, mint az izolált szerves anyag esetében: a szerves frakció összetétele az egyes évszakokban eltérő a vegyületek különböző forrásai és légköri reakciói következtében. A két fejezetben tanulmányozott minták között van azonban két lényeges különbség: a 3.8 fejezetben ismertetett mintákban a teljes vízőldható szerves frakció benne volt (tehát nem csak az izolált hányad) és ezen kívül az aeroszol szervesetlen ionjai is. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a 3.20 ábrán bemutatott eredmények a valóságot jobban közelítik.



3.20 ábra A K-pusztán gyűjtött légköri aeroszol minták felületi feszültsége a növekedési faktor függvényében



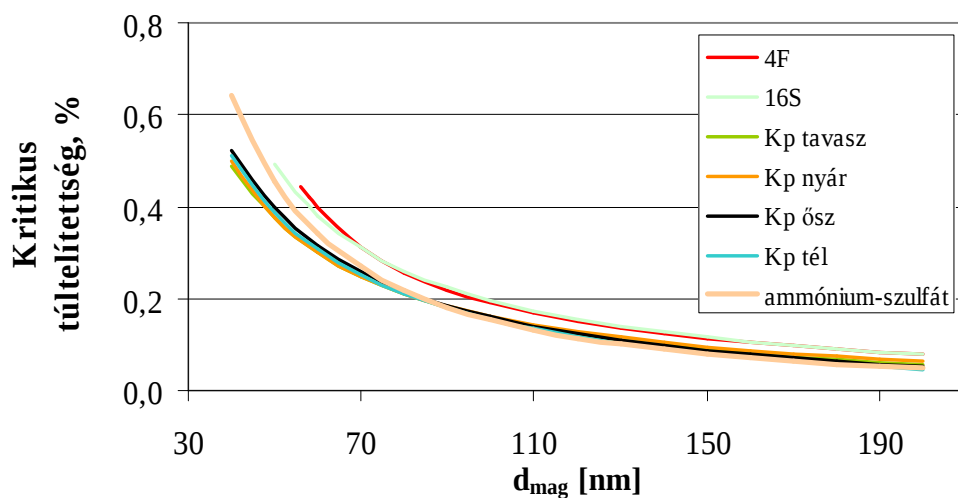
3.21 ábra A K-pusztán gyűjtött légköri aeroszol minták és a biomassza égetésből származó minták vízaktivitása a növekedési faktor függvényében

A vízaktivitás tekintetében a felületi feszültséggel ellentétes tendencia figyelhető meg: az aeroszol vízdoldható komponensei legnagyobb mértékben a téli, legkisebb mértékben pedig a nyári mintában csökkentették adott növekedési faktorú oldatban a vízaktivitást (3.21 ábra). Ennek magyarázata azonban elsősorban nem a szerves vegyületek tulajdonságaiban, hanem a szervesetlen sók arányában keresendő: a szervesetlen sók (elsősorban ammónium szulfát) erősebb elektrolitok, mint az aeroszolt alkotó szerves vegyületek, így az oldatban levő ionok koncentrációját a szervesetlen ionok nagymértékben meghatározzák. A téli, illetve a tavaszi mintában a szervesetlen sók a teljes tömeg 56-57%-át alkották, míg a nyári és az őszi mintákban ez az arány rendre 42% és 45% volt (3.7 táblázat).

3.7 táblázat A különböző évszakokban gyűjtött k-pusztai aeroszol alapvető kémiai elemzésének a modellszámítás szempontjából lényeges eredményei

| Minta neve | TC a teljes szűrőn [µg] | WSOC a teljes szűrőn [µg] | szervetlen komponensek tömege/teljes tömeg [%] | szervetlen komponensek tömege/WSOC tömeg |
|------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Kp tavasz  | 37 700                  | 17 100                    | 57                                             | 5,0                                      |
| Kp nyár    | 26 100                  | 8 940                     | 42                                             | 3,6                                      |
| Kp ősz     | 55 600                  | 23 800                    | 45                                             | 3,3                                      |
| Kp tél     | 78 000                  | 31 700                    | 56                                             | 5,2                                      |

Miután rendelkezésre álltak a vízaktivitás és a felületi feszültség adatok a GF függvényében, az ezekre illesztett görbék segítségével és a Köhler egyenlet (1.1 egyenlet) alkalmazásával különböző száraz sugarú aeroszol részecskékre kiszámítottam a túltelítettséget a csepp sugarának függvényében az egyes minták esetében. Ezen görbék maximumai meghatározták az adott száraz sugarú részecske kritikus túltelítettségét. A kritikus túltelítettséget a száraz részecske méretének függvényében ábrázolva a 3.22 ábrához jutottam, amelynek segítségével összehasonlíthatjuk, hogy a különböző részecskék milyen körülmények között aktiválódnak. A különböző évszakban gyűjtött minták felületi feszültségre, illetve vízaktivításra gyakorolt ellentétes hatásának következtében a kritikus túltelítettségben a k-pusztai aeroszolban (amely kevésbé szennyezett kontinentális, ún. vidéki aeroszolként általánosítható) nem mutatható ki évszakai változás annak ellenére sem, hogy az aeroszol kémiai összetétele az egyes évszakokban eltérő (a négy görbe gyakorlatilag együtt fut). Ez az eredmény az éghajlati modellezés szempontjából azért lényeges és kedvező, mert így a kritikus túltelítettség a száraz részecske méretének függvényében az évszaktól függetlenül számítható.



3.22 ábra A K-pusztán gyűjtött légköri aeroszol minták és a biomassza égetésből származó minták kritikus túltelítettségének változása a száraz mag átmérőjének függvényében

Az aeroszol szerves komponensei felhőképződésre gyakorolt hatásának vizsgálata kapcsán gyakran felteszik azt a kérdést, hogy a szerves komponenseket is tartalmazó aeroszol részecske könnyebben vagy nehezebben (azaz kisebb vagy nagyobb túltelítettségen) aktiválódik-e, mint a csak szervesetlen sót tartalmazó részecske. Ezért a 3.22 ábrán összehasonlításként bemutatom a kontinentális finom aeroszolban domináns ammónium-szulfát aktiválódási görbét is. Megállapíthatjuk, hogy a szerves és szervesetlen alkotókat egyaránt tartalmazó aeroszol gyakorlatilag ugyanolyan túltelítettségen aktiválódik, mint a tiszta ammónium szulfát részecske. Sőt, igen kis száraz méret esetén a kevert részecskék kisebb túltelítettségen aktiválódnak, mert kis cseppek esetén a Kelvin hatás (és így a szerves komponensek felületi feszültség csökkentő képessége) nagyobb jelentőséggel bír. Megjegyzem, légköri viszonyok között a felhőképződés jellemzően 0,5%-nál kisebb kritikus túltelítettségen következik be, ahol viszont elsősorban a nagyobb részecskék aktiválódnak és így a 3.22 ábrán látható különbségnek nincs különösebb gyakorlati jelentősége. Jó közelítéssel tehát azt mondhatjuk, hogy a vegyes összetételű aeroszol részecskék úgy aktiválódnak, mint a tiszta ammónium-szulfát részecskék, azaz ebből a szempontból a szerves komponensek jelenléte nincs hatással a felhőképződésre. Véleményem szerint azonban a kérdést másképp kell feltenni: „Mi lenne, ha a szerves komponensek nem lennének jelen az aeroszolban?” A 3.7 táblázatban láttuk, hogy az aeroszol tömegének

közelítőleg a fele szerves anyag. Tehát, ha a szerves komponensek nem lennének az aeroszolban, akkor az aeroszol tömegkoncentrációja fele lenne a jelenleginek. Ha képzeletben eltávolítjuk a részecskék anyagának felét, akkor sugaruk 20-25%-kal csökken. Ha viszont a részecskék méretét változatlanul hagyjuk, akkor az adott méretű részecskék számkoncentrációja csökken a felére. Tehát megállapíthatjuk, hogy a szerves vegyületek jelenléte a potenciális kondenzációs magvak számának és/vagy méretének növelése révén jelentős hatással van a felhőképződésre. Nem szabad azonban megfeledkezni arról, hogy a nagytérfogatú mintavevővel kvarcszűrőre gyűjtött mintából csak az átlagos összetételre vonatkozó eredmények kaphatók; a hatás mértékének pontosabb meghatározásához nagyszámú, különböző méretű egyedi részecske kémiai összetételét kellene ismerni, mert az egyedi részecskék tulajdonsága az átlagtól eltérhet.

A 3.8 fejezetben bemutatott eredmények K-pusztán gyűjtött aeroszokra vonatkoznak. A teljesebb kép érdekében azonban sarkvidéki (Ny-Ålesund, Spitzbergák) és tengeri (Mace Head, Írország) környezetben gyűjtött, biomassza égetésből származó (laboratóriumi berendezés, Max Planck Institute for Chemistry, Mainz), tengeri környezetben gyűjtött, de biomassza égetés által szennyezett (Kaikoura, Új-Zéland) mintákat is vizsgáltunk/vizsgálunk. A biomassza égetésből származó eredményeket a 3.22 ábrán is feltüntettem. Megállapíthatjuk, hogy mind a lángoló (4F jelű minta), mind a füstölő (16S jelű minta) égés körülményei között gyűjtött aeroszol nehezebben aktiválódik, mint a K-pusztán gyűjtött aeroszol. A felületi feszültség és az aktivitási vizsgálatokkal kimutattuk, hogy az eltérés oka az, hogy a biomassza égetésből származó aeroszolban a szerves ionok aránya szinte elhanyagolható (a 4F mintában 2,4 m/m%, a 16S mintában 0,1%), így a vízaktivitást az oldott anyag adott GF esetén kisebb mértékben csökkenti (Kiss és Janitsek, 2007). A K-pusztán és a biomassza égetés során gyűjtött aeroszol minták elemzése is igazolta, hogy a finom aeroszol szerves komponenseinek felhőképződésre gyakorolt hatását csak a szerves és szervesetlen alkotók komplex rendszerének tanulmányozásán keresztül lehet megbízhatóan megbecsülni. Egy vagy több szerves modellvegyület vizsgálata az alapvető folyamatok, kölcsönhatások megértéséhez hasznos megközelítés, de a légköri aeroszorról reális képet csak úgy kaphatunk, ha valódi alkotóit tanulmányozzuk, lehetőleg a szerves és szervesetlen alkotók egymásra gyakorolt hatását is figyelembe véve. Az általam kidolgozott módszer ehhez nyújt segítséget.

## ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Szilárd fázisú extrakción alapuló elválasztási módszert dolgoztam ki a légköri aeroszol vízben oldódó szerves komponenseinek tiszta formában történő kinyerésére. Az eljárás segítségével a savas és semleges jellegű vízzoldható szerves anyag számottevő része (a vízben oldódó szerves hányad átlagosan 60 %-a) a szervesetlen ionoktól és az erősen poláris szerves vegyületektől elválasztható csekély mértékű anyagvesztés mellett. A módszer révén olyan analitikai vizsgálatok váltak lehetségessé, melyeket légköri szerves aeroszol jellemzésére a zavaró szervesetlen ionok jelenléte miatt korábban még soha nem alkalmaztak.

2. A tiszta formában kinyert szerves anyagról UV-, fluoreszcens-, FTIR spektroszkópiai, elemanalitikai és tömegspektrometriás vizsgálatok segítségével bizonyítottam, hogy zömében ún. humuszszerű anyagot tartalmaz. Különböző környezetben gyűjtött aeroszol minták elemzése során megállapítottam, hogy a humuszszerű vegyületek a légköri aeroszol vízzoldható frakciójának általános alkotói. Kísérleteim alapján elsőként publikáltam a módszert és a humuszszerű anyag elemi összetételére vonatkozó adatokat. Ennek alapján, jórészt kísérleti eredményekre alapozva megbecsültem a közvetlenül mérhető összes szerves szén és a szerves anyag tömege közötti szorzótényező értékét, melynek az aeroszol tömegmérés felállításában van jelentősége.

3. Kísérleti úton, egymástól független módszerek, ultraszűrés, gőznyomás ozmometria és folyadékkromatográf-elektrospray-tömegspektrometria egyidejű alkalmazásával elsőként határoztam meg az izolált humuszszerű anyag átlagos molekulatömegét. Megállapítottam, hogy az aeroszolban előforduló humuszszerű anyag lényegesen kisebb molekulatömegű, mint a felszíni vizekben vagy talajban található fulvó- és huminsavak, vagyis teljesen más eredetűnek feltételezhető.

4. Nemzetközi együttműködésben tanulmányoztam az elválasztott humuszszerű szerves anyag higroszkópos növekedési jellemzőit tandem differenciális mobilitás analízátorral. A kísérleti eredményeket egyensúlyi modellel értelmezve megállapítottam, hogy az aeroszolrészecskék higroszkópos növekedésében a szervesetlen sók a meghatározók, a humuszszerű anyaghoz a vízfelvétel csak csekély hányada (6-9%) rendelhető. Megállapítottam azt is, hogy a vízben oldódó szerves frakció 1. pontban ismertetett szilárd fázisú extrakciós módszerrel nem izolált mintegy 40%-ának tulajdonítható a vízfelvétel 14-32%-a, ami ezen frakció jövőbeni vizsgálatának szükségességét vetíti előre.

5. Kísérletileg tanulmányoztam és a felhőképződés szempontjából értelmeztem a humuszszerű anyag a víz felületi feszültségét csökkentő hatását. Megállapítottam, hogy a humuszszerű anyag a cseppképződés kezdeti stádiumára számított koncentrációban 25-45 %-kal csökkenti a víz felületi feszültségét, továbbá hogy az irodalomban hasonló célból modellvegyületként használt dikarbonsavak vagy fulvósav sztenderdek egyikének sincs ehhez fogható mértékű hatása.

6. A felhőképződés leírására elsőként alkalmaztam a gőznyomás ozmometriát a vízaktivitás meghatározására. A módszer alkalmasságát szervesetlen és szerves modellvegyületekkel vizsgáltam, számításaim eredményeit kísérletileg meghatározott kritikus túltelítettség értékekkel összehasonlítva jó egyezést tapasztaltam. Az ozmolalitás mérésén alapuló módszer alkalmas tetszőleges számú szervesetlen és szerves komponenst tartalmazó oldat vizsgálatára, így a felhőképződés egyszerűsített Köhler egyenlettel történő modellezésében kényszerűségből alkalmazott feltevések/közelítések (pl. van't Hoff faktor értéke, molekulatömeg értéke) kiküszöbölhetők.

7. Számítási módszert és mintaelőkészítési eljárást dolgoztam ki a cseppképződés pillanatában fennálló oldatállapot jellemzésére, amelyet kísérletileg a légköri aeroszol vizes extraktumából állítottam elő. Az eljárás eredményeként tanulmányozható a szerves és szervesetlen alkotóknak a felületi feszültségre és a vízaktivitásra gyakorolt hatása a növekvő cseppben. A módszer előnye, hogy figyelembe veszi a szerves és szervesetlen alkotók egymásra gyakorolt hatását, változó koncentráció viszonyok mellett is. Ezzel lehetőség nyílt a komplex összetételű aeroszol minták ilyen jellegű vizsgálatára.

8. A kidolgozott mintaelőkészítési és mérési eljárással számos mintát megvizsgáltam. A K-pusztán négy évszakban gyűjtött minták elemzése kapcsán megállapítottam, hogy mind a felületi feszültségben, mind a vízaktivitásban megfigyelhető egy enyhe évszaki változás, amelyek azonban gyakorlatilag kiegyenlítik egymást a kritikus túltelítettség szempontjából. Ezek a tendenciák egyrészt az évszakonként változó szerves/szervesetlen aránynak, másrészt a szerves anyag összetételében fennálló különbségeknek tulajdoníthatók. Megállapítottam, hogy a szerves és szervesetlen alkotókat egyaránt tartalmazó aeroszol az ammónium-szulfáthoz hasonló körülmények között aktiválódik. Ezzel szemben a biomasza égetésből származó aeroszol esetében lényegesen nagyobb túltelítettségre volt szükség az aktiválódáshoz, aminek oka a szervesetlen alkotók hiánya volt. Tehát megállapíthatjuk, hogy *bizonyos esetekben* a szerves vegyületek jelenléte a potenciális kondenzációs magvak számának és/vagy méretének növelése révén jelentős hatással van a felhőképződésre.

## IRODALOMJEGYZÉK

Andreae, M. O. and A. Gelencsér, Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3131–3148, 2006

Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms, H., Van Grieken, R., Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season, *Journal of Geophysical Research*, 95, 16,971–16,985, 1990.

Artaxo, P., Hansson, H.C., Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon basin, *Atmospheric Environment*, 29, 393–402, 1995.

Bank, S., Castillo, R., Analysis of organic matter from cloud particles, *Geophysical Research Letters*, 14, 3, 210-212, 1987.

Cachier, H., Bremond, M.P., Buat-Ménard, P., Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method, *Tellus*, 41B, 379-390, 1989.

Cachier, H., Carbonaceous combustion aerosol, In: Harrison, R.M., and Van Grieken, R. (Eds.), *Atmospheric Particles*, John Wiley & Sons Ltd., pp 295-348, 1998.

Cadle, S.H., Dasch, J.M., Wintertime concentrations and sink of atmospheric particulate carbon at a rural location in northern Michigan, *Atmospheric Environment*, 22, 1373–1381, 1988.

Cappiello, A., De Simoni, E., Fiorucci, C., Mangani, F., Palma, P., Trufelli, H., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Molecular characterization of the water-soluble organic compounds in fogwater by ESIMS/MS *Environmental Science & Technology* 37 (7): 1229-1240 APR 1, 2003

Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmospheric Environment*, 33, 2771–2781, 1999.

Cavalli, F., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y.J., O'Dowd, C.D., Putaud, J.-P., Dell'Acqua, A., Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 109 (D24). doi:10.1029/2004JD005137, 2004.

Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A., Purcell, R.G., The DRI Thermal/Optical Reflectance Carbon Analysis System: Description, Evaluation and Applications in U.S. Air Quality Studies, *Atmospheric Environment*, 27A(8): 1185-1201, 1993.

Chow, J.C., Watson, J.G., Fujita, E.M., Lu, Z., Lawson, D.R., Ashbaugh, L.L., Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol in the Southern California air quality study, *Atmospheric Environment*, 28, 2061–2080, 1994.

Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S.A., Vega, E., Chemical composition of PM 2.5 and PM 10 in Mexico City during winter 1997, *The Science of the Total Environment*, 287, 177-201, 2002.

Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W., Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, *Science* Vol. 303, 1173, 2004

Clegg, S. L., Brimblecombe, P., and Wexler, A. S.: Thermodynamic model of the system  $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_2 - 4 - \text{NO}_3 - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  at 298.15K, *J. Phys. Chem. A*, 102, 2155–2171, 1998.

Clegg, S.L. and J. H. Seinfeld, Thermodynamic models of aqueous solutions containing inorganic electrolytes and dicarboxylic acids at 298.15 K. I. The acids as non-dissociating components. *J. Phys. Chem. A* 110, 5692-5717., 2006

Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Characterization of water soluble organic compounds in atmospheric aerosol: a new approach, *Journal of Geophysical Research*, 105 (D1), 1481-1489, 2000.

Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Putaud, J.P., 2001. Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment* 5 (21), 3691–3699.

E. Dinar, I. Taraniuk, E. R. Graber, S. Katsman, T. Moise, T. Anttila, T. F. Mentel and Y. Rudich, Cloud Condensation Nuclei properties of model and atmospheric HULIS. *Atmos. Chem. Phys.*, 2006, 6, 2465–2481.

Dinar, E., T. F. Mentel, and Y. Rudich, The density of humic acids and humic like substances (HULIS) from fresh and aged wood burning and pollution aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5213–5224, 2006

Duarte, R.M.B.O, Pio, C.A., and Duarte, A.C., 2005: Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions, *Analytica Chimica Acta*, 530, 7-14

Eidels-Dubovoi, S., Aerosol impacts on visible light extinction in the atmosphere of Mexico City, *The Science of the Total Environment*, 287, 213-220, 2002.

Facchini, M.C., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencsér, A., Kiss, Gy., Krivácsy, Z., Mészáros, E., Hansson, H.C., Alsberg, T., Zebühr, Y., Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air, *Journal of Geophysical Research*, 104, 26821-26832, 1999a.

Facchini, M.C., Mircea, M., Fuzzi, S., Charlson, R.J., Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets, *Nature* 401, 257–259, 1999b

Facchini M. C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., Loglio, G., 2000: Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmos. Environ.* 34 (28): 4853-4857.

Facchini, M.C., Mircea, M., Fuzzi, S., Charlson, R. J., 2001: Comments on "Influence of soluble surfactant properties on the activation of aerosol particles containing inorganic solute" *J. Atm. Sci.*, 58, 1465

Feng, J. and D. Möller Characterization of Water-Soluble Macromolecular Substances in Cloud Water *J. Atm. Chem.* 48: 217–233, 2004

Fuzzi, S., Zappoli, S., The organic component of fog droplets, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Clouds and Precipitation*, Zurich, Switzerland, 1077-1079, 1996.

Fuzzi, S., Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Mircea, M., Tagliavini, E., 2001. A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosols. *Geophysical Research Letters* 28 (21), 4079–4082.

Gao, S., J. D. Surratt, E. M. Knipping, E. S. Edgerton, M. Shahgholi, and J. H. Seinfeld (2006), Characterization of polar organic components in fine aerosols in the southeastern United States: Identity, origin, and evolution, *J. Geophys. Res.*, 111, D14314, doi:10.1029/2005JD006601.

Gelencsér, A., Hoffer, A., Molnár, Á., Krivácsy, Z., Kiss, G., Mészáros, E., Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, No. 5, 823-831, 2000a.

Gelencsér, A., Mészáros, T., Blazsó, M., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Mészáros, E., Structural characterisation of organic matter in fine tropospheric aerosol by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37, 173-183, 2000b.

Gelencsér, A., Hoffer, A., Kiss, G., Tombácz, E., Krudi, R., Bencze, L., In-situ formation of light-absorbing organic matter in cloud water, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45: 25–33, 2003.

Gelencsér, A., *Carbonaceous Aerosol*, Springer, Dordrecht, 2004

Gray, H.A., Cass, G.R., Huntzicker, J.J., Heyerdahl, E.K., Rau, J.A., Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentration in Los Angeles, *Environmental Science and Technology*, 20, 580-589, 1986.

Hansen, A.D.A., Bodhaine, B.A., Dutton, E.G., Schnell, R.C., Aerosol blackcarbon measurements at the South Pole: initial results 1986–1987, *Geophysical Research Letters* 15, 1193–1196, 1988.

Hansen, A. R. and Beyer, K. D.: Experimentally determined thermodynamical properties of the malonic acid/water system: Implication for atmospheric aerosols, *J. Phys. Chem. A*, 108(16), 3457–3466, 2004.

Havers, N., Burba, P., Lambert, J., Klockow, D., Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 29, 45-54, 1998a.

Havers, N., Burba, P., Klockow, D., Klockow-Beck, A., Characterization of humic-like substances in airborne particulate matter by capillary electrophoresis, *Chromatographia*, 47, 619-624, 1998b.

Heintzenberg, J., Size-segregated measurements of particulate elemental carbon and aerosol light absorption at remote arctic locations, *Atmospheric Environment*, 16, 2461–2469, 1982.

Hitzenberger, R., Berner, A., Giebl, H., Kromp, R., Larson, S.M., Rouc, A., Koch, A., Marischka, S., Puxbaum, H., Contribution of carbonaceous material to cloud condensation nuclei concentrations in European background (Mt. Sonnblick) and urban (Vienna) aerosols, *Atmospheric Environment* 33, 2647–2659, 1999.

Hlavay, J., Polyák, K., Bódog, I., Molnár, A., Mészáros, E., Distribution of trace elements in filter-collected aerosol samples, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354, 227–232, 1996.

A. Hoffer, G. Kiss, M. Blazsó, A. Gelencsér "Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) formed from a lignin-type precursor in model cloud water" *Geophysical Research Letters*, 2004, Vol. 31, L06115, doi:10.1029/2003GL018962

Huntzicker, J.J., Johnson, R.L., Shah, J.J. and Cary, R.A., Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by a thermal-optical method, In: Wolff, G.T. and Klimisch, R. L. (Eds.), *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*, New York, Plenum Press: 79-88, 1982.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2001. évi jelentés, <http://www.ipcc.ch/present/graphics/2001syr/large/06.01.jpg>

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2007. évi jelentés, [http://ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/Report/AR4WG1\\_Print\\_Ch02.pdf](http://ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/Report/AR4WG1_Print_Ch02.pdf)

Jaffrezo, J.L., Aymoz, G., Delaval, C., Cozic, J., Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps. *Atm. Chem. Phys.* 5: 2809-2821 OCT 27 2005

Jennings, S.G., McGovern, F.M., Cooke, W.F., Carbon mass concentration measurements at Mace Head, on the west coast of Ireland, *Atmospheric Environment*, 27A, 1229–1239, 1993.

Kaiser, D.P. and Quian, Y., Decreasing trends in sunshine duration over China for 1954–1998: Indication of increased haze pollution?, *Geophysical Research Letters*, Vol. 29, No. 21, 2042, 2002

Kaneyasu, N., Murayama, S., High concentrations of blackcarbon over middle latitudes in the North Pacific Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 105, 19881–19890, 2000.

Kawamura K., Kasukabe H., Barrie L.A. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, *Atmospheric Environment*, 30 (10-11): 1709-1722, 1996

Kebarle, P., Ho, Y., On the mechanism of electrospray mass spectrometry, In: Cole, R.B. (Ed.), *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York, pp. 3–63, 1997.

Kim, Y.P., Moon, K.-C., Shim, S.-G., Lee, J.H., Kim, J.Y., Fung, K., Carmichael, G.R., Song, C.H., Kang, C.H., Kim, H.-K., Lee, C.B., Carbonaceous species in fine particles at the background sites in Korea between 1994 and 1999, *Atmospheric Environment*, 34, 5053–5060, 2000.

Kiss, G., Varga, B., Gelencsér, A., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Alsberg, T., Persson, L., Hansson, H.C., Facchini, M.C., Characterisation of polar organic compounds in fog water, *Atmospheric Environment*, 35, 2193-2200, 2001.

Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., Ganszky I., Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, No. D21, art. no. 8339, 2002.

Kiss, G., Tombácz, E., Varga, B., Alsberg, T., Persson, L., Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol, *Atmospheric Environment*, 37, 3783-3794, 2003.

Kiss, G. and H.-C. Hansson, Application of osmolality for the determination of water activity and the modelling of cloud formation, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 1–23, 2004

Kiss, G., Tombácz, E., Hansson, H.C., Surface Tension Effects of Humic-Like Substances in the Aqueous Extract of Tropospheric Fine Aerosol, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50, 279-294, 2005

Kiss Gy. és Janitsek Sz.: A légköri aeroszol szerves komponenseinek hatása a felhőképződésre, *Felhőfizika és mikrometeorológia. 32. Meteorológiai Tudományos napok* (Szerkesztette: Weidinger T. és Geresdi I.), *Országos Meteorológiai Szolgálat*, Budapest, 2007. 32-39. (In press)

Klavins, M., Aquatic humic substances: Characterisation, Structure and Genesis, University of Riga, pp 78-104, 1997.

Kleefeld, S., Hoffer, A., Krivácsy, Z., Jennings, S.G., Importance of organic and black carbon in atmospheric aerosols at Mace Head, on the West Coast of Ireland (531190N, 91540W), *Atmospheric Environment*, 36, 4479–4490, 2002.

Köhler, H., 1936: The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Trans. Far. Soc.* 32,1152-1161.

Koehler, K. A., Kreidenweis, S. M., DeMott, P. J., Prenni, A. J., Carrico, C. M., Ervens, B., and Feingold, G.: Water activity and activation diameters from hygroscopicity data-Part II.: Application to organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 795–809, 2006,

Kreidenweis S. M., K. Koehler, P. J. DeMott, A. J. Prenni, C. Carrico, and B. Ervens Water activity and activation diameters from hygroscopicity data – Part I: Theory and application to inorganic salts *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1357–1370, 2005

Krivácsy, Z., Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., Sárvári, Zs., Gelencsér, A., Molnár, Á., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Zappoli, S., Andracchio, A., Alsberg, T., Hansson, H.C., Persson, L., Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis, *Atmospheric Environment*, 34, 4273-4281, 2000.

Krivácsy, Z., Hoffer, A., Sárvári, Zs., Temesi, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S., Jennings, S.G., Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites, *Atmospheric Environment*, 35, 6231–6244, 2001a.

Krivácsy, Z., Gelencsér, A., Kiss, G., Mészáros, E., Molnár, Á., Hoffer, A., Mészáros, T., Sárvári, Zs., Temesi, D., Varga, B., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39 (3), 235-259, 2001b.

Krivácsy, Z., G. Kiss, D. Ceburnis, G. Jennings, W. Maenhaut, I. Salma, D. Shooter Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments, *Atm. Res.* 2007, in press

Kunit, M., Puxbaum, H., Enzymatic determination of the cellulose content of atmospheric aerosols, *Atmospheric Environment*, 30, 1233-1236, 1996.

Lannefors, H., Heintzenberg, J., Hansson, H.C., A comprehensive study of physical and chemical parameters of the Arctic summer aerosol; results from the Swedish expedition Ymer-80, *Tellus* 35B, 40–54, 1983.

Lavanchy, V.M.H., Gäggeler, H.W., Nyeki, S., Baltensperger, U., Elemental carbon (EC) and blackcarbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch, *Atmospheric Environment*, 33, 2759–2769, 1999.

Leenheer, J.A., Rostad, C.E., Gates, P.M., Furlong, E.T., Ferrer, I., Molecular resolution and fragmentation of fulvic acid by electrospray ionization/multistage tandem mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 73 (7), 1461-1471, 2001.

Likens, G.E., Edgerton, E.S., Galloway, J.N., The composition and deposition of organic carbon in precipitation, *Tellus*, 35B, 16-24, 1983.

Limbeck, A., Kulmala, M., Puxbaum, H., Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, *Geophysical Research Letters*, Vol. 30, No. 19, 1996, 2003.

Liousse, C., Cachier, H., Jennings, S.G., Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: variation of the specific attenuation cross-section, *Atmospheric Environment*, 27A, 1203-1211, 1993.

Li, Y., Williams, A.L. and Rood, M.J., 1998: Influence of soluble surfactant properties on the activation of aerosol particles containing inorganic solute. *J. Atm. Sci.* 55, 1859-1866.

Macias, E.S., Zwicker, J.O., Ouimette, J.R., Hering, S.V., Friedlander, S.K., Cahill, T.A., Kuhlmei, G.A., Richards, L.W., Regional haze case studies in the southwestern U.S.FI. Aerosol chemical composition, *Atmospheric Environment* 15, 1971–1986, 1981.

Malm, W.C., Gebhart, K.A., Source apportionment of organic and light-absorbing carbon using receptor modelling techniques, *Atmospheric Environment*, 30, 843–855, 1996.

Matthias-Maser, S., Obolkinb, V., Khodzer, T., Jaenicke, R., Seasonal variation of primary biological aerosol particles in the remote continental region of Lake Baikal/Siberia, *Atmospheric Environment*, 22, 3805–3811, 2000.

Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M.O., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., Artaxo, P., Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction, *Journal of Geophysical Research*, 107, D20, 8091, 2002. doi:10.1029/2001JD000522.

Merck, Chrom Book, 2nd edition, Merck KGaA, Darmstadt, pp. 25-30, 1997.

Mészáros, E., *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1999.

Mészáros, E., Structure of continental clouds before the industrial era: a mystery to be solved, *Atmospheric Environment*, Vol. 26A, No. 13, 2469-2470, 1992.

Mészáros, E., *Levegőkémia*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1997.

Mészáros, E., Molnár Á., Ogren, J., Scattering and absorption coefficients vs. chemical composition of fine atmospheric aerosol particles under regional conditions in Hungary, *Journal of Aerosol Science*, 29 (10): 1171-1178, 1998.

Mircea, M., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S. and Charlson, R.J.: The influence of the organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types, *Tellus* 54B, 74-81., 2002.

Mircea, M., Facchini, M.C., Decesari, S., Cavalli, F., Emblico, L., Fuzzi, S., Vestin, A., Rissler, J., Swietlicki, E., Frank, G., Andreae, M.O., Maenhaut, W., Rudich, Y. and Artaxo P.: Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3111-3126, 2005.

Molnár, A., Mészáros, E., Polyák, K., Borbély-Kiss, I., Koltay, E., Szabó, G., Horváth, Z., Atmospheric budget of different elements in aerosol particles over Hungary, *Atmospheric Environment*, 29, 1821– 1828, 1995.

Molnár, Á., Mészáros, E., Hansson, H.C., Karlsson, H., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles, *Atmospheric Environment*, 33, 2745– 2750, 1999.

Mukai A., Ambe, Y., Characterisation of humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin, *Atmospheric Environment*, 20, 813-819, 1986.

Novakov, T., Penner, J.E., Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations, *Nature*, 365, 823-826, 1993.

Novakov, T., Corrigan, C.E., Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles, *Geophysical Research Letters*, 23, 2141-2144, 1996.

Ohta, S., Okita, T., Measurements of particulate carbon in urban and marine air in Japanese areas, *Atmospheric Environment*, 18, 2439–2445, 1984.

Peng, C., Chan, M. N., Chan, C. K.: The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: Measurements and UNIFAC predictions, *Environment Science Technology*, 35, (22), 4495-4501, 2001.

Pettersson, C., J. Ephraim, and B. Allard, On the composition and properties of humic substances isolated from deep groundwaters and surface waters, *Org. Geochem.*, 21, 443–451, 1994.

Pfeifer, T., Klaus, U., Hoffmann, R., Spiteller, M., Characterisation of humic substances using atmospheric pressure chemical ionisation and electrospray ionisation mass spectrometry combined with size-exclusion chromatography, *Journal of Chromatography A* 926 (1), 151-159, 2001.

Plancque, G., Amekraz, B., Moulin, V., Toulhoat, P., Moulin, C., Molecular structure of fulvic acids by electrospray with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 15 (10), 827-835, 2001.

Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Mangoni, M., Virkkula, A., Raes, F., Maring, H., Prospero, J.M., Swietlicki, E., Berg, O.H., Hillamo, R., Mäkelä, T., Chemical mass closure and assessment of the origin of the submicron aerosol in the marine boundary layer and the free troposphere at Tenerife during ACE, *Tellus* 52B, 141–168, 2000.

Pruppacher, H. R. and Klett, J. D.: *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 954, 1997.

Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D., *Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle*, *Science* Vol. 294, 2119-2124, 2001.

Rau, J.A., Khalil, M.A.K., Anthropogenic contributions to the carbonaceous content of aerosol over the Pacific Ocean, *Atmospheric Environment*, 27A, 1297–1307, 1993.

Reemtsma, T., These, A., Venkatachari, P., Xia, X.Y., Hopke, P.K, Springer, A., Linscheid, M., Identification of fulvic acids and sulfated and nitrated analogues in atmospheric aerosol by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *ANALYTICAL CHEMISTRY* 78 (24): 8299-8304 DEC 15, 2006

Rice, J.A., Weil, D.A., Humic substances in the global environment and implications on human health, In: Senesi, N., Miano, T.M. (Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, pp. 355–359, 1994.

Robinson, R. A. and Stokes, R. H.: *Electrolyte solutions*, Butterworths Publications, London,

Rodhe, H., 1999: Atmospheric chemistry - Clouds and climate, *Nature* 401 (6750): 223

Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation, *Atmospheric Environment*, 27A, 8, 1309-1330, 1993.

Rood, M.J., Williams, A.L., 2001: Comments on "Influence of soluble surfactant properties on the activation of aerosol particles containing inorganic solute" – Reply, *J. Atm. Sci.* 58, 1468-1473.

Rosen, H., Hansen, A.D., Novakov, T., Role of graphitic carbon particles in radiative transfer in the arctic haze, *Science of the Total Environment*, 36, 103–110, 1984.

Rosenørn, T., Kiss G. and Bilde, M.: Cloud droplet activation of saccharides and levoglucosan particles, *Atmospheric Environment*, 40, 1794

Salma, I., Maenhaut, W., Zemplén-Papp, É., Záray, Gy., Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species, *Atmospheric Environment*, 35, 4367–4378, 2001.

Salma, I., Chi, X., Maenhaut, W., Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary, *Atmospheric Environment* 38, 27–36, 2004.

Samburova, V., R. Zenobi, and M. Kalberer, Characterization of high molecular weight compounds in urban atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2163–2170, 2005

Sárvári, Zs., Krivácsy, Z., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Wessel, S., Jennings, S.G., Low-molecular weight carboxylic acids in atmospheric aerosol at different European sites, *Journal of Aerosol Science*, 30, S261-S262, 1999.

Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., Organics alter hygroscopic behaviour of atmospheric particles, *Journal of Geophysical Research*, 100, 18755-18770, 1995.

Saxena, P., Hildemann, L.M., Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 57-109, 1996.

Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H.J., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H.M., Giesen, K-P., Hitztenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J-P., Toom-Sauntry, D., Puxbaum, H., Results of the „carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmospheric Environment*, 35, 2111-2121, 2001.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons. Inc., New York, 1998.

Sempere, R., Kawamura, K., Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 28, 449-459, 1994.

Sexton, K., Liu, K-S., Hayward, S.B., Spengler, J.D., Characterization and source apportionment of wintertime aerosol in a wood-burning community, *Atmospheric Environment* 19, 1225–1236, 1985.

Shulman, M.L., Jacobson, M.C., Charlson, R.J., Synovec, R.E., Young, T.E., Dissolution behaviour and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, *Geophysical Research Letters*, 23, 277-280, 1996.

Sisler, J.F., Malm, W.C., The relative importance of soluble aerosols to spatial and seasonal trends of impaired visibility in the United States, *Atmospheric Environment*, 28, 851-862, 1994.

Sloane, C.S., Watson, J., Chow, J., Pritchett, L., Richards, L.W., Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver, *Atmospheric Environment*, 25A, 1013-1024, 1991.

Sun, J. and Ariya, P. A.: Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review, *Atmos. Environ.*, 40, 795–820, 2006.

Surratt, J.D., J. Kroll, T. Kleindienst, E. Edney, M. Claeys, A. Soroshian., N.L. Ng, J. Offenberg, M. Lewandowski, M. Jaoui, R.C. Flagan, and J. H. Seinfeld, Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 517-527

Tombácz, E., 1999: Colloidal properties of humic acids and spontaneous changes of their colloidal state under variable solution conditions, *Soil Sci.* 164 (11): 814-824.

Tuckermann, R. and Cammenga, H. K.: The surface tension of aqueous solutions of some atmospheric water-soluble organic compounds, *Atmos. Environ.*, 38, 6135–6138, 2004.

Turpin, B. J., P. Saxena, and E. Andrews, Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: Problems and prospects, *Atmos. Environ.*, 34, 2983– 3013, 2000.

U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), Air Quality Criteria for Particulate Matter, EPA/600/P-95/001, 1996.

Varga, B., G. Kiss, I. Ganszky, A. Gelencsér, and Z. Krivácsy, Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol, *Talanta*, 55(3), 561– 572, 2001.

Varga, Z., G. Kiss, and H.-C. Hansson, Modelling the cloud condensation nucleus activity of organic acids on the basis of surface tension and osmolality measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4601–4611, 2007

Weast, R. C.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1988.

Wise, M. E., Surrat, J. D., Curtis, D. B., Shilling, J. E., and Tolbert, M. A.: Hygroscopic growth of ammonium sulfate/dicarboxylic acid, *J. Geophys. Res.*, 108(D20), 4638, doi:10.1029/2003JD003775, 2003.

Wolff, G., Groblicki, P.J., Cadle, S.H., Countess, R.J., Particulate carbon at various location in the United States, In: Wolff, G.T., Klimisch, R.L. (Eds.), *Particulate Carbon Atmospheric Life Cycle*, Plenum Press, New York, pp. 297–315, 1982.

Wolff, G.T., Kelly, N.A., Ferman, M.A., Ruthkosky, M.S., Stroup, D.P., Korsog, P.E., Measurements of sulfur oxide, nitrogen oxides, haze and fine particles at a rural site on the Atlantic coast, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 36, 585–591, 1986a.

Wolff, G.T., Ruthkosky, M.S., Stroup, D.P., Korsog, P.E., Ferman, M.A., Wendel, G.J., Stedman, D.H., Measurements of SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and aerosol species on Bermuda, *Atmospheric Environment*, 20, 1229–1239, 1986b.

Yttri, K.E., C. Dye, and G. Kiss: "Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway" *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, 7, 4267-4279

Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, Á., Mészáros, E., Hansson, H.C., Rosman, K., Zebühr, Y., Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility, *Atmospheric Environment*, 33, 2733-2743, 1999.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom Mészáros Ernőnek, aki megtisztelt bizalmával és az MTA Levegőkémiai Kutatócsoportjának tagjai közé választott, ezzel lehetővé téve számomra, hogy ezen érdekes tudományterületen dolgozhassak. Köszönöm, hogy az elmúlt évek során mindig érezhettem támogatását.

Hálás szívvel gondolok Hlavay Józsefre, aki a kutatói pályán elindított, segített és biztatott, s akinek, sajnos, köszönetemet szóban már nem adhatom át. Hálás vagyok barátaimnak és kollegáimnak, Molnár Ágnesnek, Gelencsér Andrásnak, Krivácsy Zoltánnak a tartalmas beszélgetésekért és a baráti légkörért, amiben dolgozhattam. Köszönettel tartozom a Levegőkémiai Kutatócsoport és a PE Föld- és Környezettudományi Tanszék, valamint az Analitikai Kémia Tanszék dolgozóinak, különösen Gallóné Békefi Katalinnak és Bakos Józsefnének, amiért kutatásaimat hasznos tanácsokkal és saját munkájukkal segítették.

Külön köszönöm diplomázó és PhD hallgatóimnak, Varga Bálintnak, Ganszky Ildikónak, Galambos Istvánnak, Janitsek Szilviának, Varga Zsófiának, Törő Norbertnek, amiért körültekintő munkájukkal hozzájárultak a legújabb kutatási eredményekhez.

Köszönöm Tombácz Etelkának, amiért az ozmometriával megismertetett és szakértelmével tevékenyen bekapcsolódott kutatásainkba.

Köszönettel tartozom Bozó Lászlónak, amiért a k-pusztai mérőállomást évek óta használhatjuk kutatásainkhoz.

Hálás vagyok az MTA Bolyai Ösztöndíj Bizottságának, az OTKA-nak, az Európai Bizottság Marie Curie Ösztöndíj Bizottságának amiért anyagi támogatásuk révén elősegítették kutatói munkámat.

Végül, de nem utolsósorban köszönöm családomnak a megértő türelmet, segítséget, a biztos hátteret, ami nélkül nem lehetne eredményesen dolgozni és köszönöm gyermekeimnek, hogy egy fárasztó nap után is fel tudnak vidítani.

Kiss Gyula

