

Veszprémi Egyetem
Mérnöki Kar
Föld- és Környezettudományi Tanszék



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**A LÉGKÖRI AEROSZOL VÍZBEN OLDHATÓ SZERVES
ÖSSZETEVŐINEK VIZSGÁLATA FOLYADÉKKROMATOGRÁFIÁS
MÓDSZEREKKEL**

Készítette:

Varga Bálint

Környezettudományi Doktori Iskola

Konzulens:

Dr. Kiss Gyula, *tudományos főmunkatárs*

MTA Levegőkémiai Kutatócsoport

2005

**A LÉGKÖRI AEROSZOL VÍZBEN OLDHATÓ SZERVES ÖSSZETEVŐINEK
VIZSGÁLATA FOLYADÉKKROMATOGRÁFIÁS MÓDSZEREKKEL**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében
a Veszprémi Egyetem Környezettudományi
Doktori Iskolájához tartozóan.

Írta:
Varga Bálint

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem
.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem
.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem
.....
(aláírás)

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

Veszprém,
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....
.....
Az EDT elnöke

KIVONAT	6
ABSTRACT	7
PEZIOME	7
BEVEZETÉS	8
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	10
1.1 A LÉGKÖRI AEROSZOL DEFINÍCIÓJA ÉS ALAPVETŐ TULAJDONSÁGAI	10
1.2 A LÉGKÖRI AEROSZOL HATÁSAI	15
1.3 A LÉGKÖRI FINOM AEROSZOL SZÉNTARTALMÚ KOMPONENSEI	19
2. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK	30
2.1 ALKALMAZOTT VEGYSZEREK, REFERENCIA ANYAGOK.....	30
2.2 A MINTAVÉTEL KÖRÜLMÉNYEI.....	31
2.3 MINTAELŐKÉSZÍTÉS.....	33
2.4 AZ AEROSZOLMINTÁK ELEMZÉSÉNEK ESZKÖZEI, KÖRÜLMÉNYEI.....	34
3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	36
3.1 KÖDMINTÁK GÉLKROMATOGRÁFIÁS VIZSGÁLATA	36
3.2 AEROSZOLMINTÁK VIZES EXTRAKTUMÁNAK VIZSGÁLATA FOLYADÉKKROMATOGRÁFIA-TÖMEGSPEKTROMETRIA (LC-MS) ALKALMAZÁSÁVAL	42
3.2.1 <i>Az LC-MS módszer kidolgozása</i>	43
3.2.2 <i>Aeroszolextraktumok LC-MS vizsgálatának eredményei</i>	45
3.3 A LÉGKÖRI FINOM AEROSZOL VÍZBEN OLDHATÓ SZERVES HÁNYADÁNAK IZOLÁLÁSA SZILÁRD FÁZISÚ EXTRAKCIÓVAL (SPE).....	48
3.3.1 <i>Aeroszolminták vizes extraktumának frakcionálása szilárd fázisú extrakcióval</i>	48
3.3.2 <i>Különböző típusú SPE oszlopok hatékonyságának vizsgálata</i>	56
3.3.3 <i>A vízben oldható szerves anyag kinyerésének hatásfoka különböző mintákból</i> 60	
3.3.4 <i>Az Oasis HLB oszlop kapacitásának vizsgálata</i>	62

3.4	A LÉGKÖRI FINOM AEROSZOLT ALKOTÓ VÍZBEN OLDHATÓ SZERVES VEGYÜLETEK ÁTLAGOS MOLEKULAMÉRETÉNEK VIZSGÁLATA	64
3.4.1	<i>A HPLC-MS vizsgálatok eredményeinek értékelése</i>	68
3.4.2	<i>Aeroszol vizes extraktumának ultraszűrési vizsgálata</i>	75
3.5	A LÉGKÖRI FINOM AEROSZOL SZILÁRD FÁZISÚ EXTRAKCIÓVAL IZOLÁLT SZERVES HÁNYADÁNAK ELEMENALÍZISE, SPEKTROSKÓPIAI TULAJDONSÁGAINAK ÉS FELÜLETI FESZÜLTSGÉNEK VIZSGÁLATA.....	78
3.6	AZ IZOLÁLT SZERVES ANYAG TULAJDONSÁGAINAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA FULVÓSAV REFERENCIA ANYAGÉVAL.....	85
3.7	A LÉGKÖRI AEROSZOL HUMUSSZERŰ ANYAGÁNAK LEHETSÉGES EREDETE.....	89
4.	ÖSSZEFOGLALÁS	93
	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	97
	MAJOR RESULTS	99
	IRODALMI HIVATKOZÁSOK	101
	A SZERZŐ PUBLIKÁCIÓI A DOLGOZAT TÉMÁJÁBAN	109
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	110

KIVONAT

A doktori munka elsődleges célkitűzése a kontinentális légköri finom aeroszolban megtalálható vízoldható szerves összetevők átlagos molekulatömegének becslése volt.

A szerző fordított fázisú folyadékkromatográfiás módszert fejlesztett ki atmoszferikus nyomású electrospray ionizációt alkalmazó tömegspektrometriás detektálással (LC-MS) az átlagos molekulatömeg, illetve a molekulatömeg eloszlás vizsgálatára. A hatékony tömegspektrometriás detektálás megvalósítása érdekében a szerző szilárd fázisú extrakciós (SPE) módszert dolgozott ki, amely révén a légköri aeroszol szerves széntartalmának mintegy 60 %-át lehetett izolálni szervesen ionoktól mentes formában. Az izolált frakció 250 - 400 nm-es hullámhossz tartományban UV elnyelést mutató és fluoreszkáló, hidrofób részekkel is rendelkező poláris, részben savas vegyületekből épült fel, melyek polikonjugált rendszereket tartalmaztak. Az izolált szerves anyag sok tekintetben (UV, tömeg- és fluoreszcencia spektrum, elemi összetétel) hasonlított a fulvósavakhoz, ami arra utalt, hogy az SPE módszerrel a légköri aeroszol humusszerű anyagai (HULIS) izolálhatók. Különböző mintavételi helyeken gyűjtött aeroszolminták vizsgálata azt jelezte, hogy a humusszerű vegyületek a kontinentális légköri aeroszol általánosan előforduló meghatározó jelentőségű alkotói.

A kidolgozott szilárd fázisú extrakciós eljárás lehetővé tette olyan kémiai és fizikai vizsgálati módszerek alkalmazását az izolált szerves anyagok jellemzésére, amelyek eddig nem, vagy csak jóval kisebb hatékonysággal voltak alkalmazhatók (infravörös spektroszkópia, elemanalízis, felületi feszültség mérés, higroszkóposág meghatározása stb.).

Tizenöt aeroszolmintából izolált szerves anyag LC-MS felvételeinek statisztikai értékelése alapján az SPE-vel izolált frakciót hozzávetőleg 200 és 300 közötti átlagos molekulatömeggel jellemezhető komplex elegy alkotta. Az eredmény jól egyezett göznyomás ozmometria módszerével nyert adatokkal, továbbá egyes aeroszol minták vizes extraktumán végzett ultraszűrési vizsgálatok azt bizonyították, hogy a vízben oldható szerves anyagok legalább 95 %-át 500-nál kisebb tömegű molekulák alkotják, ami a tömegspektrometriás becslés elfogadhatóságát támasztotta alá.

ABSTRACT

INVESTIGATION ON THE WATER SOLUBLE ORGANIC CONTENT OF ATMOSPHERIC AEROSOL BY LIQUID CHROMATOGRAPHIC METHODS

The present work is focusing on the estimation of the average molecular weight of water-soluble organic matter in atmospheric fine aerosol.

An analytical method involving reversed phase liquid chromatography coupled to atmospheric pressure electrospray ionization mass spectrometry (LC-MS) was developed for the investigation of average molecular weight and molecular weight distribution. In order to achieve reasonable sensitivity mass spectrometric detection a novel solid phase extraction (SPE) method was developed for sample preparation by which approximately 60 % of the water soluble organic carbon could be isolated from atmospheric aerosol samples representing their fraction of humic like substances (HULIS).

By the statistical evaluation of LC-MS spectra from 15 aerosol samples the average molecular weight of the SPE isolated fraction was found to be between 200 and 300, which was supported by similar results obtained by vapour pressure osmometry and ultra filtration.

РЕЗЮМЕ

ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АТМОСФЕРНОЙ АЭРОЗОЛИ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Основной целью настоящей докторской работы являлась оценка средней молекулярной массы водорастворимых органических соединений, содержащихся в тонкой аэрозоли континентальной атмосферы.

Для изучения средней молекулярной массы и распределения по массе автором разработан метод жидкостной хроматографии в обратной фазе с масс-спектрометрическим детектированием, основанном на ионизации электроспрея при атмосферном давлении (LC-MS). С целью осуществления эффективного масс-спектрометрического детектирования автором разработан метод экстрагирования в твердой фазе (SPE), при помощи которого представляется возможным в свободной от органических ионов форме выделить примерно 60% органического углерода, содержащегося в аэрозоли атмосферы. Выделенная фракция содержит материалы атмосферной аэрозоли, подобные гумусу (HULIS).

Средняя молекулярная масса изолированной с помощью метода SPE фракции, рассчитанная на основании статистической обработки 15 LC-MS спектров органических соединений, изолированных из образцов аэрозоли, лежала в пределах от 200 до 300. Этот результат хорошо совпадал с данными, полученными методами осмометрии водяных паров, а также ультрафильтрации, чем подтверждается применимость метода масс-спектрометрической оценки.

BEVEZETÉS

A légköri aeroszol a földi légkör laikusok számára legtöbbször észrevétlen, de annál nagyobb jelentőséggel bíró összetevője. Ha nem volna aeroszol a légkörben a látótávolságnak csak a föld görbülete szabna határt, feltehetően nem lennének felhők, nem lenne csapadék sem. A légköri aeroszol több hatáson keresztül alakítja az időjárást, befolyásolja az éghajlatot. Hatását egyrészt azon keresztül fejt ki, hogy szórja és elnyeli a légkörbe lépő napsugárzást, ezáltal közvetlen módon befolyásolja a sugárzási mérleget, másrészt az aeroszol részecskék felhőképződési magvakat alkotnak, rajtuk képződnek a felhőcseppek. A felhők jelentős fényszórással bírnak, ezen keresztül valósul meg az aeroszol sugárzási mérlegre gyakorolt közvetett hatása. A fénnel való kölcsönhatás kapcsán még azt is megemlíthetjük, hogy az aeroszol befolyásolja a látótávolságot. Felhőképződésben betöltött szerepe miatt befolyásolja a csapadékképződést, a légkörből a csapadékkal kimosódva az általa hordozott anyagok révén szerepet játszik a biogeokémiai körfolyamatokban is.

Mint láhattuk az aeroszol nagy jelentőséggel bír a légköri folyamatok alakításában. Ahhoz, hogy megértsük pontos szerepét e folyamatokban fizikai és kémiai jellemzése elengedhetetlen. Az aeroszol kémiai összetevőit már régóta vizsgálják, de a kezdeti időszakban a szerves alkotók felé irányult a nagyobb figyelem. Ezt a hányadot javarészt néhány szerves ion teszi ki, amelyek analitikai meghatározása relatíve egyszerű, mára már nem jelent problémát, így a szerves összetevőkről pontos ismeretekkel rendelkezünk. Más a helyzet a szerves alkotókat illetően. Erről a hányadról jóval hiányosabbak az ismereteink, holott ez a frakció akár az aeroszol tömegének 50%-át is adhatja. Ezt a hányadot rendkívül sokféle vegyület komplex elegye alkotja, amelynek analitikai elemzése, különös tekintettel a korlátozott mintamennyiségre, igen nagy kihívást jelent. A vegyületenként történő meghatározás jelenleg nem megoldható. Először elsősorban metodikai okokból a szerves oldószerrel extrahálható apoláris és közepesen poláris vegyületeket vizsgálták, amelyek GC-MS technikával elemezhetőek voltak. Ilyen módon több ezer vegyületet azonosítottak, azonban ezek együttesen is csak a szerves szén 10-30 %-át teszik ki. A későbbiek során kiderült, hogy a szerves anyagok egy jó része vízben oldható, ezek pedig feltehetően befolyásolják az aeroszol részecskék higroszkóposságát és a felhőképződés szempontjából is jelentőséggel bírnak. Aztán megfigyelték, hogy a vízoldható vegyületek egy része sok tekintetben hasonlít a huminsavakhoz. A huminsavak azonban sokezeres molekulatömegű anyagok, amelyek jelenlétét a légköri aeroszol finom, 2 μ m-nél kisebb átmérőjű, éghajlati szempontból fontosabb

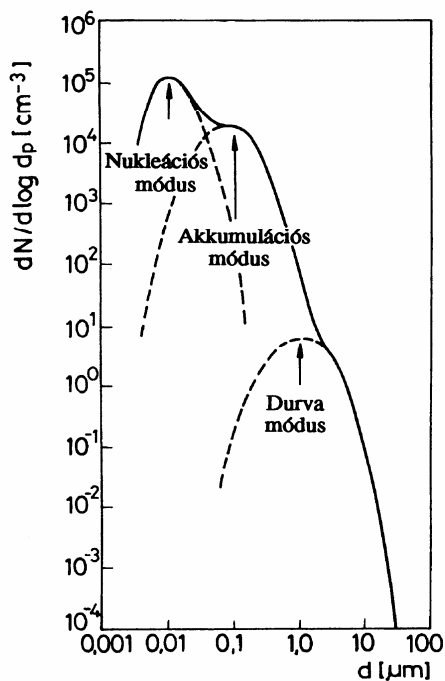
frakciójában nehéz megmagyarázni, mivel a földfelszín aprózódásával a humuszanyagok direkt módon csak a durva frakcióba tartozó részecskébe kerülhetnek. A humusszerű anyag forrásának felderítéséhez fontos információ a benne található vegyületek átlagos molekulatömege, illetve molekulatömeg eloszlása.

Munkám elsődleges célkitűzése tehát a légköri aeroszol vízben oldható szerves komponensei átlagos molekulatömegének becslése, illetve a molekulatömeg eloszlásra vonatkozó információ megszerzése volt. A feladat megvalósítása folyamán nyilvánvalóvá vált, hogy az általam alkalmazott vizsgálati módszereket zavarják az aeroszol vizes extraktumában, a szerves komponensek mellett, nagy mennyiségben jelen lévő szerves ionok. Így második célkitűzésem a vízben oldható szerves anyagok szerves ionoktól mentes, száraz formában való izolálása volt. Az izolálás megvalósítása lehetővé teszi olyan fizikai és kémiai vizsgálati módszerek (pl. UV és IR spektroszkópia, tömegspektrometria, elemanalízis, higroszkóposság vizsgálat stb.) alkalmazását amely korábban lehetetlen volt, vagy csak kis hatékonysággal volt alkalmazható. Céлом volt továbbá az izolált szerves hánnyad, illetve általában véve a troposzférikus finom aeroszol vízoldható szerves komponenseinek jellemzése kromatográfiás és spektroszkópiai technikákkal az egyedi alkotók egyenként történő azonosítása és mennyiségi meghatározása nélkül.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1 A légköri aeroszol definíciója és alapvető tulajdonságai

A légkör diszperz rendszer, amely gáznemű, folyékony és szilárd alkotókat egyaránt tartalmaz, tehát aeroszolt alkot. Az aeroszol a diszpergált anyag és az azt körülvevő közeg összessége, de mindennapi szóhasználatban, ha aeroszról beszélünk, nem ritkán a diszpergált részecskéket, cseppeket értjük alatta. A légköri aeroszolt* alkotó részecskék mérete, több nagyságrendet átívelve, a néhány nm-es molekula csoportoktól a néhányszor tíz μm átmérőjű részecskékig terjed. A fenti mérettartományban az aeroszol részecskék nagyság szerinti eloszlása három módusból tevődik össze (Mészáros, 1997): a *nukleációs*, *akkumulációs* és *durva* módusból (1.1. ábra)



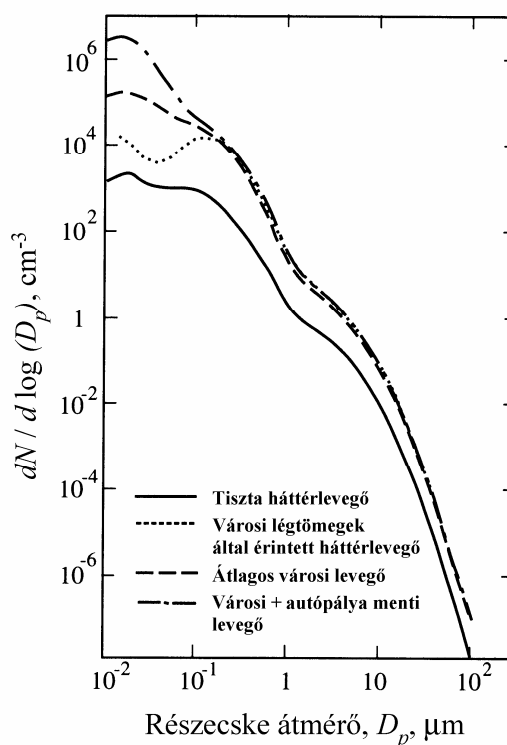
1.1. ábra: A légköri aeroszol részecskék számának (N) nagyság (d: átmérő) szerinti eloszlása szennyezett levegőben (Mészáros, 1997)

* Légköri aeroszol alatt a troposzférikus aeroszolt értem, a sztratoszférikus aeroszolt itt nem tárgyalom.

Tekintettel arra, hogy az aeroszol részecskék koncentrációját, alapvető fizikai jellemzőit (pl. méret, alak) és kémiai összetételét döntően a keletkezési és nyelő folyamatok határozzák meg, az említett tulajdonságokat ezen folyamatok összefüggésében tárgyalom.

A *nukleációs tartományt* a gőzök kondenzációjával keletkező, gömb alakú, igen kis méretű részecskék ($d_p < 0,1 \mu\text{m}$) alkotják. Ezek a gőzök közvetlenül is a légkörbe juthatnak (ilyenek pl. a háztartási fűtés, a belsőégésű motorok használata, a vegyi agyagok alkalmazása, a dohányzás illetve a biomassza égetés során a légkörbe kerülő alifás mono- és dikarbonsavak, aromás polisavak és nagyobb szénatomszámú n-alkánok), de jelentős részük a levegőben, gázok reakciója során *in situ* keletkezik. Ezekre az átalakulásokra jellemző, hogy az antropogén vagy természetes forrásból a levegőbe került illékony/gáznemű prekursorokból oxidációs folyamatok révén kisebb illékonyosságú vegyületek képződnek, amelyek hajlamosak a kondenzációra. A gáz-részecske fázisváltás végbemehet homogén nukleáció révén, amikor a folyamatban csak a kondenzálódó gőzök vesznek részt, vagy lejátszódhat heterogén nukleációval is, amikor a kondenzáció már létező aeroszol részecskék (kondenzációs magvak) felületén valósul meg. A gáz-részecske átalakulással a légkörben képződő aeroszol részecskéket *másodlagos (szekunder)*, míg a közvetlenül a légkörbe kibocsátott részecskéket *elsődleges (primer)* aeroszol részecskéknek nevezzük. Antropogén eredetű *in situ* képződésre példa a kén-dioxid illetve nitrogén-monoxid kénsav illetve salétromsav gőzzé alakulása. A gőz a vízgőzzel együtt kondenzálódik, és kicsiny oldatcseppecskéket alkot. Ha a levegőben ammónia is jelen van, akkor az a savcseppekkel ammónium szulfát/nitrát keletkezése közben reagál. A jelentős mértékű kén-dioxid, nitrogén-monoxid és ammónia kibocsátás következményeként az ammónium, szulfát és nitrát ionok a kontinentális finom aeroszol fő szerves alkotói. Az emberi tevékenység során szerves prekursorok is kerülnek a légkörbe. Ilyenek pl. az üzemanyagok termelésétől azok felhasználásáig húzódo tevékenységek, a szerves oldószerek előállítása és alkalmazása illetve a biomassza égetés során a környezetbe kerülő alkánok, alkének, aromás és karbonil vegyületek. Az antropogén emisszió mellett természetes források is hozzájárulnak a szekunder aeroszolképződéshez. Ennek legismertebb esete a tülevelű növények által kibocsátott terpének légköri oxidációja, amely során pinonsav, pinonaldehid, karbonsavak, ketonok, aldehidek, alkoholok, szerves nitrátok képződnek (Seinfeld és Pandis, 1998). A legújabb kutatások eredményei arra utalnak, hogy a legnagyobb mennyiségben kibocsátott természetes eredetű szénhidrogénből, az izoprénből is keletkeznek légköri reakciókban kis illékonyosságú vegyületek, pl. humusszerű polimerek (Limbeck et al., 2003) vagy polihidroxi vegyületek (Claeys et al., 2004).

A nukleációs tartományba tartozó igen kis méretű részecskék a levegőben Brown-mozgást végeznek, amelynek révén ütköznek egymással, és összetapadva egyre nagyobb méretűekké válnak. Ez a jelenség a termikus koaguláció. A koaguláció a részecskék számának rohamos csökkenéséhez vezet, miközben a részecskék átlagos nagysága növekszik. A termikus koaguláció mellett egy másik folyamat is hozzájárul a 0,1 μm -nél kisebb átmérőjű részecskék koncentrációjának csökkenéséhez: ez a turbulens diffúzió, amely ezen kis részecskék száraz ülepedésében jut fontos szerephez.



1.2. ábra: A légköri aeroszol részecskék számának (N) nagyság (D_p : átmérő) szerinti eloszlása különböző szennyezettségű levegőben (Seinfeld and Pandis, 1998)

A középső mérettartományt ($d_p \approx 0,1 \mu\text{m} - 2,0 \mu\text{m}$) az *akkumulációs módus* részecskéi alkotják. A Brown-mozgás sebessége fordítottan arányos a részecskemérettel, így a nagyobb részecskék lassabb Brown-mozgásra képesek, ezért az akkumulációs tartomány részecskéinek termikus koagulációja már nem hatékony. A részecskék nagyságát azonban tovább növelheti a közvetlen gőz-kondenzáció. Továbbá, aeroszol képződhet a felhő és köd vízben elnyelt gázok reakciói útján is. Ha a cseppekből a víz elpárolog, a reakciótermék az aeroszol fázisban marad. A részecskék relatív koncentrációját a nukleációs illetve akkumulációs tartományban

alapvetően a forrás távolsága határozza meg. Szennyezőforrások (pl. autópálya) közelében, ahol az aeroszol frissen keletkezik, a nukleációs tartományba tartozó részecskék szám szerinti koncentrációja akár nagyságrendekkel is nagyobb lehet, a forrásoktól távolodva viszont ez a különbség fokozatosan csökken (1.2. ábra). A keletkezés módja miatt a nukleációs és akkumulációs tartomány, összefoglaló néven, *finom részecskéi* igen hasonló összetételűek.

Szárazföldi körülmények között a finom aeroszol a felsorolt szervetlen alkotókon (szulfát, nitrát, ammónium) és szerves anyagon kívül tartalmaz még kormot, valamint kisebb mennyiségben antropogén eredetű elemeket (pl. Pb, Zn, V, Ni, Cd, Cl, Br). A tengeri aeroszol finom részecskéi elsősorban szulfátból állnak, ami a tengerből kibocsátott biológiai eredetű dimetil-szulfidból képződik.

A 2 µm-nél nagyobb átmérőjű részecskék a *durva mérettartományt* alkotják. Ezek az általában szabálytalan alakú részecskék többnyire a szárazföldi vagy óceáni felszín aprózódásával keletkeznek, így kémiai összetételük alapján is elkülönülnek a finom részecskéktől. Óceánok felett elsősorban tengeri sóból (pl.: NaCl) álló részecskéket találunk, míg szárazföldek felett keletkező durva aeroszolban a földkéreg elemei (Al, Si, Fe, Ca, Mg stb.) a jellemzők. A földfelszín porlódásán kívül a növény- és állatvilág is juttat durva részecskéket a légkörbe növényi viasz, pollen, növényi és állati szövetek törmeléke és baktériumok formájában. E részecskék alkotói között találunk többek között zsírokat, fehérjéket, cellulózt, normál láncú szerves savakat, normál alkánokat és alkoholokat. Az emberi tevékenység pedig a különböző ipari folyamatok, a közlekedés és a biomassza égetés révén járul hozzá a durva aeroszol képződéséhez elsősorban szuszpenzióval és reszuszpenzióval.

Az aeroszol részecskék fontos jellemzője a *légköri tartózkodási* idő, ami jelentős mértékben függ a részecske méretétől. A különböző méretű részecskék légköri tartózkodási idejét különböző folyamatok határozzák meg. Amint azt már láttuk, a 0,1 µm-nél kisebb méretű részecskék száma gyorsan csökken a termikus koaguláció, valamint a turbulens diffúzió okozta ülepedés révén. Az 1 µm-nél nagyobb átmérőjű részecskék pedig a gravitációs ülepedés miatt távoznak gyorsan a légkörből. Minél nagyobb a részecske, annál nagyobb az ülepedési sebessége, következésképpen a 10 µm-nél nagyobb átmérőjű részecskék normál körülmények között már csak nagyon rövid ideig (percekig vagy órákig) maradnak a levegőben. A legtovább levegőben tartózkodni képes részecskék a $d_p = 0,1 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$ mérettartományba esnek (ez körülbelül megegyezik az akkumulációs móddal) (Mészáros, 1997). Ezek az aeroszol részecskék (különösen a vízben oldható anyagokból felépülők)

hatékony kondenzációs magvak, amelyeken lehetővé válik a felhőképződés, így a 0,1 – 1 µm mérettartományba eső aeroszol részecskék a légkörből az esővízzel távoznak nedves ülepedés formájában. Csapadékmentes időben azonban légköri tartózkodási idejük elérheti a 10 napot (Mészáros, 1997).

Az egyes források erősségét, illetve az aeroszol részecskék átlagos tartózkodási idejét az 1.1. táblázatban foglaltam össze.

	<i>Természetes</i>			<i>Antropogén</i>		
	Aeroszol fajták	Forrás erősség (Tg/év)	Tartózkodási idő (nap)	Aeroszol fajták	Forrás erősség (Tg/év)	Tartózkodási idő (nap)
Elsődleges	Sivatag (por)	900-1500	4	Por (talaj + sivatag)	0-600	4
	Tengeri só	1300	1	Ipari por	40	4
	Biológiai törmelék	50	4	Korom	14	7
				Füstben lévő szerves szén	54	6
Másodlagos	Biológiai gázokból származó szulfátok	70	5	SO ₂ -ből képződő szulfát	140	5
	Vulkanikus eredetű SO ₂ (troposzféra)	20	10	Szénhidrogén eredetű szerves anyagok	20	7
	Pinatubóból származó szulfátok (1991) (sztratoszféra)	(40)	(400)			
	Biogén szénhidrogén eredetű szerves anyag	20	5			
Összes		2400-3000			270-870	

1.1. táblázat: Az egyes aeroszolfajták forráserevése és tartózkodási ideje (Ramanathan et al., 2001 web melléklet, Seinfeld és Pandis,1998).

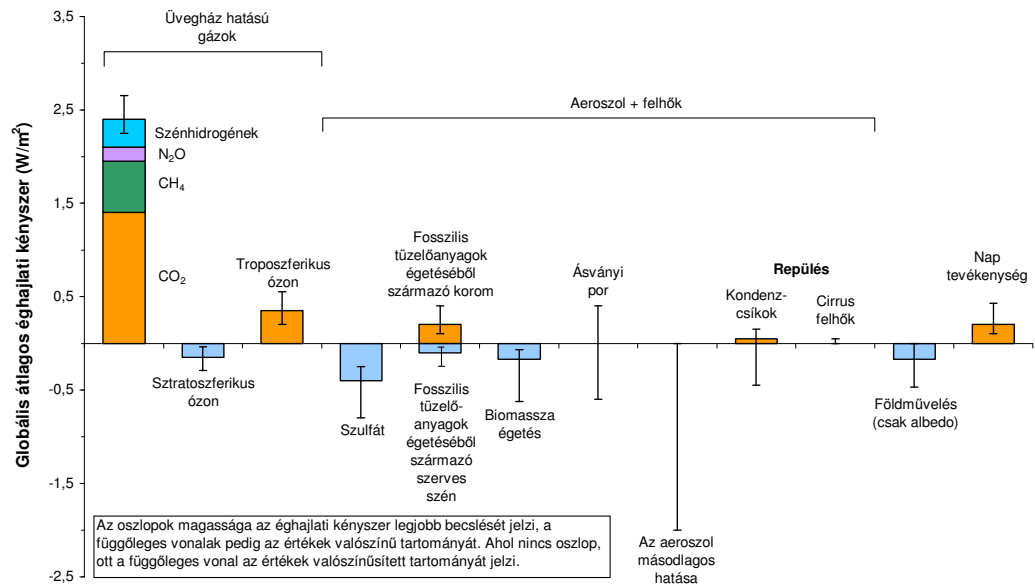
A táblázatból kitűnik, hogy a természetes aeroszol kibocsátás többszöröse az emberi tevékenységgel összefüggő emisszióknak. Az is látható azonban, hogy ez a nagymennyiségű tengeri sónak és a (sivatagi) homoknak, pornak tulajdonítható, azaz a természetes források dominanciája a durva frakcióra igaz. Megjegyzem, hogy a feltüntetett értékek hűen követik a hivatkozott forrást, azonban a sivatagi por és a biológiai törmelék, valamint az antropogén eredetű por 4 napos tartózkodási ideje valószínűleg nem tipikus, az átlagos érték feltehetően kisebb. Ha a finom részecskéket tanulmányozzuk, akkor látható, hogy ott már az antropogén emisszió a nagyobb mennyiségű. Az alábbiakban látni fogjuk, hogy éghajlati szempontból a finom részecskéknak van nagyobb jelentősége, azaz az emberi tevékenység hatása nem vitatható csak a mértéke kérdéses.

1.2 A légköri aeroszol hatásai

A légköri aeroszol igen sok területen fejti ki hatását. Egészségügyi szempontból fontos megemlíteni, hogy számos toxikus fém és szerves vegyület kötődik aeroszol részecskékhez, így azok fontos szerepet játszanak a toxikus elemek és vegyületek légköri transzportjában illetve elősegítik azok emberi szervezetbe történő bejutását. Ezt az önmagában is hatalmas szakirodalommal rendelkező területet nem kívánom részleteiben tárgyalni, helyette inkább *a légköri aeroszol éghajlati hatásaira* összpontosítom a figyelmet. E hatások közös jellemzője, hogy összefüggnek *a légkör sugárzási mérlegével*. Egyensúlyi körülmények között a légkör egy légoszlopába érkező és onnan kilépő energia mennyisége azonos. Ilyenkor a sugárzási mérleg nulla. Ha azonban az egyensúly felbomlik (például az emberi tevékenység révén a légkörbe került szennyező anyagok miatt), akkor a belépő és kilépő sugárzási energia eltérő lehet, ami minden esetben hőmérsékletváltozást eredményez. A sugárzási mérleg felbillenéséből származó éghajlatváltozást az *éghajlati kényszerrel* jellemzik, ami adott légoszlop emberi tevékenység vagy külső hatás nyomán bekövetkező energiaváltozását számszerűsíti. Ezeket a hatásokat az 1.3. ábra foglalja össze.

Az ipari tevékenység eredményeként a levegőbe került üvegházhatású gázok légkört melegítő hatása (pozitív éghajlati kényszer) közismert. Az antropogén eredetű aeroszoknak is van éghajlat-módosító hatása, azonban ez modellszámítások szerint ellentétes előjelű (kivéve a kormot), mint az üvegházhatású gázoké: az aeroszol összességében hűti a légkört. A kifejtett hűtő hatás mértéke az üvegházhatású gázok melegítő hatásához képest csak nagy

bizonytalansággal számolható, mivel az aeroszol koncentrációja, kémiai és fizikai tulajdonságai térben és időben rendkívül változékonyak. Ezen felül, míg az üvegházhatású gázok éjjel-nappal, globális léptékben fejtik ki hatásukat, az aeroszol jóval rövidebb légköri tartózkodási ideje miatt csak regionális léptékben és csak nappal lehet hatással az éghajlatra, amint azt az alábbiakban részletezem.



A jelenség ismertetésének mértéke	nagy	közepes	közepes	kicsi	nagyon kicsi	nagyon kicsi	nagyon kicsi	nagyon kicsi	nagyon kicsi	nagyon kicsi	nagyon kicsi	nagyon kicsi
-----------------------------------	------	---------	---------	-------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

1.3. ábra: A 2000-re számított emberi és természetes forrásokból származó globális átlag éghajlati kényszer (W/m²) 1750-hez képest, (IPCC honlap: www.ipcc.ch)

Az üvegházhatású gázok és a légköri aeroszol igen eltérő tulajdonságainak a következménye, hogy míg az előbbieket által okozott éghajlati kényszert aránylag pontosan tudjuk becsülni (+2,4 W/m²), addig az utóbbiak hatásáról csak igen bizonytalan becsléseink vannak (-0,5 W/m² és -2,5 W/m² között, Ramanathan et al., 2001). Bár ezek a számok azt sugallják, hogy a légköri aeroszol akár kompenzálhatja is az üvegházhatású gázok okozta felmelegedést, nem szabad megfeledkezni arról, hogy a két hatás térben és időben rendkívül eltérő. Globális léptékben a légköri aeroszol által okozott negatív éghajlati kényszer nem kompenzálhatja az üvegházhatású gázok által előidézett pozitív éghajlati kényszert, még ha regionális léptékben érvényesülhet is hűtő hatása (Ramanathan et al., 2001).

Az aeroszol részecskék alapvetően két módon befolyásolják a légkör sugárzási mérlegét. Egyrészt *közvetlen hatások* révén: maguk az aeroszol részecskék lépnek kölcsönhatásba a Napból a földi légkörbe érkező fénysugarakkal. Másrészt az aeroszol részecskék felhőképződési magvakat alkotnak, rajtuk képződnek a felhőcseppek. A felhőképződésben betöltött szerep illetve a felhők szerkezetének megváltoztatásán keresztül érvényesül az aeroszol részecskék *közvetett hatása*.

A *közvetlen hatás* alapvetően 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 biomassza 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 μm -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 játszhatnak az abszorpcióban (Gelencsér et al., 2003). 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 a 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. A híradások szerint 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 repülőterét 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 adiabatikusan tágul, ezért hőmérséklete csökken, ami vízgőzre vonatkoztatott telítődéséhez, sőt túltelítődéséhez vezethet. A telítetté válástól kezdve megindul a kondenzáció. A fázisváltás mindig heterogén kondenzáció révén, az aeroszol részecskéken, azaz a *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 (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 μm -nél nagyobb sugarú, főleg vízben oldható anyagokból álló részecskéken keletkeznek felhőcseppek. Szárazföldek felett a szerves vegyületek közül az ammónium szulfát, kisebb mértékben az ammónium nitrát alkotta finom aeroszol részecskék szolgálnak legnagyobb mértékben felhőkondenzációs magvakként. Az utóbbi évtized kutatásai azonban arra utalnak, hogy a vízben oldható, illetve felületaktív szerves vegyületek szerepe is jelentős lehet a felhőkondenzációs magvak kialakításában, amint azt az 1.3 fejezetben részletesen bemutatom.

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 (Facchini et al., 1999b). Ez azt jelenti, hogy a földfelszín hatékonyabban és hosszabb ideig árnyékolják, azaz negatív éghajlati kényszert okoznak. Továbbá, az aeroszol részecskék a csapadékképződés (ami az éghajlatnak szintén fontos eleme) valószínűségének megváltoztatásával a víz körforgását is befolyásolják. Mivel az esőcseppek számos elem

illetve vegyület légkörből történő kivonásában is fontos szerepet játszanak, az eső valószínűségének csökkentésével az aeroszol részecskék ezen elemek illetve vegyületek biogeokémiai körforgását is módosítják.

Az eddig leírtakból kitűnik, hogy *éghajlati szempontból* akár a napsugárzással való kölcsönhatás szempontjából, akár a felhő- és csapadékképződésben betöltött szerep tekintetében *a finom aeroszolnak nagyobb jelentősége van, mint a durva aeroszolnak*. Ezért a dolgozat további részében a finom aeroszollal foglalkozom, ezen belül is kiemelt figyelmet szentelve a szerves komponenseknek, amelyekről lényegesen kevesebb információ áll rendelkezésre, mint a szervetlen alkotókról.

1.3 A légköri finom aeroszol széntartalmú komponensei

Amint láttuk a finom aeroszol jelentős hányadát vízben jól oldódó szervetlen sók alkotják. Ezek aránya az aeroszol tömegének tipikusan 20-50%-a (Gray et al., 1986, Sloane et al., 1991, Sisler and Malm, 1994, Vasconcelos et al., 1994, Zappoli et al., 1999). A fennmaradó részt többnyire széntartalmú komponensek, szerves vegyületek és ún. elemi szén alkotja. (A felszíni eredetű karbonát koncentrációja a *finom* frakcióban gyakorlatilag nem mérhető.) Mivel a szerves hányad legtöbbször ismeretlen szerkezetű vegyületek komplex elegye, ennek a résznek a mennyiségi meghatározása vegyületenként nem megoldott. Így a szerves, illetve széntartalmú összetevők mennyiségét a viszonylag egyszerűen mérhető széntartalommal jellemzik. Az ún. elemi szénnel meglehetősen sok vizsgálat foglalkozott, de máig is kérdéses, hogy az elemi szénnek nevezett frakció mennyiben tekinthető valódi, grafit-szerű elemi szénnek vagy esetleg nagy molekulatömeggel bíró, termikusan és kémiailag ellenálló szerves anyagnak illetve e kettő keverékének (Cachier, 1998). Az aeroszol összes széntartalmának (total carbon, TC) felbontása szerves szénre (organic carbon, OC) és elemi szénre (elemental carbon, EC vagy black carbon, BC) alapvetően négy módszerrel történik:

1. Termikus módszerrel, amikor az aeroszol széntartalmú alkotóit elégetik és a keletkező szén-dioxid mennyiségét nemdiszperzív infravörös detektorral mérik. Ebben az esetben a keletkező összes széndioxid a minta TC tartalmát adja, a termogram kiértékelésével (a különböző hőmérsékleten felszabaduló szén-dioxid mennyiségének vizsgálatával) pedig információt kaphatunk az OC/EC arányról, ugyanis a szerves

vegyületek könnyebben oxidálódnak, mint a termikusan ellenálló "elemi szén" (Cachier et al., 1989). A pontos meghatározás azonban nem lehetséges, ha termikusan stabil szerves vegyületek vannak jelen, ilyenkor 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. Az EC meghatározásának egy másik lehetősége az optikai módszer. Ilyenkor egy eredetileg fehér szűrő feketedését mérik ismert térfogatú levegő átszívása után és a feketedés mértékéből számítják az EC (vagy helyesebben BC) koncentrációját. Természetesen az alkalmazott konverziós faktor erősen befolyásolja az eredményt. Ez a módszer arra a feltevésre támaszkodik, hogy a finom aeroszolban a detektálás hullámhosszán (pl. 565nm) az egyetlen fényelnyelő anyag a BC. Ha fényelnyelő szerves anyag is jelen van, akkor a BC-t felülbecsüljük (Lioussé et al., 1993, Lavanchy et al., 1999, Molnár et al., 1999).
3. A harmadik 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. Miután a szűrőt előbb 4 órán át nitrogénáramban, majd 24 órán át vákuumban megszárazítják 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 CO₂ mérésével határoznak meg (Schmid et al., 2001).
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 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 - azaz az elkátrányosodott szerves anyag eltávozik a szűrőről. Természetesen ez az OC/EC válaszvonala itt is csupán műveletileg definiált, így ez a módszer sem ad pontos eredményt a két alapvető szénformára vonatkozólag (Huntzicker et al., 1982, Chow et al., 1993).

A vázolt bizonytalanságok ellenére érdemes tanulmányozni a publikált OC/EC adatokat, mert bizonyos tendenciák azért megfigyelhetők. Az 1.2. táblázatban a különböző szennyezettségű helyeken mért OC és EC koncentrációkat mutatom be.

Látható, hogy míg a sarkok közelében, illetve tiszta tengeri körülmények között az EC (vagy BC) koncentráció a néhány 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 tevékenység hatása (amelyet az EC jelez) már alig mérhető. Tekintettel arra, hogy kísérleti munkám során az aeroszol szerves komponenseit vizsgáltam, a továbbiakban az ezekről összegyűlt ismereteket tárgyalom részletesebben.

A szervetlen és a szerves összetevők közötti egyik alapvető különbség az alkotók száma: míg a domináns *szervetlen 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 szervetlen és a szerves összetevők között egy másik lényeges különbség, hogy a vízben jól oldódó szervetlen sók 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.

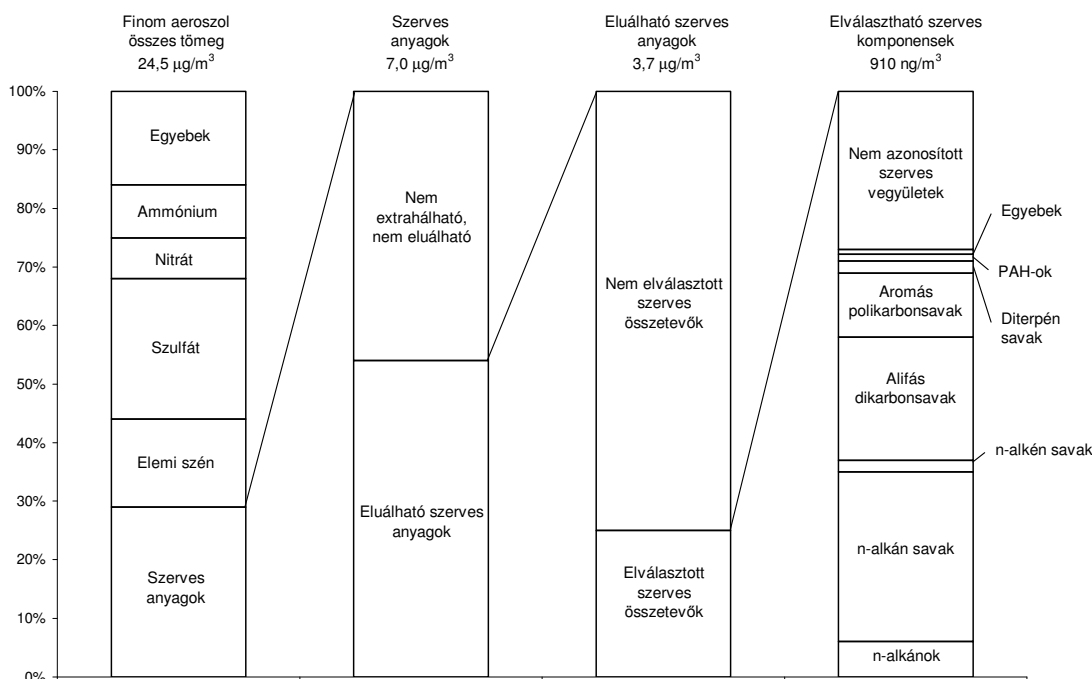
Mintavételi hely	Szerves szén ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Elemi szén /korom/ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hivatkozás
<i>Kontinentális</i>			
Denver, CO, USA	7,25	4,41	U.S. EPA (1996)
Albuquerque, NM, USA	13,2	2,1	U.S. EPA (1996)
Mexikóváros, Mexikó	9,98	5,82	Chow et al. (2002)
Délnyugat-USA	(0,78–7,81)	(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, Olaszó.	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, 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, 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)
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 (2000)
Mace Head, Írország	641±66	0,027±4	Kleefeld et al (2002)
Atlanti-óceán, Tenerife	0,2	<0,01	Putaud et al. (2000)
<i>Sarki</i>			
Ny Alesund, Svalbard, 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)

1.2. táblázat: Szerves és elemi szén átlagos koncentrációja (minimum és maximum értékek zárójelben) légköri aeroszolban különböző szennyezettségű mintavételi helyeken

Krivácsy et al. 2001a alapján

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 gázkromatográfiásan elválasztható és azt követően tömegspektrometriásan vizsgálható, ami évtizedeken át a bonyolult elegyek összetevőinek meghatározásának egyetlen alkalmas módja volt. Amikor azonban ezt a megközelítést akarták alkalmazni a légköri aeroszol szerves komponenseinek vizsgálatára, akkor 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 adta (1.4. 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 jelentette, az aeroszol szervesanyag-tartalmának azonban csak mintegy 10-30%-át (Cachier, 1998). Ezek az eredmények egyértelműen arra utalnak, 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. Itt kell megjegyeznem, hogy a vízoldható szerves szénmennyiség együttes meghatározására nincs standard módszer. Elfogadott gyakorlat azonban, hogy az aeroszol gyűjtésére használt szűrőt feleslegben levő vízzel extrahálják, azaz, adott méretű szűrő esetén a víz mennyiségének további növelése már nem járna szerves anyagok további (mérhető) kioldódásával. Ez számszerűsítve pl. azt jelenti, hogy nagytérfogatú mintavételezővel K-pusztán egy hétig gyűjtött aeroszol esetében 1 cm² 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.



1.4. 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)

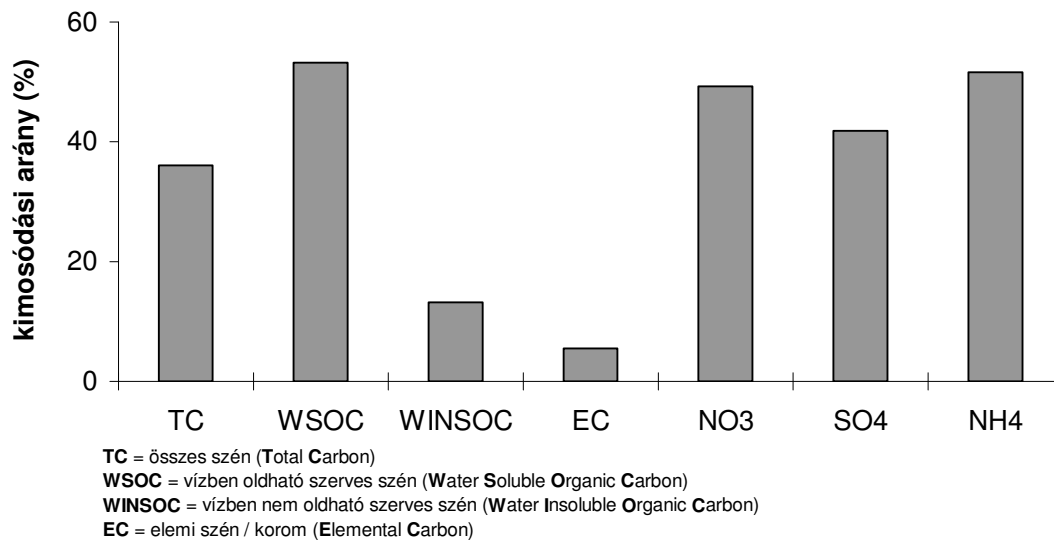
Az összes szerves szénelemzővel (total organic carbon analyzer) végzett vizsgálatból kiderült, hogy a világ különböző részein gyűjtött aeroszolban a vízben oldható szerves vegyületek aránya igen tág határok között változik. Tokióban gyűjtött aeroszolban (Sempere és Kawamura, 1994) az összes szerves szén 28-55%-át, míg az USA különböző pontjairól származó aeroszolban az összes szerves szén 20-67%-át adták (Saxena et al., 1995). A vízoldható hányad jelentős mértékben függ a mintavételi hely jellegétől: városi környezetben, ahol az antropogén forrásokból többnyire apoláris szerves vegyületek (pl. szénhidrogének) kerülnek a légkörbe, a vízoldható komponensek aránya kisebb. Ezek az apoláris vegyületek aztán a légkörben oxidálódnak, így polaritásuk és vízoldhatóságuk is növekszik. Ennek tulajdonítható, hogy a városi forrásoktól távolodva a vízoldható 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), míg a Jungfraujoch tetején (3580 m) az összes szén 47%-a, az írországi Mace Head állomáson gyűjtött tengeri aeroszolban pedig 40%-a bizonyult vízben oldhatónak (Krivácsy et al., 2001b, Kleefeld et al., 2002). Magyarországon, az OMSZ k-pusztai háttér légszennyezettség-mérő állomásán 2000-ben gyűjtött finom aeroszol esetében éves átlagban a szerves széntartalom kétharmada volt vízzel extrahálható (Kiss et al., 2002).

Amint az a fenti adatokból egyértelműen kitűnik, a vízben oldható szerves vegyületek az aeroszol széntartalmának jelentős (gyakran meghatározó) hányadát alkotják. Tömegkoncentrációjuk összemérhető a szerves 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 szerves ionoktól.

Természetesen felvetődik a kérdés: Ha a vízben oldható szerves vegyületek koncentrációja a finom aeroszolban összemérhető a szerves ionokéval, akkor a légköri kondenzációs folyamatokban (felhőképződés, ködképződés) 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 SO₂ 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 Rico 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 túltelítettségen. Facchini et al. (1999a) a Pó-síkságon gyűjtött ködvízben illetve cseppközi aeroszolban (amelyen nem kondenzálódott víz) vizsgálták a széntartalmú alkotókat illetve a szerves ionokat. Azt találták, hogy a vízoldható szerves vegyületek legalább olyan arányban kerültek át a ködcseppekbe, 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 (1.5. ábra).



1.5. ábra: A különböző szénformák illetve szervesetlen ionok átlagos kimosódási aránya a Pó-síkságon gyűjtött ködmintákban (Facchini et al., 1999a nyomán)

Ezek az eredmények azt bizonyítják, hogy azok az aeroszol részecskék szolgálnak jó kondenzációs magként, amelyeken vízdoldható szerves vegyületek vannak. Valószínű, hogy a szerves vegyületek jelenléte teszi az aeroszol részecskét jó kondenzációs maggá, de az sem zárható ki, hogy a szervesetlen ionok felelősek a kondenzációért és a vízdoldható szerves vegyületek csak „passzív utasként” vannak jelen ezeken a részecskéken. Az említett megfigyelések alapján ezt a kérdést nem lehet eldönteni. *Az aeroszol vízdoldható szerves komponenseinek felhőkondenzációs mag képző képességét csak úgy tanulmányozhatjuk, ha a szervesetlen alkotóktól külön tudjuk őket választani.* Mivel ez eddig nem volt lehetséges, az ilyen jellegű kísérleteket szerves modellvegyületeken végezték. Vízdoldható dikarbonsavak illetve glükóz felhőkondenzációs mag képző tulajdonságát a szervesetlen sókéhoz hasonlónak találták (Cruz és Pandis, 1997, Corrigan és Novakov, 1999), ami arra utal, hogy a vízdoldható szerves vegyületek valóban fontos szerepet játszhatnak a légköri kondenzációs folyamatokban. Shulman és munkatársai (1996) 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 kepződését), ugyanakkor, korlátozott oldhatóságuk révén késleltethetik a felhőcseppek spontán növekedését. 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).* Ezen jellemzők egy része számítható lenne, ha tudnánk, hogy milyen vegyületek is alkotják a vízdoldható hányadot. Ezért az alábbiakban összefoglalom a troposzférikus finom aeroszol vízdoldható komponenseiről elérhető információkat.

A légköri finom aeroszolban megfigyelt jelentős arányuk ellenére, a vízdoldható szerves vegyületekről meglehetősen keveset tudunk. A leggyakrabban azonosított vegyületek a C2-C9 dikarbonsavak, amelyek városi aeroszolban a vízdoldható 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 vízdoldható frakcióban, ezek együttes koncentrációja azonban kisebb, mint a dikarbonsavaké (Kawamura et al., 1996, Facchini et al., 1999a, Yang et al., 2004). Ezen eredmények ismeretében felmerül a kérdés: *milyen vegyületek alkotják a légköri aeroszol vízdoldható szerves hányadát? Az bizonyosnak látszik, hogy nem az eddig vizsgált kis molekulatömegű vegyületek között kell kutatnunk, hanem új, eddig 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 vízdoldható szerves hányad 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 megfeleledkezni 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. humusszerű 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, Kiss et al., 2001) mind pedig finom aeroszol vizes extraktumában kimutattak (Zappoli et al., 1999, Gelencsér et al., 2000b). Bár a pontos mennyiségi meghatározás nem volt lehetséges, úgy tűnt, hogy ezek a vegyületek a vízdoldható szerves széntartalom jelentős hányadát adják. *A pontos mennyiségi jellemzéshez a humusszerű alkotók izolálására lett volna szükség, amire azonban nem volt megfelelő módszer. Erre pedig több okból is szükség lett volna:*

1. A humusszerű alkotók kémiai jellemzését az aeroszol vizes extraktumában jelenlévő szervesetlen sók gyakran zavarják vagy megghiúsítják (pl. UV, FTIR spektroszkópia, elemanalízis, stb.)
2. A légköri kondenzációs folyamatok szempontjából fontos tulajdonságok (pl. felületi feszültség módosító hatás, átlagos molekulatömeg, disszociációs tulajdonságok, higroszkóposság, stb.) független tanulmányozását a szervesetlen sók jelenléte gyakorlatilag lehetetlenné teszi.

A molekulatömeg vizsgálata a humusszerű alkotók keletkezésének megértéséhez is segítséget nyújthat, ami fontos kérdés lehet. Ugyanis, amennyiben mérhetővé válik, hogy a humusszerű vegyületek az aeroszol vízdoldható szerves alkotóinak jelentős hányadát adják, továbbá bebizonyosodik, hogy ezek a komponensek szerepet játszanak a felhőképződésben, akkor rögtön felvetődik a kérdés, hogy honnan kerülnek a légkörbe: természetes vagy antropogén forrásból? Az bizonyosra vehető, hogy nem szélerezó útján kerülnek a légkörbe, hiszen finom aeroszolban találták meg őket. Ebben az esetben viszont meg kell találni a képződési

mechanizmusukat. Egy ilyen hipotézis felállításához igen hasznos információ, ha tudjuk, hogy kb. mekkora molekulatömegű vegyületekről van szó.

A fentiekben ismertetett információk alapján az alábbi célokat tűztem ki:

- 1. A troposzférikus finom aeroszol vízoldható komponenseinek jellemzése kromatográfiás és spektroszkópai technikákkal.*
- 2. A troposzférikus finom aeroszol vízben oldható szerves alkotóinak izolálása.*
- 3. Az izolált komponensek jellemzése, különös tekintettel az átlagos molekulatömeg megbecsülésére.*

2. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

2.1 Alkalmazott vegyszerek, referencia anyagok

A kísérletek során csak gradiens HPLC tisztaságú oldószereket használtunk. Az acetonitrilt, metanolt, acetont, diklór-metánt a Romiltól vásároltuk (Anglia), míg a izopropanolt (IPA) a KEBO-tól szereztük be (Svédország). Az alt. tisztaságú koncentrált sósavat és 25 %-os NH₃ oldatot a Reanaltól (Magyarország), míg a NaOH-ot a Mercktől (Németország) vásároltuk. A HPLC tisztaságú vizet Milli-Q Gradient típusú víztisztító készülékkel állítottuk elő (Millipore, USA). A szilárd fázisú extrakciós vizsgálatok során használt oszlopok leírása a 2.1. táblázatban található. A 0,22 µm pórusméretű membránszűrőket (Millex GV, 13 mm), amelyeken az aeroszolminták vizes extraktumát, valamint a ködmintákat szűrtük a Millipore-tól szereztük be.

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

2.1. táblázat: A szilárd fázisú extrakciós vizsgálatok során alkalmazott oszlopok jellemzői

Humin- és fulvósav referencia anyagok

Háromféle származási helyű huminsav referencia anyagot vizsgáltunk a kísérletek során: Aldrich huminsavat (AldHS), amelyet tőzezből állítottak elő, Nordic referencia huminsavat (NRHS) és fulvósavat (NRFS), amelyeket egy norvég tó üledékéből izoláltak, valamint egy magyar készítésű kálium-humát (K-humát) referencia anyagot, amelyet szintén tőzezből vontak ki. Az első három referencia anyag kereskedelmi forgalomban kapható, az

NRHS és a NRFS részletes kémiai jellemzése az International Humic Substance Society honlapján olvasható.

2.2 A mintavétel körülményei

Ködminták

A ködmintákat nemzetközi együttműködés keretében 1996-1997 telén gyűjtötték a Pó-síkságon. A mintavételi hely erősen szennyezett levegőjű, mivel a környéken jelentős az ipari, kereskedelmi és mezőgazdasági tevékenység. A köd és cseppközi aeroszolmintákat párhuzamosan gyűjtötték egy számítógéppel vezérelt mintavevő rendszerrel. A mintavevő rendszer magában foglalt egy saválló acélból készült húros mintavevőt, amely a ködcseppek gyűjtését végezte, valamint egy nagytérfogatú mintavevőt, amely a cseppközi aeroszolzrészecskéket gyűjtötte szűrőre (az 1,5 μm -nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű részecskéket illetve cseppeket egy impaktor távolította el előzőleg). A cseppközi aeroszol gyűjtésére szolgáló szűrők 20x25 cm nagyságú kvarcszálal szűrők voltak, amelyeket a mintavétel előtt 450 °C-on kifűtöttek. A térfogatáram 54 m³/h volt. A ködmintákat előzőleg 450 °C-on kifűtött kvarcszálal szűrőn szűrték, majd a folyadék részt lefagyasztották és mélyhűtőben tárolták az elemzésig. A cseppközi aeroszolszűrőket 12 órán át szárították, majd alumínium fóliába csomagolva a mélyhűtőben tárolták szintén elemzésig.

Aeroszolminták

A dolgozatban ismertetett vizsgálatok túlnyomó részét aeroszolmintákon végeztem, amelyeket K-pusztán, az Országos Meteorológiai Szolgálat háttér légszennyezettség-mérő állomásán gyűjtöttük 1999. március - 2000. szeptember közötti időszakban. A mérőállomás az Alföldön, Kecskeméttől 15 km-re észak-nyugati irányban, erdős területen, szennyező forrásoktól viszonylag távol található.

Az aeroszolmintákat nagytérfogatú mintavevővel (40 m³/h) 20x25 cm nagyságú kvarcszálal szűrőre (Whatman QMA, Anglia) gyűjtöttük 2-8 napon keresztül. A mintavétel során az 1,5 μm -nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű részecskéket Andersen impaktorról távolítottuk el. Az egyes minták mintavételi paramétereit a 2.2. táblázatban foglaltam össze. A szűrők jelölése minden esetben a mintavétel kezdetének dátumára utal. Az 1999 őszi gyűjtött minták esetében azért nem szerepel átszívott levegő térfogatra utaló adat, mert ebben az időszakban nem állt rendelkezésünkre olyan eszköz, amivel pontosan mérni lehetett az átszívott

térfogatot. A mintavétel után a szűrőket fagyasztva, alumínium fóliába csomagolva tároltuk az elemzésig.

Minta jele	Mintavétel ideje	Átszívott levegő térfogata (m ³)
Kp990322	1999.03.22-03.27.	5685
Kp990908	1999.09.08.-09.14.	nem ismert
Kp990917	1999.09.17.-09.19.	nem ismert
Kp990927	1999.09.27.-09.29.	nem ismert
Kp991004	1999.10.04.-10.05.	nem ismert
Kp000105	2000.01.05-01.10.	4294
Kp000110	2000.01.10-01.12.	2076
Kp000112	2000.01.12-01.17.	5056
Kp000127	2000.01.27-01.31.	4697
Kp000209	2000.02.09-02.14.	3837
Kp000227	2000.02.27-03.03.	4828
Kp000310	2000.03.10-03.13.	2913
Kp000321	2000.03.21-03.26.	4739
Kp000328	2000.03.28-04.05.	7432
Kp000405	2000.04.05-04.12.	6595
Kp000412	2000.04.12-04.19.	6333
Kp000419	2000.04.19-04.28.	7289
Kp000428	2000.04.28-05.05.	6148
Kp000505	2000.05.05-05.12.	5742
Kp000512	2000.05.12-05.20.	7170
Kp000520	2000.05.20-05.28.	7333
Kp000528	2000.05.28-06.04.	6389
Kp000604	2000.06.04-06.12.	6873
Kp000612	2000.06.12-06.20.	6711
Kp000620	2000.06.20-06.27.	5961
Kp000627	2000.06.27-07.03.	4689
Kp000710	2000.07.10-07.17.	6191
Kp000717	2000.07.17-07.24.	5571
Kp000729	2000.07.29-08.06.	6243
Kp000806	2000.08.06-08.15.	6377
Kp000825	2000.08.25-08.31.	4429
Kp000831	2000.08.31-09.07.	5352
Kp000907	2000.09.07-09.14.	6497

2.2. táblázat: A K-pusztán gyűjtött aeroszolminták mintavételi adatai

Néhány esetben olyan aeroszolmintákat is vizsgáltunk, amelyeket Svájcban, a Jungfraujochon (északi szélesség 46°33', keleti hosszúság 7°59') 3580 m tengerszint feletti

magasságban elhelyezkedő kutatóállomáson gyűjtöttek. A mintákat 1998 júliusa és augusztusa között gyűjtötték 150 mm átmérőjű kör alakú kvarcszálalás szűrőkre (QF20, Schleicher & Schuell) nagytérfogatú mintavevővel. A 2,5 μm -nél nagyobb aerodinamikai átmérőjű részecskéket fűtött impaktorral távolították el az átszívott levegőből, így a szűrőn az ennél kisebb, finom részecskéket gyűjtötték. A térfogatáram 30 m^3/h volt, a mintavétel 2-6 napos periódusokban történt. A mintákat szintén alumínium fóliába csomagolva, mélyhűtőben tároltuk elemzésig.

2.3 Mintaelőkészítés

Aeroszoliminták extrakciója

Az aeroszolszűrők részleteit Milli-Q vízzel extraháltam 40 percen át ultrahangos fürdőben. Az extrahált szűrőfelület és az extrakcióhoz használt víz aránya 1 és 3 cm^2/ml között változott, attól függően, hogy az adott szűrő mennyi szerves szenet tartalmazott. Az extraktumokat további feldolgozás, illetve vizsgálat előtt 0,22 μm pórusméretű fecskendőre szerelhető Millex GV membránszűrőkkel szűrtem a feloldatlan részecskék eltávolítása érdekében.

Szerves anyagok izolálása aeroszoliminták vizes extraktumából szilárd fázisú extrakcióval

Az aeroszoliminták vízben oldható szerves anyagainak tiszta formában való előállításához szilárd fázisú extrakciót (más néven folyadék-szilárd extrakciót) (SPE) alkalmaztam. A mintaelőkészítéshez 60 mg töltetű Waters Oasis HLB SPE oszlopokat használtam. A mintafelvétel előtt az oszlopokat 1 ml metanol, majd 1 ml 0,01 M HCl oldat átvezetésével kondicionáltam. A kondicionált oszlopokra 10 ml szűrt aeroszolextraktumot vittem fel. Az aeroszolextraktumok pH-ját az oszlopra való felvitel előtt kettesre állítottam 1 M HCl oldat hozzáadásával (a pH-t mikroelektóddal ellenőriztem). A minta áthaladását követően az oszlopot 1 ml Milli-Q vízzel öblítettem át annak érdekében, hogy az oszlopról eltávolítsam a szerves ionok maradékát is. Végül az oszlopokat nitrogénnel szárítottam és a megkötött vegyületeket 1 ml metanollal eluáltam. A metanos eluátumot nitrogén áramban kíméletesen szárazra pároltam és a további felhasználástól függően vízben, vagy víz-metanol elegyben visszaoldottam.

2.4 Az aeroszolminták elemzésének eszközei, körülményei

Összes szerves szén meghatározása

A vizes aeroszolextraktumok és a szilárd fázisú extrakcióval nyert effluensek és eluátumok összes szerves széntartalmát (total organic carbon, TOC) Astro 2100 TOC készüléssel határoztam meg (Zellweger Analytics, USA). A TOC mérés a szerves anyagok oxigén atmoszférában, 680 °C-on történő katalitikus égetésén alapult, a képződő CO₂ mennyiségét a készülék nem-diszperzív infravörös detektorral határozta meg. A készüléket a folyadék mintabeviteli modullal használtam. Az analitikai mérőgörbét kálium-hidrogén-ftalát különböző koncentrációjú oldatainak elemzésével vettem fel 5 – 70 µg/ml tartományban.

UV és fluoreszcenciás spektrofotometria

A minták UV és fluoreszcenciás vizsgálatát folyadékkromatográfiás detektorokkal végeztem. A mérőrendszerben egy Waters 490E UV detektor illetve egy Waters 470 pásztázó fluoreszcenciás detektor volt megtalálható, amelyeket ebben a sorrendben sorba kapcsoltam. A minták mindegyike esetében először a rögzített hullámhosszakon határoztam meg az UV elnyelést és a fluoreszcenciás aktivitást, majd leállított áramlás mellett felvettem az UV és fluoreszcenciás spektrumokat.

Gélkromatográfia

A ködminták és cseppközi aeroszolextraktumok vizes gélkromatográfiás vizsgálatához használt rendszer a következő egységekből épült fel: az eluens szállításáról egy Waters 501 izokratikus HPLC szivattyú gondoskodott (áramlási sebesség 0,6 ml/min). A mintabevitelt Rheodyne 7125 típusú injektorszeleppel végeztem (mintahurok térfogata 110 µl). Az elválasztás Waters Ultrahydrogel 120 oszlopon történt (l = 300 mm I.D. = 7.8 mm, d_p = 6 µm, t = 40°C, működési tartomány: 150 - 5000 g/mol polietilén-oxidra, a gyártó szerint). A detektálást egy Waters 490 UV detektor (210 nm, 254nm és 280 nm) és egy vele sorba kötött Waters 470 pásztázó fluoreszcenciás detektor (gerjesztés = 239 nm, emisszió = 380 nm) végezte.

Folyadékkromatográfia - tömegspektrometria

A kromatográfiai elemzéseket egy Waters 2690 kromatográfiai rendszerrel végeztem amely magában foglalta a szivattyút, amely az eluent szállította 1 ml/min áramlási sebességgel, valamint egy automata mintaadagolót, amely minden alkalommal 50 µl mintát injektált a kromatográfiai oszlopra. A fordított fázisú folyadékkromatográfiai elválasztást LiChrolut RP-18 oktadecil-szilika oszlopon (l = 250 mm, I.D. = 4 mm, d_p = 5 µm) végeztem víz - izopropanol gradiens elúcióval. A kiinduló eluens 10 v/v % izopropanolt tartalmazott, amely összetételt a felvételek első három percében állandóan tartottam, majd 9 perc alatt tértem át tiszta izopropanolra. Az elúciót hárompercnyi izokratikus szakasszal fejeztem be, ahol az eluens tiszta izopropanol volt. Amennyiben az elválasztásnál nem ezt a gradienst alkalmaztam, azt jeleztem a szövegben.

Az oszlopot elhagyó effluent két részre osztottam és 87 %-át egy Waters 996 diódasoros UV detektorra, míg 13 %-át egy MicroMass Quattro II tandem kvadrupol tömegspektrométerre (Micromass Ltd, UK) vezettem. Az UV spektrumokat 200 – 600 nm hullámhossz tartományban rögzítettem. A tömegspektrometriás detektálás során légköri nyomású electrospray ionizációt alkalmaztam. A felvételek során 40 V, illetve esetenként 20 V kúpfeszültséget használtam, a negatív és pozitív ion üzemmódban az ionokat 40 - 520 tömeg/töltés (m/z) tartományban rögzítettem. Ahol más beállításokat használtam ott ezt jeleztem a szövegben. Az adatgyűjtést és értékelést a MassLynx szoftverrel végeztem.

Ultraszűrés

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 aeroszolextraktumokból 40 ml-t vittek fel a szűrőre. A minta áthaladását követően a szűrőt átmosták vízzel és a mosófolyadékot külön gyűjtötték. Az eredeti extraktum, az átfolyt szűrlet és a mosófolyadék TOC tartalmát, valamint UV és fluoreszcenciás tulajdonságait határoztam meg.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1 Ködminták gélkromatográfiás vizsgálata

Doktori munkám egyik elsődleges célkitűzése volt, hogy a légköri aeroszol vízben oldható szerves vegyületeinek átlagos molekulaméretére, illetve molekulaméret-eloszlására vonatkozó információt szerezzek. 1997-ben, amikor e vizsgálatokat elkezdtem az MTA Levegőkémiai Kutatócsoportja és a VE Föld- és Környezettudományi Tanszéke egy Európai Unió által támogatott projekt keretein belül közös kutatást végeztem svéd és olasz kutatócsoportokkal. Ennek az együttműködésnek a révén mód nyílt Olaszországban, a Pó-síkságon gyűjtött ködminták elemzésére. A köd a légköri aeroszol viszonylag tömény természetes vizes extraktumának tekinthető. Ennek megfelelően alkalmas az aeroszol vízben oldható szerves vegyületeinek vizsgálatára. Az első kísérleteket ezért ködmintákon illetve a velük párhuzamosan gyűjtött cseppközi aeroszolmintákon végeztem.

A molekulaméret-eloszlás vizsgálatának kézenfekvő eszköze a gélkromatográfia, amely alkalmas lehet a molekulaméret meghatározására. A vizsgált vegyületcsoport jellegéből fakadóan gél-sűrűségi kromatográfiát (vizes mozgófázis) alkalmaztam. Ennél a technikánál különösen nagy figyelmet kell fordítani a mintamolekulák és a kromatográfiás állófázis között fellépő másodlagos kölcsönhatásokra, ugyanis a méret szerinti elválasztás csak ezek minimalizálásával lehetséges. Az előzetes irodalmi információk (Fuzzi és Zappoli, 1996) és korábbi tanszéki vizsgálatok tapasztalatai alapján a ködben megtalálható szerves anyag a huminsavakhoz és fulvósavakhoz sok tekintetben hasonlóan viselkedett. Humin- és fulvósavak molekulaméretének becslésére már régóta használják a gélkromatográfiát, azonban az őket alkotó vegyületek rendkívül összetett jellege miatt fellépő másodlagos kölcsönhatások a molekulaméret alul- illetve felülbecsléséhez vezethetnek (Becher et al., 1985, Hongve et al., 1996, Miles és Brezonik, 1983, De Nobili, 1989). Ezen kölcsönhatásokat huminsavak esetében én is részletesen vizsgáltam (Varga et al., 2000). Az eluens pH-jának és ionerősségének megváltoztatásával, illetve szerves módosító hozzáadásával a kölcsönhatások részben visszaszoríthatók, azonban az összes kölcsönhatás együttes kiküszöbölése sok esetben gyakorlatilag lehetetlen (Trubetskoj et al., 1997, Klavins, 1997, Mori et al., 1987, Swift és Posner, 1971, Hongve et al., 1996, De Nobili et al., 1989, Rausa et al., 1991).

A kromatográfiás vizsgálatokat Waters Ultrahydrogel 120 oszlopon végeztem, amelynek működési tartománya polietilénoxidra nézve a gyártó szerint 150 - 5000 g/mol

molekulatömegig terjed. A vizsgálatok során többféle eluens összetétellel kísérleteztem, azonban egyik esetben sem voltak kiküszöbölhetőek a másodlagos kölcsönhatások. A következő problémák jelentkeztek a különböző eluensek alkalmazása során:

- Lúgos (pH = 10) eluens alkalmazásakor ionkizárás lépett fel. A mintakomponensek és az állófázis felületén lévő karboxil csoportok deprotonálódtak a lúgos körülmények között, ekképp a mintakomponensek az elektrosztatikus taszítás miatt nem voltak képesek behatolni a gél pórusaiba. Így az olyan savas komponensek, amelyek kis molekulatömeggel rendelkeztek a kizárási tartományban eluálódtak, holott, ha méret szerinti lett volna az elválasztás, a teljes permeációs térfogattal, nagy retenciós idővel kellett volna eluálódnuk. Ez a molekulaméret felülbecslését okozta.
- Az ionkizárás visszaszorítása érdekében savas (pH = 4,33) eluens alkalmazásával próbálkoztam. Így az ionkizárás bizonyos fokig visszaszorítható volt, azonban hidrofób kölcsönhatás lépett fel az állófázis és a mintamolekulák apoláris részei között. Ennek következtében huminsav referencia oldatok, illetve ködminták injektálása esetén a teljes permeációs térfogatnál jóval nagyobb retenciós térfogattal is eluálódtak komponensek. Ez a kölcsönhatás a molekulaméret alulbecslését eredményezi. A hidrofób kölcsönhatást igyekeztem visszaszorítani 20 % acetonitril eluensbe keverésével (a gyártó szerint ez a maximális alkalmazható szerves módosító arány az Ultrahydrogel oszlop esetén), azonban ez sem oldotta meg a problémát.

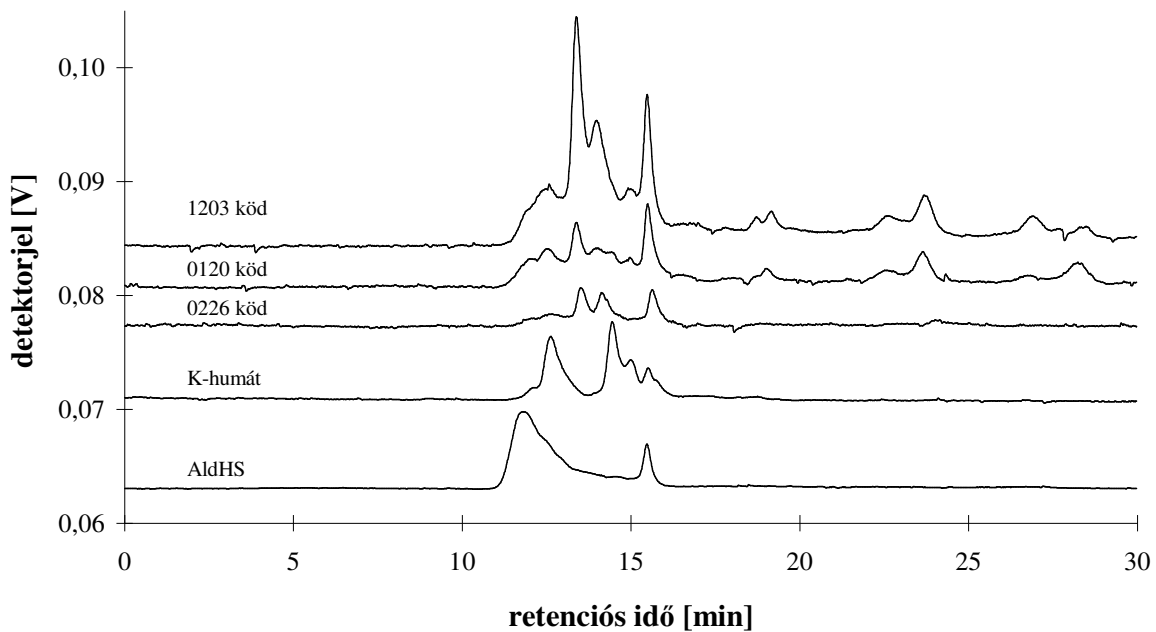
Mivel a különböző mozgófázisok alkalmazásával sem sikerült kizárni másodlagos kölcsönhatások jelentkezését, a molekulaméretre nézve nem vonhattam le következtetéseket a géلكromatogramokból. Azonban a kromatogramokon megfigyelhető volt az aeroszol vízben oldható komponenseinek egyfajta elválasztása. Tekintet nélkül arra, hogy milyen mechanizmus képezte az elválasztás alapját a retenciós viselkedés, illetve a detektálás révén megfigyelhető spektroszkópiai tulajdonságok mégis jellemezték az egyes mintákat. Ezért úgy döntöttem, hogy összehasonlítás céljából felveszem 25 ködminta géلكromatogramját. Hét esetben a köddel együtt gyűjtött cseppközi aeroszol vizes extraktumát is elemeztem, így információt nyerhettem a vegyületek két légköri fázis közötti megoszlásáról is. A felvételekhez használt eluens kiválasztásakor három tényezőt vettem figyelembe. (i) A vizsgálatokhoz lúgos eluents alkalmaztunk, mivel így legalább a vegyületek többségének elúciója elérhető volt, nem úgy, mint savas eluens használatakor, ahol az injektált anyag

jelentős része az oszlopon maradt. (ii) Az ionkizárás csökkentése érdekében az eluensben viszonylag nagy ionerősséget kellett beállítani. (iii) Az UV detektálást 210-300 nm között kívántam végezni, így fontos volt, hogy az eluens lehetőleg kis elnyelést mutasson ebben a tartományban. E követelményeknek megfelelően az eluens 30 mM NH₄Cl-ot és 0,3 M NaCl-ot tartalmazott Milli-Q vízben feloldva, az oldat pH-ját pedig NH₄OH hozzáadásával 10,5-re állítottam. A detektálást sorba kötött UV és fluoreszcenciás detektorral végeztem.

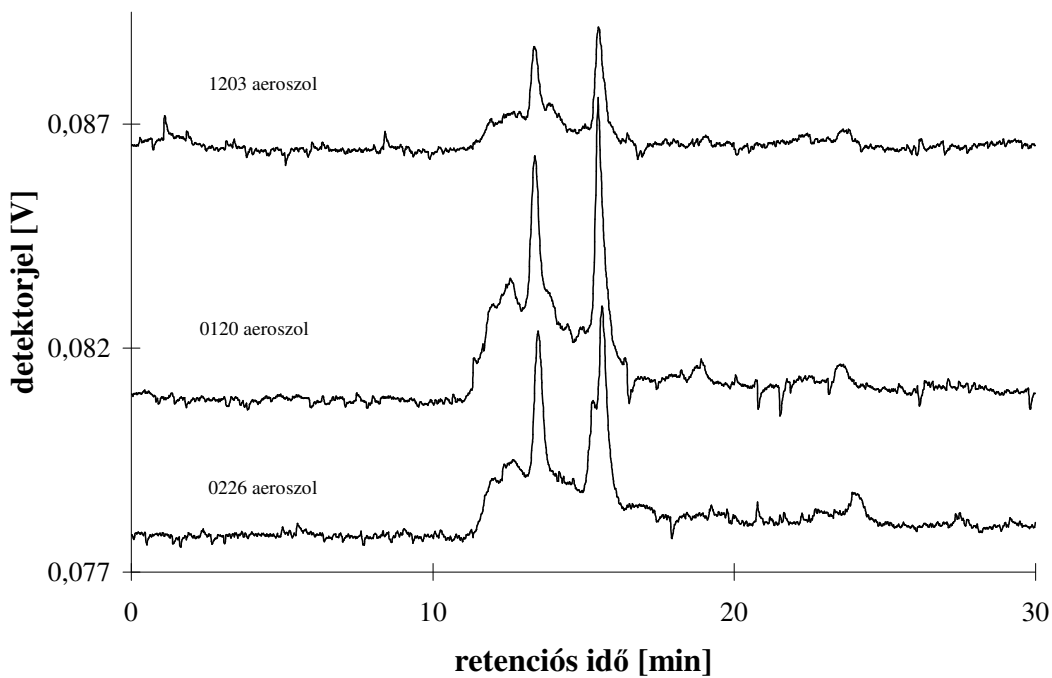
Az egyes csúcsok intenzitása mintáról mintára változott, ami a szerves vegyületek eltérő koncentrációjára utalt. A csúcsok eloszlása mind az UV detektálással, mind a fluoreszcenciás detektálással rögzített kromatogramokon nagyon hasonló volt az összes ködminta esetén (3.1. ábra). A retenciós viselkedés és a spektroszkópiai tulajdonságok hasonlósága azt jelzi, hogy a különböző ködepizódok alkalmával hasonló típusú szerves vegyületek voltak jelen. Ez a hasonlóság a cseppközi aeroszolminták vizes extraktumairól rögzített kromatogramokon is megfigyelhető volt (3.2. ábra). Ezen felül a 3.1. és 3.2. ábrán látható kromatogramokat összevetve a köd és cseppközi aeroszolminták kromatogramjai között is hasonlóság figyelhető meg. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy hasonló jellegű szerves vegyületek oszlottak meg a ködcseppek és a cseppközi aeroszol között.

A vegyületek többsége a kizárási és a teljes permeációs tartomány között eluálódott (10,5 – 19 perc), azonban a 20 percnél később jelentkező csúcsok a teljes permeációs térfogatnál nagyobb retenciós térfogattal eluálódó komponensek jelenlétére utaltak, amely másodlagos, hidrofób kölcsönhatás jelentkezésével magyarázható. A kis retenciós időnél jelentkező csúcsok pedig nagy molekulatömegű és/vagy negatív töltésű ionos vegyületek jelenlétét jelzik, amelyek méretüknél, illetve elektromos töltésüknél fogva kizáródtak a gél pórusaiból. A fluoreszkáló és nagyobb hullámhosszakon is UV elnyelést mutató komponensek tág határok között változó retenciója különböző típusú szerves vegyületek jelenlétére utal, amelyek polikonjugált (valószínűleg aromás) szerkezeteket tartalmaznak.

Mivel korábbi eredmények (Fuzzi és Zappoli, 1996) azt jelezték, hogy a ködminták humusszerű vegyületeket tartalmaznak, ezért huminsav referenciaanyagok retenciós viselkedését is megvizsgáltam. Az Aldrich huminsav egy széles csúcsban eluálódott a kizárási térfogat közelében és egy kisebb csúcs is jelentkezett 15,5 percnél (3.1. ábra). Több egyedi csúcsot detektáltam a magyar készítésű huminsav referencia oldat kromatografálása közben és a csúcsok eloszlása is emlékeztetett a ködminták kromatogramjaira.



3.1. ábra: Ködvíz, K-humát és Aldrich huminsav gélcromatogramjai fluoreszcenciás detektálással ($\lambda_{\text{ex}} = 239 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 380$)



3.2. ábra: Cseppközi aeroszolminták vizes extraktumainak gélcromatogramjai fluoreszcenciás detektálással ($\lambda_{\text{ex}} = 239 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 380$)

A kromatográfiás viselkedés hasonlóságán túlmenően az UV és a fluoreszcenciás spektrumok is hasonlóak voltak a különböző ködmintákban, növekvő hullámhosszal az abszorbancia csökkent, lokális elnyelési maximumokat nem tapasztaltam (3.3. ábra). 240 nm-nél nagyobb hullámhosszon a ködminták és a NRHS UV spektruma hasonló lefutású volt, 240 nm-nél kisebb hullámhosszon azonban a ködminták jobban abszorbeáltak. Ez valószínűleg a ködmintákban jelenlévő nitrát ionoknak tulajdonítható. A fluoreszcenciás spektrumokban egy széles emissziós sávot figyeltem meg, amelynek maximuma a ködminták esetében 410 nm körül, a huminsav esetében 435 nm-nél volt. Az eltérő emissziós maximum a mintaoldatokban uralkodó különböző pH és ionerősség vagy a jelenlévő komplex-képző anyagok következménye is lehetett (Senesi, 1990).

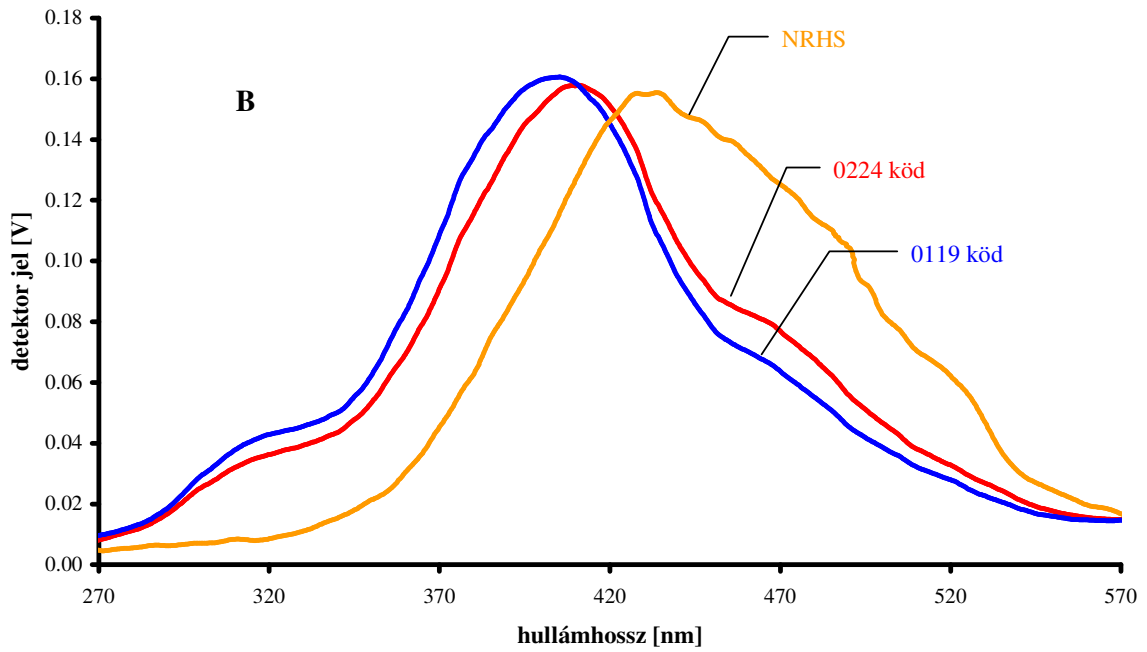
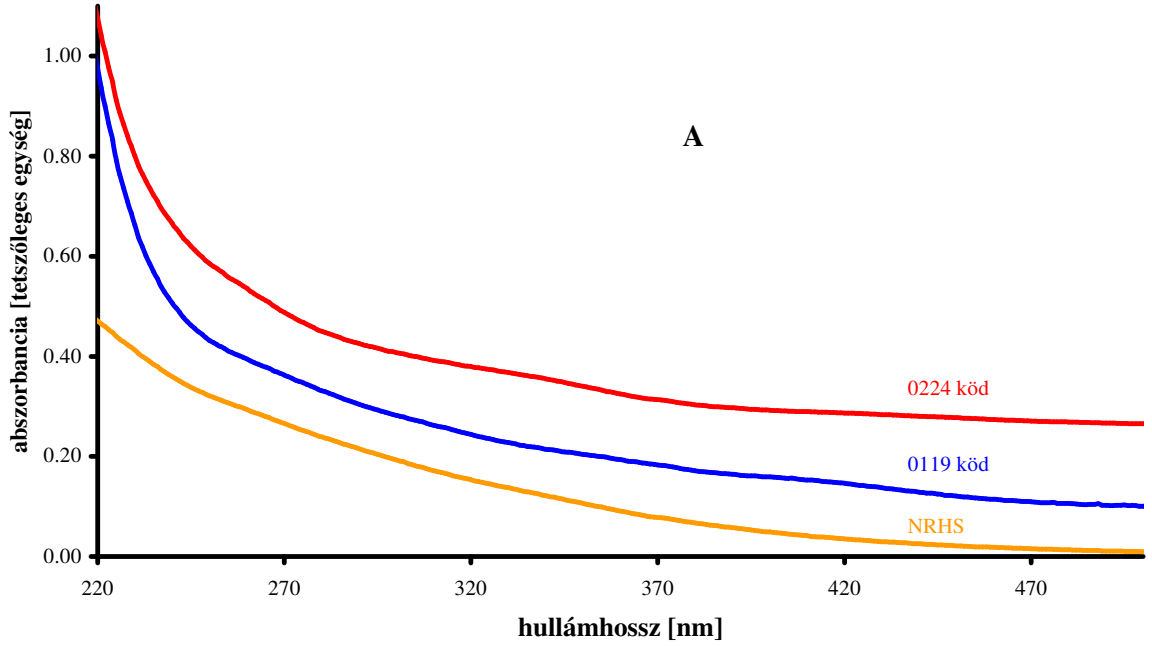
A ködminták és a cseppközi aeroszolminták kromatogramjainak hasonlóságából kiindulva a csúcsterületek alapján meghatároztam az UV abszorbeáló és fluoreszkáló vegyületek kimosódási arányát. A kimosódási arány (p) értékes paraméter a vegyületek kondenzációs folyamatokban betöltött szerepének megbecsléséhez, mivel e tényező a felhő- illetve ködképződés során a folyadékfázisba kerülő vegyületek relatív mennyiségét mutatja:

$$p = \frac{c_{liq}}{c_{liq} + c_{aer}},$$

ahol a c_{liq} és a c_{aer} a vegyületek tömeg / levegő m^3 egységben kifejezett koncentrációja folyadékfázisban, illetve cseppközi aeroszolban. A számításhoz a fluoreszcenciás illetve UV detektálással rögzített csúcsok területét vettem alapul. A csúcsterületeket $1 m^3$ levegőből gyűjtött ködminta, illetve aeroszolminta mennyiségre normáltam. A kimosódási arányok 7 mintára számított értékei a 3.1. táblázatban láthatók.

Detektálás módja	Átlagos kimosódási arány [%] ± SD
UV, $\lambda = 210$ nm	49 ± 6
UV, $\lambda = 254$ nm	49 ± 14
UV, $\lambda = 280$ nm	46 ± 16
FL, $\lambda_{ex} = 239$ nm $\lambda_{em} = 380$ nm	53 ± 15
TOC elemzés eredménye	53 ± 12

3.1. táblázat: Különböző detektálási módok eredményei alapján számított átlagos kimosódási arányok



3.3. ábra: Ködminták és nordic referencia huminsav oldat UV (A) és 250 nm-es gerjesztéssel felvett fluoreszcenciás emissziós (B) spektrumai. (Az UV spektrumokat a megkülönböztethetőség érdekében egymáshoz képest az ordináta mentén eltolva mutatom be.)

Bár az egyes minták esetén számított kimosódási arányok eltérőek voltak, az átlag érték jó egyezést mutatott a vízben oldható szerves széntartalom megoszlásával, amelyet TOC elemzéssel határoztak meg (Facchini et al., 1999a, Krivácsy et al., 2000). Megállapíthatjuk, hogy a vízben oldható UV elnyelő és fluoreszkáló vegyületek körülbelül fele a ködcsseppekben volt megtalálható. Ez az arány összemérhető az aeroszolban nagyobb mennyiségben előforduló, ködcsseppek kialakulásában jelentős szerepet játszó szerves ionok kimosódási arányával, amely ammónium ionra 0,5, míg szulfát ionra 0,6 (Facchini et al., 1999a). A hasonló kimosódási arány azt sejteti, hogy a szerves ionok mellett a vizsgált vízben oldható szerves vegyületek is fontos szerepet játszanak a ködképződésben.

3.2 Aeroszoliminták vizes extraktumának vizsgálata folyadékkromatográfia-tömegspektrometria (LC-MS) alkalmazásával

Mivel a gélkromatográfias módszerrel nem értem el eredeti célomat, a vízben oldható szerves vegyületek molekulaméretének megbecslését, ezért más eszközhöz folyamodtam. Huminsavak molekulaméretének becslésére már korábban próbálkoztak tömegspektrometriás módszerekkel. Voltak olyan példák, ahol a tömegspektrometriás vizsgálatot fordított fázisú (Fievre et al., 1997) vagy gélkromatográfias (Remmler et al., 1995, Persson et al., 2000) elválasztás előzte meg, de előfordult a vegyületek közvetlen bevitele is (Srzić et al., 1996). Az irodalmi példákból és az aeroszolban fellelhető vízben oldható szerves vegyületek több szempontból is huminsavakhoz illetve fulvosavakhoz (összefoglalóan humuszanyagokhoz) hasonló jellegéből kiindulva én is megpróbálkoztam folyadékkromatográfias elválasztást követő tömegspektrometriás detektálás felhasználásával a vizsgált vegyületcsoport molekulaméretének meghatározásával.

A vizsgálatokat a kísérleti munkámnak ebben a szakaszában már nem ködmintákon végeztem, mivel a nemzetközi kutatási projekt véget ért és a továbbiakban nem jutottam ködmintákhoz. Ezért ettől fogva K-pusztán nagytérfogatú mintavevővel gyűjtött aeroszolimintákat vizsgáltam.

Első feladatomban a kromatográfias elválasztás, valamint a tömegspektrometriás detektálás paramétereinek kiválasztása volt.

3.2.1 Az LC-MS módszer kidolgozása

Állófázis

A kromatográfiai állófázis kiválasztását alapvetően befolyásolta a tömegspektrometriás detektálás során alkalmazott ionizálási mód. Mivel az aeroszolt alkotó vízben oldható szerves vegyületek több, mint valószínű, hogy poláris és/vagy ionos jellegűek, az elektropray ionizáció (ESI) nyilvánvaló választás volt. E mellett szólt az is, hogy az ESI kíméletes ionizációs technika és elsősorban molekula ionok képzésére alkalmas, ami elősegítette elsődleges célunk elérését, a molekulaméret megbecslését.

A normál fázisú kromatográfia az esetek többségében a tisztán szerves eluens miatt nem kompatibilis az elektropray ionizációval. A lehetőségek közül az ioncserés kromatográfiát is kizártuk, mivel az elektrolit eluens nagy valószínűséggel nem tenné lehetővé a tömegspektrometriás detektálást.

A géلكromatográfia az alkalmazható eluensek tekintetében könnyen kapcsolható tömegspektrometriás detektálással. Az aeroszol vízben oldható frakcióját alkotó poláris vegyületek elemzésére azonban, vizes géلكromatográfiát kell alkalmazni. Amint azt a 3.1 fejezetben láthattuk ilyen esetben a méret szerinti elválasztást másodlagos kölcsönhatások zavarják meg és teszik az elválasztást nehezen értelmezhetővé.

Így legjobb választásnak a fordított fázisú kromatográfia tűnt, amelyet sem az MS detektálással való inkompatibilitása, sem pedig másodlagos kölcsönhatások jelentkezése nem zárt ki. A kromatográfiai vizsgálatokat LiChrospher 100 RP-18 oktadecil-szilika oszlopon végeztem.

Mozgófázis

A mozgófázis összetételének megválasztásakor támaszkodhattam olyan kísérleti eredményekre, amelyek az aeroszolextraktumokhoz nagyon hasonló ködminták fordított fázisú kromatográfiai vizsgálataiból származtak (Kiss et al., 1999, 2001). Ezen kísérletekben kiderült, hogy a ködminták detektált szerves komponensei részben savas karakterű, poláris vegyületek, amelyek retenciója csak kis mértékben függ a mozgófázis pH-jától és szerves

módosító tartalmától. A vegyületek egy másik csoportja azonban jelentős retencióval eluálódik kevés szerves módosítót tartalmazó eluensben.

E kísérletsorozat tapasztalatai alapján olyan gradienselúciót választottam, amely viszonylag kis szerves módosító tartalommal indul és végül tiszta szerves eluenssel fejeződik be. Az eluens pH-ját célszerűen 7-es körülinek választottam, mivel savas eluens alkalmazása esetén sem volt várható a poláris és/vagy ionos komponensek számottevő retenció növekedése, ezen felül a kis pH hátrányosan befolyásolta volna a savas komponensek tömegspektrometriás detektálását negatív üzemmódban működtetett electrospray ionizáció esetén, mivel a disszociáció visszaszorulásával csökken az ionforrásban az anionok képződésének határfoka.

Szerves módosítóként izopropanolt választottam, mert az izopropanol-víz elegy bizonyos keverési arányok mellett elősegíti a tömegspektrometriás detektorban a porlasztást, ezzel fokozza a detektálás érzékenységét (Kearle, 1997). A kiinduló eluenst úgy választottam meg, hogy kevés izopropanolt tartalmazzon, és ezzel a lehetőségekhez képest minél jobb elválasztást biztosítson. E megfontolások alapján az aeroszolextraktumok LC-MS elemzését gradiens elúcióval végeztem, amelynek kiinduló összetétele 10% izopropanol, 90% víz volt. A kiinduló összetételt tartottam 3 percen át, majd 9 perc alatt lineárisan tértem át tiszta izopropanolra. Végül hárompercnyi izokratikus szakasz, állandó 100% izopropanol tartalmú eluenssel zárta a gradiens programot.

Tömegspektrometriás detektálás

A kromatográfiás állófázis kiválasztásáról szóló alfejezetben említett okokból kifolyólag a tömegspektrometriás detektálás során atmoszferikus nyomású electrospray ionizációt (ESI) alkalmaztam.

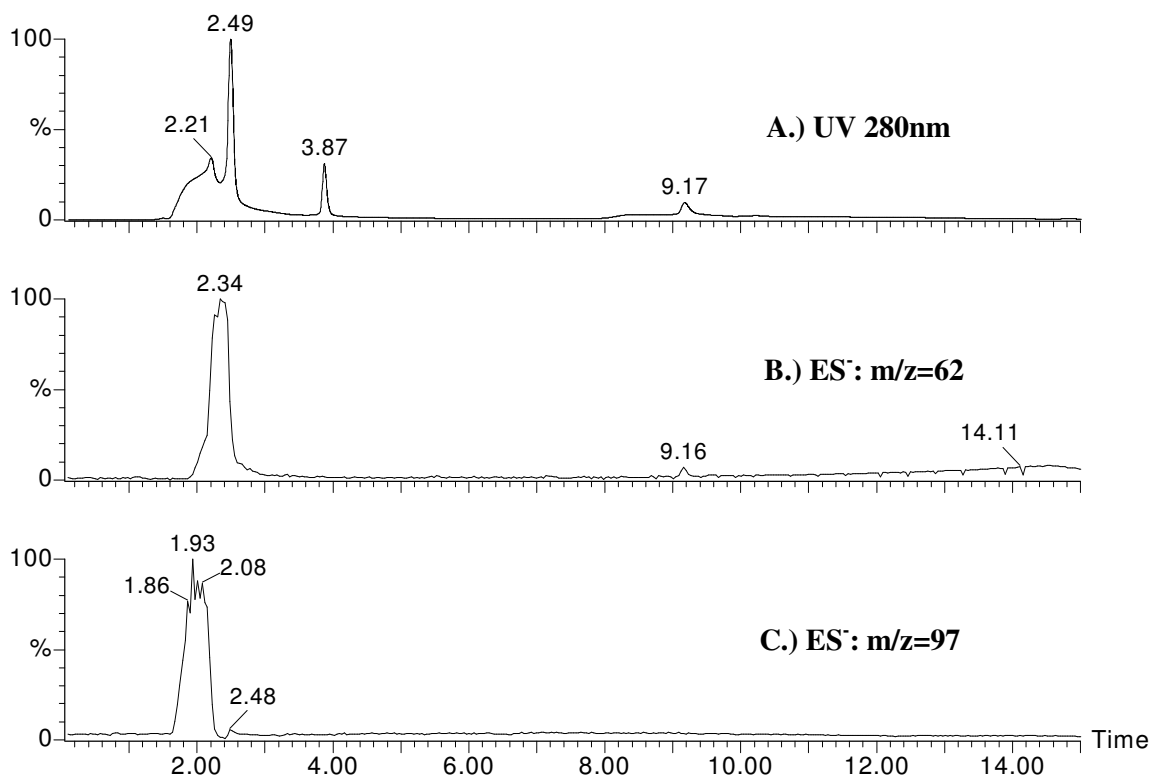
Összehasonlító vizsgálatot végeztem az aeroszolextraktumok pozitív és negatív ion üzemmódban felvett kromatogramjai, illetve az azokból nyerhető spektrumok között. Pozitív ion üzemmódban nem volt számottevő különbség az aeroszolextraktumok és egy exponátlan szűrő extraktumának össz-ion kromatogramjai között. Viszont negatív üzemmódban jelek sokaságát detektáltam a kromatográfiás felvételek során az aeroszolminták extraktumaiból, különösen a holtterefogat közelében. Ez a megfigyelés megerősítette azt a feltételezést, hogy a légköri aeroszol vízben oldható szerves vegyületei savas funkciós csoportokat tartalmaznak, ezért hajlamosabbak negatív ionok képzésére. Saját eredményeimhez hasonlóan vízi eredetű

huminsavak electrospray ionizációt alkalmazó tömegspektrometriás vizsgálata során Persson és munkatársai (2000) valamint Pfeifer és munkatársai (2001) nagyságrenddel nagyobb ionáramot regisztráltak negatív, mint pozitív ion üzemmódban. Ezen felül pozitív ion üzemmódban a molekulatömeg tömegspektrum alapján történő megbecslésekor pozitív hiba jelentkezhet, mivel ilyenkor fémionokkal való adduktképződés, valamint a semleges molekulákkal történő klaszterképződés sokkal kifejezettebb, mint negatív ion üzemmódban (Leenheer et al., 2001, Plancquet et al., 2001, Klaus et al., 2000). Ezek a megfontolások vezettek arra, hogy további vizsgálataim során elsősorban a negatív ion üzemmódot alkalmazzam.

3.2.2 *Aeroszolextraktumok LC-MS vizsgálatának eredményei.*

Bár az elúciót viszonylag kis szerves módosító tartalmú (10%) eluenssel kezdtem, mégis azt figyeltem meg, hogy – a korábban vizsgált ködmintákhoz hasonlóan (Kiss et al., 2001) - az UV abszorbeáló vegyületek túlnyomó része a holtidőnél egy széles csúcsban eluálódott. Ez arra utalt, hogy a detektált szerves vegyületek jelentős része ionos és/vagy poláris jellegű. E retenciós viselkedést szemlélteti a 3.4/A ábrán látható 280 nm-es UV detektálással rögzített kromatogram. Azonban nemcsak a vízben oldható szerves vegyületek túlnyomó része, hanem, az aeroszolban jelentős mennyiségben jelenlevő szerves ionok is ebben a retenciós tartományban, a holttérfogatnál eluálódtak. A 3.4/B,C ábrán látható negatív ion kromatogramok, amelyeket MS detektálással rögzítettünk a nitrát és szulfát elúcióját mutatják be (a HSO_4^- ion 97-es m/z-vel, a NO_3^- 62-es m/z-vel detektálható).

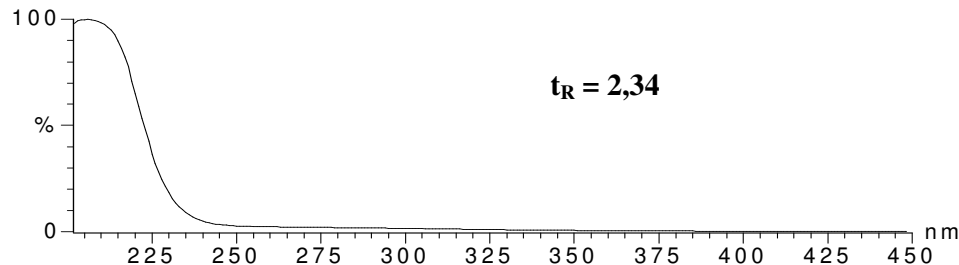
A szulfát és nitrát nagy relatív koncentrációja jelentős mértékben rontotta a holtidőnél eluálódó szerves vegyületek UV és MS detektálásának hatékonyságát. Amint a 3.5/A ábrán látható UV spektrumon megfigyelhető a 250 nm-nél kisebb hullámhossz tartományban a nitrát elnyelése dominált. A 3.5/B ábrán bemutatott tömegspektrumon látható a szulfát és nitrát ionjainak dominanciája (m/z = 97, 62) illetve a mintában jelenlevő szerves komponensek ionizációját elnyomó hatása. A tömegspektrumban megjelenő ionok döntő része visszavezethető a szulfát illetve nitrát ionjaira, ezek víz és izopropanol molekulákkal képzett adduktjait láthatjuk (m/z: $62+k \times 60$, $62+18+k \times 60$, ahol $k = 1 - 5$).



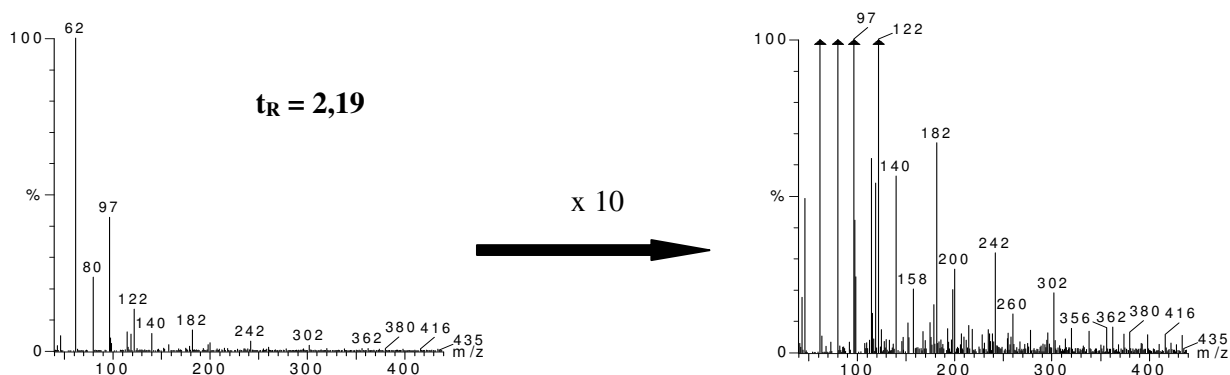
3.4. ábra: A Kp990322 aeroszolminta vizes extraktumának fordított fázisú kromatogramjai 280 nm hullámhosszú UV (A) és tömegspektrometriás (B, C) detektálással

A szerves komponensek retenciójának növelése érdekében megpróbálkozhattam volna azzal, hogy a gradiens elúciót tiszta vízről indítom, de ez korábbi, ködmintákon végzett vizsgálatok esetén nem vezetett eredményre, mert a szerves vegyületek továbbra is a holtidőnél, a szerves ionokkal együtt eluálódtak. Ezen felül a tiszta víz a tömegspektrometriás detektálás szempontjából sem előnyös, mivel a víz felületi feszültsége jelentősen nagyobb, mint a víz-izopropanol elegyé, ami hátrányosan befolyásolja a porlasztást az electrospray ionizáció során, és végső soron a detektálás érzékenységét rontja.

A.) UV spektrum



B.) tömegspektrumok



3.5. ábra: Kp990322 minta vizes extraktumának UV (A) és tömeg- (B) spektrumai, amelyek az első kromatográfiai csúcsról készültek.

A szervezetlen ionok ilyen nagy mennyiségének jelenlétében nem volt remény a holtidőnél eluálódó szerves vegyületek hatékony detektálására, ezért olyan mintaelőkészítési módszert kellett kidolgoznom, amely alkalmas az aeroszol vizes extraktumában megtalálható szerves alkotók szervezetlen ionoktól való megtisztítására. Ezen felül fontos szempont volt, hogy az eredetileg kis koncentrációjú vizes extraktumokat dúsítsam, annak érdekében, hogy a pásztázó üzemmódban működtetett és ennél fogva viszonylag kevésbé érzékeny tömegspektrometriás detektálást hatékonyabbá tegyem. Fogalmazhatok úgy is, hogy olyan módszerre volt szükség, amellyel a szerves vegyületeket az aeroszol vizes extraktumából izolálni tudom. A következő fejezetben a mintaelőkészítési módszer kidolgozásának részleteivel foglalkozom.

3.3 A légköri finom aeroszol vízben oldható szerves hányadának izolálása szilárd fázisú extrakcióval (SPE)

A légköri aeroszolban található vízben oldható szerves vegyületek izolálására irányuló törekvéseim kiváltói, amint az az előző fejezetben foglaltakból is kitűnt, a tömegspektrometriás vizsgálatok során jelentkező problémák voltak. A vízben oldható szerves vegyületek izolálásának azonban, amellet, hogy elősegítheti az LC-MS vizsgálatokat, sok más előnye is várható volt.

Az utóbbi néhány évben a kutatók több olyan megfigyelést tettek, amely szerint a szerves ionok mellett a légköri aeroszol szerves összetevői is befolyásolják a részecskék higroszkóposágát, mint azt az irodalmi részben már bemutattam. Azonban fontos felfigyelni a tényre, hogy az eddigi megfigyelések mindegyike indirekt bizonyítékokon alapul. Természetes körülmények között nem volt mód, hogy a szerves vegyületek kondenzációban betöltött szerepét, pontos hatásukat, a szerves alkotók hatásaitól elválasztva vizsgálják meg. A laboratóriumi kísérletek során alkalmazott modellelegyek, pedig nem képviselték megfelelőképpen az aeroszolban megtalálható szerves komponensek komplex elegyét. Annak érdekében, hogy vizsgálni lehessen a szerves vegyületek fizikai és kémiai tulajdonságait, szintén izolálásuk szükséges.

Az izolálás természetesen magában foglalja a vizes extraktumban szintén jelenlévő szerves ionok eltávolítását. Ekképp vizsgálhatók lesznek a szerves vegyületek fizikai tulajdonságai a szerves ionok zavaró hatása nélkül, valamint az izolált szerves anyag kémiai jellemzésére használhatóvá válnak olyan spektroszkópiai módszerek (FTIR, UV, MS), amelyek alkalmazására a szerves alkotók zavaró jelenléte miatt korábban nem volt lehetőség (Zappoli et al., 1999, Decesari et al., 2000).

A vízben oldható szerves anyagok izolálása fontos a légköri vizsgálatok szempontjából, azonban nem állt rendelkezésre olyan módszer, amely alkalmas lett volna a zavaró hatások kiküszöbölésére ilyen kis koncentrációk mellett. A cél tehát egy ilyen mintaelőkészítési eljárás kifejlesztése volt. A dolgozat jelen fejezete egy szilárd fázisú extrakciós módszer részleteinek kidolgozását mutatja be, amely megfelel a támasztott követelményeknek.

3.3.1 Aeroszoliminták vizes extraktumának frakcionálása szilárd fázisú extrakcióval

Az 1990-es években több publikációban is utaltak arra, hogy a légköri aeroszol vízben oldható szerves anyagát oxigéntartalmú polifunkciós vegyületek alkotják, amelyek poláris

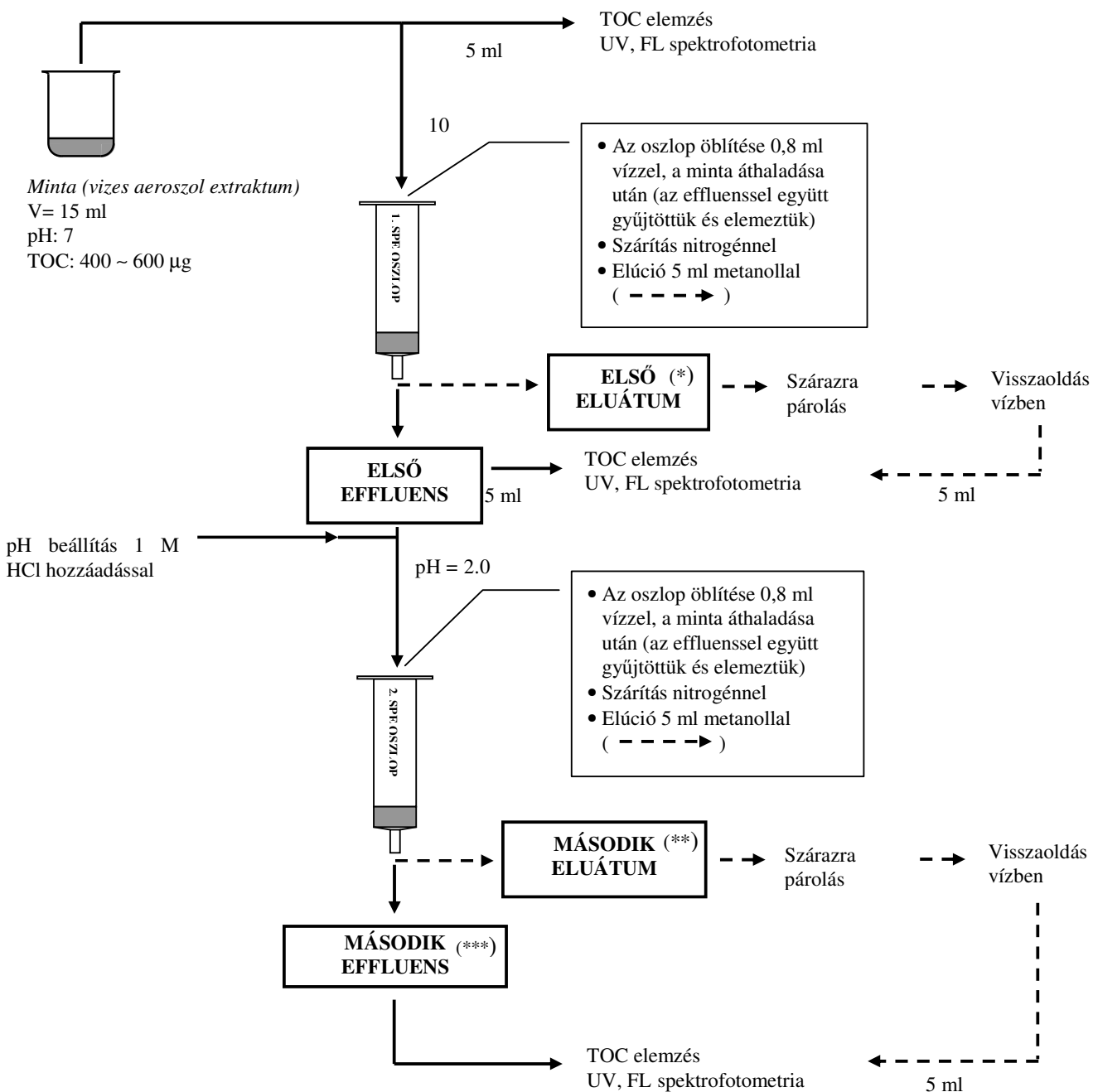
és/vagy ionos funkciós csoportokat tartalmaznak (Saxena és Hildmann, 1996, Zappoli et al., 1999). A rendelkezésre álló kémiai információ alapján mintaelőkészítési módszert terveztem, amely alkalmas a szerves vegyületek elválasztására a szerves vegyületek csoportokba való elkülönítésére hidrofobicitásuk és savas jellegük szerint.

A vízben oldható szerves vegyületek kémiai jellegére vonatkozó ismeretek alapján, valamint az alkalmazni kívánt szilárd fázisú extrakciós módszer szabta lehetőségek figyelembe vételével a következő frakciók elkülönítését kíséreltem meg:

- A. Szerves vegyületek, amelyek számottevő hidrofób részekkel rendelkeznek hetes pH-jú oldatban
- B. Savas csoportokat tartalmazó szerves vegyületek, amelyek hetes pH-n ionosak (ezért hidrofil jellegűek) és kettes pH-n teljesen protonálódnak (ezért inkább hidrofób jellegűvé válnak)
- C. Szerves vegyületek, amelyek kettes pH-n is hidrofil jellegűek poláris funkciós csoportok jelenléte miatt.

Az eljárás során először az aeroszolminta vizes extraktumának pH-ját hetesre állítottam 1 M NaOH hozzáadásával (a pH-t mikroelektóddal mértem), majd az oldatot keresztül vezettem egy LiChrolut RP-18 SPE oszlopon (500 mg töltet, aktiválás 5 ml metanollal, kondicionálás 60 ml vízzel). Az elvégezni kívánt analitikai vizsgálatok mintaszükségletét figyelembe véve 10 ml-t vittem fel az első oszlopra. Nagyobb térfogat alkalmazását kerültem, mivel az a gyengén kötődő komponensek áttörésének esélyét növelte volna. Az első SPE fokozat után, az oszlopot elhagyó *effluens* pH-ját 1 M HCl hozzáadásával kettesre állítottam. A kettes pH-jú mintaoldatot felvittem a második LiChrolut RP-18 SPE oszlopra (500 mg töltet, aktiválás 5 ml metanollal, kondicionálás 60 ml 0,01 M sósavval). A mintaelőkészítési eljárás vázlatát a 3.6. ábrán mutatom be. A pH beállításokhoz azért alkalmaztam meglehetősen tömény sav és lúg oldatokat, hogy a minták hígulását minimalizáljam. A kísérletek tapasztalata szerint a mintaoldatok rendelkeztek bizonyos pufferező hatással, így volt lehetséges a megfelelő pH beállítás.

Az első lépés az A csoportba, míg a második lépés a B csoportba tartozó alkotók megkötésére hivatott. Azok a komponensek, amelyek a mindkét oszlopon áthaladt effluensben találhatóak, alkotják a C csoport vegyületeit.

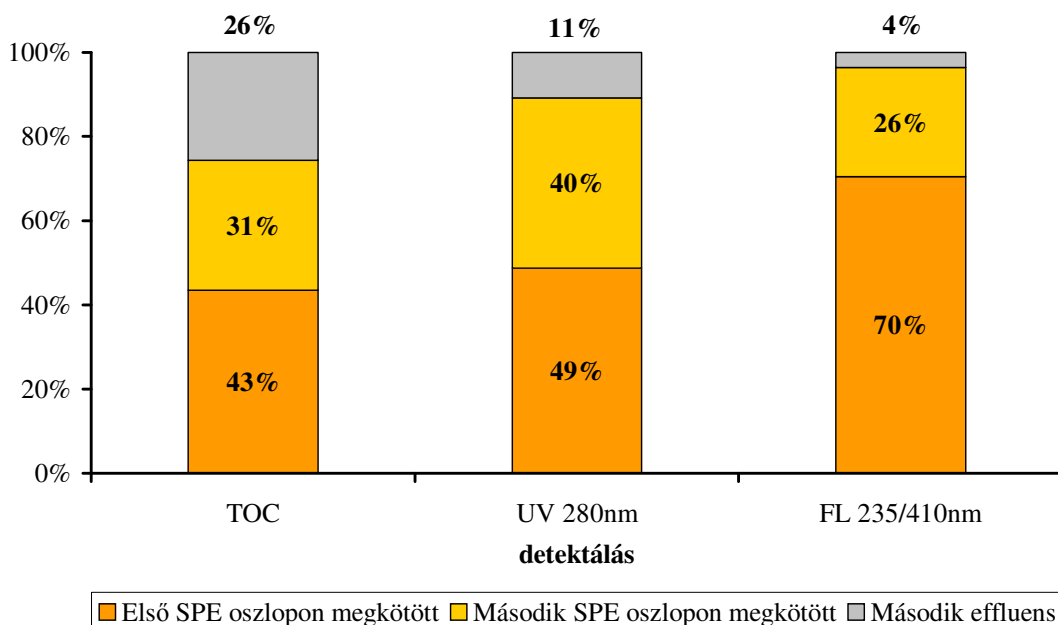


3.6. ábra: A kétlépcsés SPE módszer vázlata. (*) „A” frakcióhoz tartozó vegyületek, () „B” frakcióhoz tartozó vegyületek, (***) „C” frakcióhoz tartozó vegyületek.**

Az extrakciót követően mindkét SPE oszlopot leszárítottam, majd a megkötött vegyületeket 5 ml metanollal eluáltam. Az eluátumot nitrogénáram alatt kíméletesen szárazra pároltam és 5 ml vízben visszaoldottam. Elképzelhető, hogy a bepárlás során bizonyos veszteség jelentkezett, azonban az illékony komponensek aránya a vízben oldható frakcióban feltehetően elenyésző, így a veszteség is elhanyagolható. Az oszlopra felvitt oldat, az átfolyó

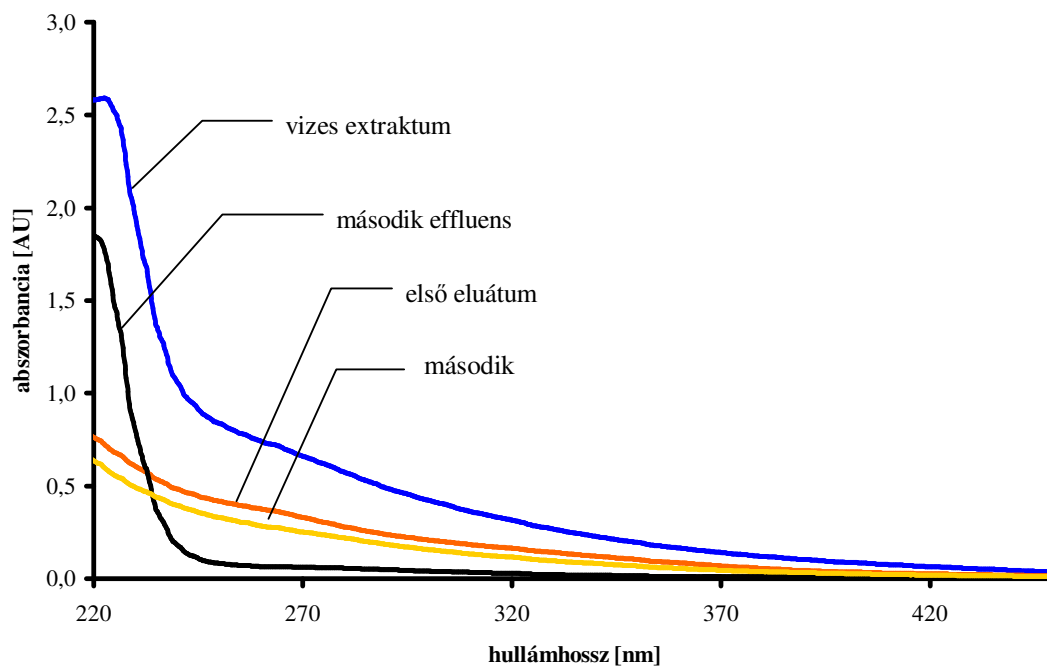
effluens, valamint a vízben visszaoldott eluátum UV abszorpciós és fluoreszcenciás tulajdonságait mindkét extrakciós lépés esetén megvizsgáltam. A spektroszkópiás mérések előtt (ennél és a további kísérleteknél is, ha szükséges volt) az összes vizsgált oldat pH-ját kettesre állítottam sósav hozzáadásával, hogy az UV abszorptivitás és fluoreszcenciás aktivitás pH hatására bekövetkező esetleges változása ne befolyásolja az eredményeket.

A fenti eljárás szerint elvégeztem a Kp990322 jelű minta extrakcióját. A szerves szén frakciók közötti megoszlását a 3.7. ábrán szemléltetem, az oszlopokon megkötött mennyiségeket a felvitt és az átfolyt oldatban mért értékek különbségeként adtam meg. A szerves széntartalom 43 %-a kötődött meg az első oszlopon (A frakció), amely azt jelezte, hogy a vízben oldható szerves széntartalom majdnem felét számottevő hidrofób résszel rendelkező vegyületek alkotják. A TOC 31 %-a savas közegben a második oszlopon kötődött meg (B frakció) ami arra utal, hogy a szerves szén legalább egy negyedéért savas vegyületek a felelősek (az A és C frakció is tartalmazhat savas vegyületeket). A szerves szén 26 %-a mindkét oszlopon megkötődés nélkül haladt át, ami a frakciót alkotó vegyületek erősen poláris jellegét bizonyítja savas és semleges körülmények között egyaránt.

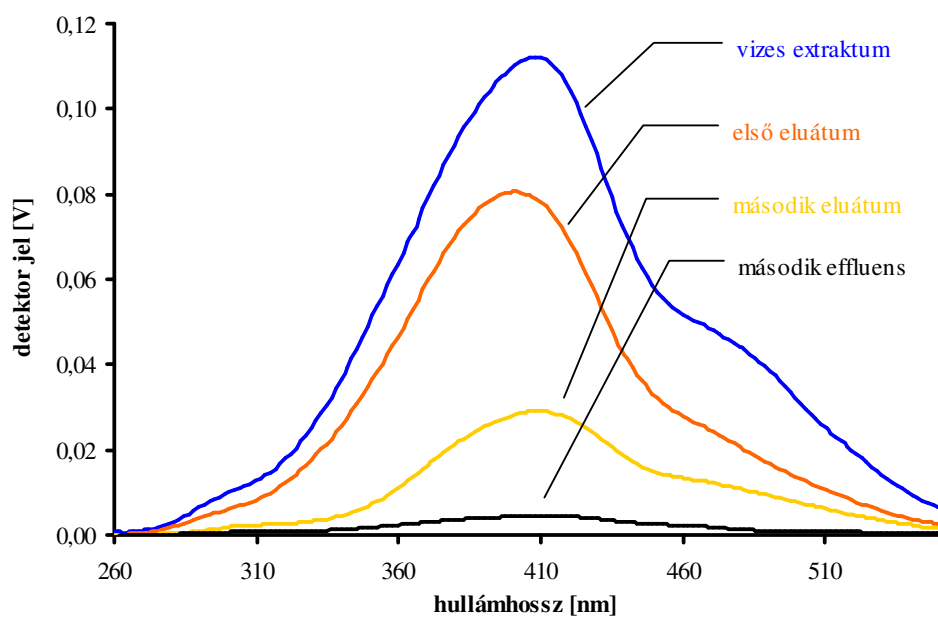


3.7. ábra: A vízben oldható szerves szén, a 280 nm-en mért UV elnyelés és a fluoreszcenciás intenzitás ($\lambda_{\text{ex}} = 235 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$) megoszlása a Kp990322 minta kétlépéses SPE frakcióiban

A: UV spektrumok



B: FL spektrumok ($\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$)



3.8. ábra: A Kp990322 minta vizes extraktumának, SPE eluátumainak és effluensének UV (A) és emissziós fluoreszcencia (B) spektrumai

Kiválasztott hullámhosszakon megmértem az eredeti vizes extraktum, az eluátumok és az effluensek UV elnyelését, valamint fluoreszcenciás intenzitását. A hullámhosszak kiválasztását vizsgálatok előzték meg; számos k-pusztai aeroszolminta vizes extraktumáról vettem fel UV és fluoreszcenciás spektrumokat, így választottam ki az optimális értékeket. A 280 nm-es hullámhosszon az UV elnyelés 49 százalékáért az A frakció volt a felelős, míg a fluoreszcenciás intenzitás 70 %-a származott az A frakciót alkotó vegyületektől (3.7. ábra). A B frakció a 280 nm-es UV elnyeléshez 40 %-kal, míg a fluoreszcenciás intenzitáshoz 26 %-kal járult hozzá (3.7. ábra). A 280 nm hullámhosszon tapasztalhatóhoz hasonlóan a 250 – 400 nm hullámhossz tartományban is megfigyelhető volt az UV elnyelő komponensek dúsulása a két eluátumban (3.8/A ábra). A két oszlopon megkötődött vegyületek pedig 235 nm gerjesztés mellett nem csak a 410 nm hullámhosszon képviselték a fluoreszcenciás intenzitás nagy részét, hanem a teljes emissziós tartományban is (3.8/B ábra). A 400 nm hullámhosszig tapasztalt UV elnyelés és a fluoreszcenciás aktivitás polikonjugált rendszereket (aromás és/vagy alifás) tartalmazó vegyületek jelenlétére utalt az A és B frakciókban. A két oszlopon megkötődött frakciótól eltérően a második oszlopot elhagyó effluens lényegesen kisebb UV abszorptivitást mutatott (250 nm-nél nagyobb hullámhosszakon) és az eluátumokhoz képest elhanyagolható mértékben fluoreszkált (3.8. ábra), ami a polikonjugált szerkezeti elemek elenyésző arányát jelezte az A és B frakcióhoz képest. Ezek a tulajdonságok (semleges és savas körülmények között egyaránt mutatkozó erősen hidrofil jelleg valamint az UV abszorpció és fluoreszcencia hiánya) jellemzőek a szénhidrátokra, amelyek jelenlétét már kimutatták légköri aeroszolban (Kunit és Puxbaum, 1996, Simoneit et al., 1999, Nolte et al., 2001). Elképzelhető tehát, hogy az effluensben talált szerves szén jelentős részét szénhidrát jellegű anyagok adják, azonban ezt nem bizonyítottam. Az effluens szerves anyagainak kémiai jellemzéséhez és fizikai tulajdonságainak vizsgálatához szükséges lenne jövőbeni izolálásuk, amelyben nagy segítség lenne az irreverzibilis megkötődés minimálása, amire a következő szakaszban ki is térek. A szervetlen ionok (pl. szulfát, nitrát és ammónium) mindkét oszlopon áthaladtak. Az effluensre és az eredeti vizes extraktumra jellemző nagy UV elnyelést a 250 nm-nél kisebb hullámhosszakon (3.8/A ábra) valószínűleg nagyrészt a nitrát ion okozta, és kisebb mértékben hozzájárulhattak ehhez a szerves alkotók is. A minták nitrát ion tartalmát a róluk készült kapilláris elektroforézis felvételek igazolták.

Az oszlopokon megkötődött szerves vegyületek elúciója nem volt teljes. Az eredeti vizes extraktum szerves széntartalmának 26 %-a volt visszanyerhető az első oszlopról (a megkötött mennyiség itt összesen 43 % volt) és 25 %-a a második oszlopról (itt a megkötött

mennyiség összesen 31 % volt). Így összességében a két oszlopról 51 %-ot lehetett eluálni a teljes megkötődött 74 %-ból. A két érték különbsége, azaz a széntartalom 23 %-a irreverzibilis megkötődés révén nagyobb részt az oszlopokon maradt, ami az SPE oszlopok eredetileg fehér állófázisának tartós elszíneződését okozta (ezt a következő bekezdésben részletezem). A 23 %-ban kis mértékben részesedhetett az eluátum bepárlása során jelentkező veszteség is, ez azonban a vegyületek jellege miatt (a légkör aeroszol fázisából származnak, polárisak, vízben oldhatók, valószínűleg kis illékonyságúak) feltehetően elhanyagolható. Az eluálható frakció képviselte a 280 nm hullámhosszon mért UV elnyelés 49 %-át, míg az irreverzibilisen megkötődött vegyületek az UV elnyelés 40 %-áért voltak felelősek. A fluoreszkáló anyagokat gyakorlatilag teljes egészében visszanyertem a két oszlopról.

A mintafelvétel során szabad szemmel is jól látható volt, hogy az első 2 ml minta áthaladása után egy barnássárga sáv jelent meg az oszlop állófázisának felső részén. Az oszlop alsóbb része egyöntetű halványsárga színt kapott. A felső, sötétebb sáv nagyobb mértékben hidrofób, erősebben kötődő vegyületek jelenlétére utalt, míg az állófázis alsóbb részének halványsárga színét a gyengébben kötődő, inkább hidrofil jellegű vegyületek okozták. Ez utóbbi vegyületek savas körülmények között barnássárga sávot képeztek a második SPE oszlop felső részén. A sötétebb sáv kifejezettebb volt az első oszlopon, de még a másodikon is jól lehetett látni.

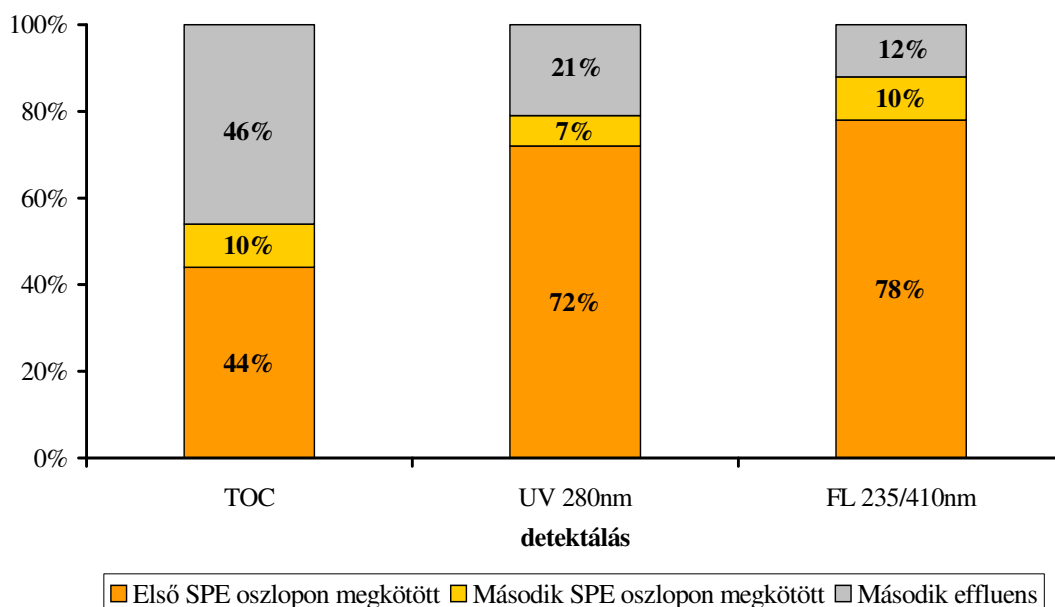
Az első oszlop alsóbb részének egyöntetű sárga színe a gyengén kötődő vegyületek áttörését jelezte. Ez egyben azt is jelenti, hogy a megkötött szerves széntartalom megoszlása a két oszlop között a felvitt minta térfogatától függött. Ezért egylépésessé alakítottam az SPE módszert. A módosított eljárás nagyon hasonló volt a 3.6. ábrán bemutatott eljárás első lépéséhez, de ezúttal a felvitt minta kettes pH-jú volt. Várakozásaim szerint az összes szerves vegyület, ami eddig a két SPE oszlop között oszlott meg, most az egyetlen SPE oszlopon kötődik meg. Ily módon a különböző pH-n mutatott hidrofibicitásra vonatkozó információ elvész, de a mintaelőkészítési eljárás egyszerűbbé és megbízhatóbbá válik és továbbra is alkalmas marad az elsődleges feladatra, a vízben oldható szerves anyagok izolálására.

A Kp990322 jelű mintaelőkészítését elvégeztem az egylépéses módszerrel is. Az egy oszlopon megkötött szerves szén részaránya (76 %) jól egyezett a kétlépéses eljárás két oszlopán együttesen megkötött hányaddal (74 %). Ez a tény alátámasztja, hogy a két módszer által megkötött frakció gyakorlatilag azonos. Az egylépéses módszerrel a WSOC 61 %-át nyertem ki, ami 10 %-kal több, mint amit ugyanezen mintából a kétlépéses módszer

alkalmazásával izoláltam. Ennek oka, hogy az egylépéses módszerrel a WSOC-nak csak 15 %-a kötődött meg irreverzibilisen szemben a kétlépéses eljárás 23 %-os veszteségével.

Különböző szerves és vizes oldószereket alkalmazva igyekeztem növelni az elúció hatásfokát. Elsőként az 5 ml metanol alkalmazását követően 3 ml acetont, majd 3 ml diklórmetánt használtam egymás után az elúcióhoz. A különböző oldószerek eluátumait külön gyűjtöttem és szárazra pároltam, majd vízben visszaoldottam és az oldatok szerves széntartalmát meghatároztam. A mérés alapján kiderült, hogy a metanolnál apolárisabb két másik oldószer már nem volt képes számottevő mennyiségű szerves szén elúciójára. Ez azt jelzi, hogy az oktadecil-szilika állófázison történő megkötődés alapjául szolgáló mechanizmus nem csupán a hidrofób kölcsönhatás volt, hanem valamilyen másodlagos kölcsönhatás (pl. adszorpció a szabad szilanol csoportokon) is szerephez jutott. A szerves oldószerek után 10-es pH-jú NH_3 oldatot is alkalmaztam az elúció hatékonyságának fokozása érdekében. Ezt az oldószert azért választottam, mert a megkötött vegyületek egy része savas karakterű, így lúgban jobban oldódó volt. Az NH_3 mellett pedig illékonyasága döntött, így az eluátum szárazra párolásával meg lehetett szabadulni tőle. A kísérlet eredménye azonban azt mutatta, hogy a szerves szén elhanyagolható része volt kinyerhető lúgos oldószer alkalmazása esetén. A különböző oldószerekkel történő elúciós kísérletek tanulsága, hogy a metanolos elúciót követően az összes többi alkalmazott oldószer csak elhanyagolható mértékben (összesen 2-3 %-kal) növelte a kinyerést.

A kétlépéses SPE-n alapuló csoportelválasztást a Kp990322 jelű K-pusztán gyűjtött mintán kívül elvégeztem néhány Svájcban, a Jungfrujochon gyűjtött mintán is. Az alkalmazott módszerben annyi különbség volt, hogy ez esetben a vizes extraktumokat eredeti pH-jukon (4,54 – 5,74) vittem föl az első oszlopra. A szerves szén megoszlása az egyes frakciók között, valamint a frakciók hozzájárulása a teljes UV elnyeléshez és fluoreszcenciás aktivitáshoz (3.9. ábra) hasonlóan alakult a k-pusztai mintákban tapasztaltnál (Krivácsy et al., 2001b). A svájci minták esetében azonban megfigyelhető volt a B frakció kisebb részesedése a C, illetve az A frakció javára. A minták vizes extraktumairól, SPE effluenseiről és eluátumairól rögzített UV és fluoreszcencia spektrumok nagyon hasonlóak voltak a K-pusztán gyűjtött mintáéhoz. Ez azt jelzi, hogy a két, jelentősen eltérő mintavételi helyen gyűjtött aeroszolmintákban hasonló jellegű szerves vegyületek voltak jelen.



3.9. ábra: Vízben oldható szerves szén, a 280 nm hullámhosszon mért UV elnyelés és a fluoreszcenciás intenzitás ($\lambda_{\text{ex}} = 235 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$) megoszlása a Jungfraujochon gyűjtött aeroszol minták kétlépéses SPE frakcióiban (átlag)

3.3.2 Különböző típusú SPE oszlopok hatékonyságának vizsgálata

A már említett másodlagos kölcsönhatások mértéke kisebb lehet az eddig használttól eltérő állófázisok esetén, ezért a szerves anyag lehető legnagyobb mértékű kinyerése érdekében több állófázist is megvizsgáltam. Két típusba sorolható állófázisokkal kísérleteztem. Az első csoport szilikagél alapú fordított fázisú oszlopokat tartalmazott. A hagyományos oktadecil-szilika oszlopok (LiChrolut RP-18) mellett end-capped oszlopokat (LiChrolut RP-18e, Bakerbond oktadecil) is alkalmaztam. Ez utóbbiak gyártása során az állófázis felületén a szabad szilanol csoportok jelentős hányadát (általában) metil csoportokkal lefedik. Ezek az oszlopok kisebb mértékben hajlamosak a másodlagos kölcsönhatásként jelentkező adszorpcióra. Alkalmazásukkal az irreverzibilis adszorpciót kívántam csökkenteni. 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). A gyártók adatai szerint ezek a töltetek nagyobb fajlagos kapacitással rendelkeznek, mint szilikagél alapú társaik, és polárisabb,

vízben jobban oldódó vegyületeket is hatékonyabban képesek megkötni. Ezek mellett a másodlagos kölcsönhatásokra is kevésbé hajlamosak (Merck, 1997, Waters, 1996).

A vizsgálatok során az eredeti vizes extraktumok és az eluátumok TOC tartalmát, valamint UV és fluoreszcenciás spektroszkópiai tulajdonságait mértem, hogy meghatározhassam a kinyerést. A Kp000209 jelű minta savas (pH=2) vizes extraktumának 10 ml-es részleteit vittem fel az SPE oszlopokra. Az oszlopokat a minta áthaladása után vízzel öblítettem a szervesen oldott anyagok eltávolítása érdekében. Végül az oszlopokat nitrogénnel szárítottam és metanollal eluáltam. A 3.2. táblázatban a különböző töltetű oszlopokra felvitt oldatok térfogatait és az elúciót megelőző szárítás időtartamát foglaltam össze. Az oszlopok teljesítményének összehasonlítása szempontjából nem előnyös, hogy különböző töltetű oszlopokat használtam. Erre azért kényszerültem, mert a különböző típusú oszlopokból nem álltak rendelkezésemre azonos méretűek. A módszerfejlesztéshez a forgalmazótól kapott demonstrációs csomagokat használtam, ezek esetében azonban a töltet tömegét nem választhattam meg.

	Töltet tömeg		
	500 mg	200 mg	60 mg
Metanol	5 ml	2 ml	1 ml
0.01 M HCl	5 ml	2 ml	1 ml
Minta (aeroszolextraktum, pH = 2)	10 ml	10 ml	10 ml
Víz	2 ml	1 ml	1 ml
Szárítás nitrogénnel	30 min	15 min	5 min
Elúció metanollal	5 ml	2 ml	1 ml

3.2. táblázat: Különböző töltetű oszlopokon átvezetett oldószer mennyiségek és az elúciót megelőző szárítás időtartama

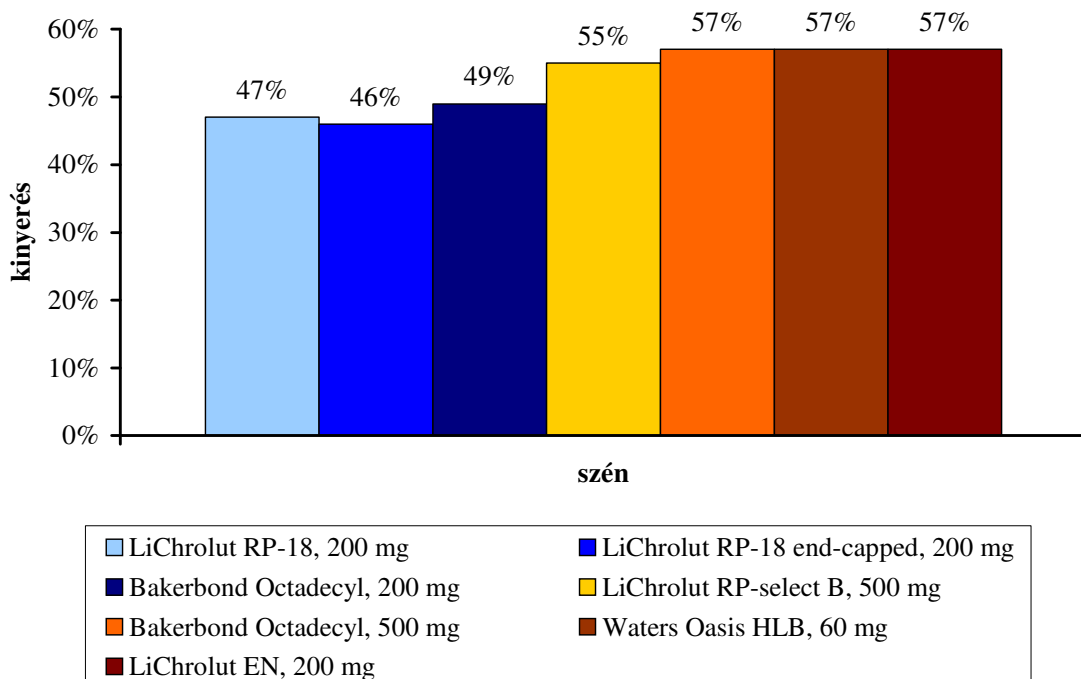
Természetesen az első lépés vak minta eluátumainak vizsgálata volt. Az összes vizsgált oszlop esetében az eluátumban mért TOC tartalom, UV elnyelés és fluoreszcencia elhanyagolható mértékű volt.

A 3.10. ábrán foglaltam össze a Kp000209 jelű mintára kapott eredményeket. A négy szilikagél alapú oszloppal a TOC hasonló hányadát (46 - 55 %) nyertem ki (3.10. ábra 1-4 oszlop). A fotometriás mérések is hasonló eredményt szolgáltattak, ami arra utal, hogy a különböző oszlopokkal kinyert anyagot a vegyületek ugyanazon csoportja alkotja. A négy

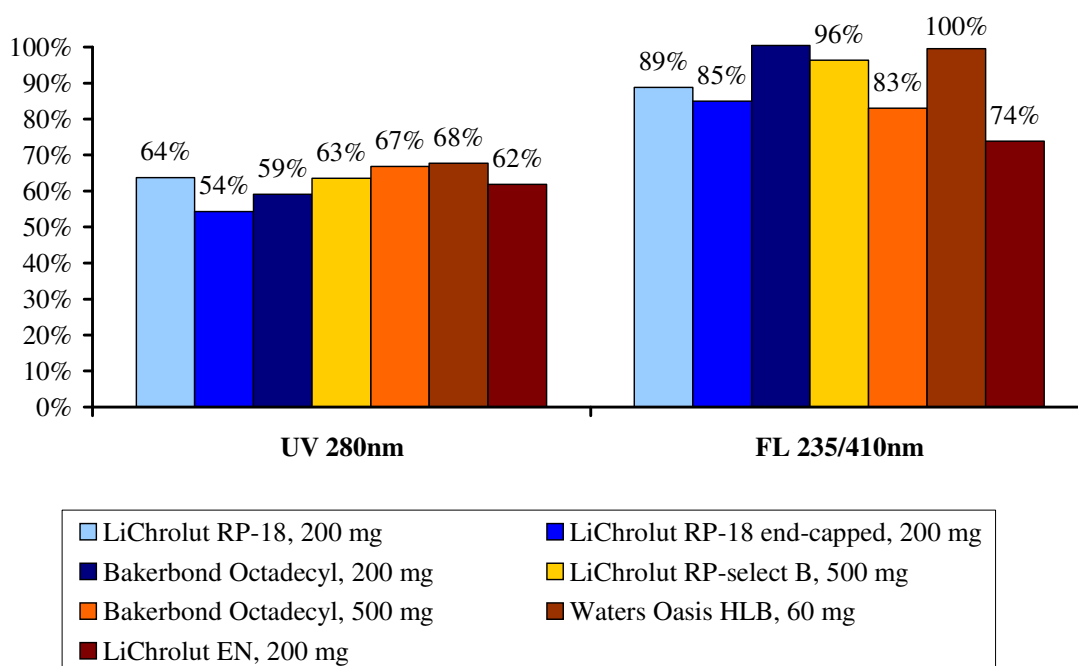
szilikagél alapú oszlop közül a legjobb kinyerést (55 %) a LiChrolut RP-select B oszloppal értem el, ami elsősorban nagyobb, 500 mg-os, töltetömegének tudható be. A többi három oszlop (LiChrolut RP-18, LiChrolut RP-18 end-capped, Bakerbond oktadecil) 200 mg töltetet tartalmazott és a kisebb töltetömeg a gyengén kötődő komponensek fokozottabb áttörését eredményezte. Ennek megfelelően a kinyerések ez esetben 46 és 49 % között változtak. A töltetömeg szerepének fontosságát igazolta az a kísérlet, amelyet egy 500 mg töltetű Bakerbond oktadecil oszloppal végeztem. A Kp000209 jelű minta extraktumából a szerves széntartalom 57 %-át nyertem ki, ami 8 %-kal több, mint a 200 mg-os oszlop esetében és nagyon hasonló érték ahhoz, amit a LiChrolut RP-select B oszlop esetén mértem. A széntartalom tekintetében a polimer állófázisú oszlopokkal (LiChrolut EN, Oasis HLB) is nagyon hasonló kinyerést értem el (57%). Az UV elnyelő és fluoreszkáló anyagok valamivel kisebb mértékű dúsulását figyeltem meg a LiChrolut EN oszlop eluátumában. A vizsgált oszlopok mindegyike képes volt eltávolítani a szerves ionok (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) több mint 99,5 %-át az eluátumból, amelyet kapilláris elektroforézissel igazoltunk. Összegezve az eredményeket megállapítottam, hogy az end-capped és a polimer állófázisú oszlopok a nem end-capped szilikagél alapú töltetekhez hasonló eredményt szolgáltattak. Az oszlopok hatékonysága közötti különbség olyan kicsi volt, hogy a vizsgálat alapján állíthatom, bármelyik típus egyaránt alkalmas a vízben oldható vegyületek izolálására légköri aeroszolmintákból.

Gyakorlati megfontolásokból a további kísérletekhez a 60 mg töltetű Oasis HLB oszlopot választottam. Ez az oszlop a szerves széntartalom szilikagél alapú oszlopokhoz hasonló hányadát volt képes izolálni, azonban számottevően kisebb töltetömeg mellett. A kisebb töltetömeg kisebb mennyiségű oldószer felhasználást igényel a mintaelőkészítéshez, és az elúciót megelőző szárítás időtartamát is lerövidíti. Továbbá, az Oasis HLB oszlop azon tulajdonsága, hogy a kondicionálást követő leszárítás hatására sem veszti el a felületi aktivitását, nagy előnyt jelentett a kísérleteim során. Az aktiválást követően lehetséges volt a metanol leszárítása az oszlopról, ami lehetővé tette a mintafelvitelt követően az átfolyó effluens TOC tartalmának közvetlen meghatározását (egy 500 mg hagyományos töltetű oszlopon a mintafelvitelt megelőzően 60 ml 0,01 M HCl-at szükséges átvezetni ahhoz, hogy az effluens ne tartalmazzon a TOC analizátor számára mérhető mennyiségű metanolt).

A.)



B.)



**3.10. ábra: A.) A vízben oldható szerves szén kinyerése a hat 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)**

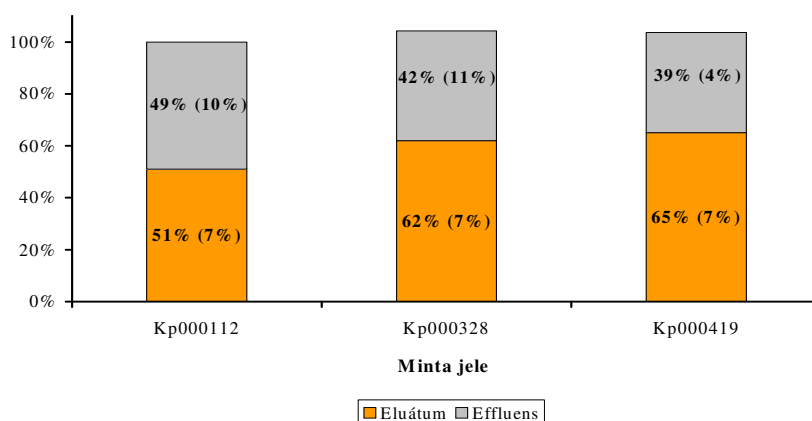
3.3.3 A vízben oldható szerves anyag kinyerésének hatásfoka különböző mintákból

A kidolgozott módszer teszt oldatokkal történő validálása nem volt lehetséges, mivel nem állt rendelkezésre olyan standard oldat, ami megfelelőképpen reprezentálta volna a légköri aeroszolban megtalálható, nagyjából ismeretlen komponensek bonyolult elegyét. Egyetlen vagy néhány kiválasztott standard vegyülettel nem lett volna értelme lefolytatni az SPE vizsgálatokat, hiszen az a mintákban előforduló vegyületek nagy részének sorsáról nem szolgáltatott volna kielégítő információt. Az egyetlen lehetőség a módszer megbízhatóságának vizsgálatára az volt, ha valódi aeroszolextraktumokkal végzem el kísérleteimet.

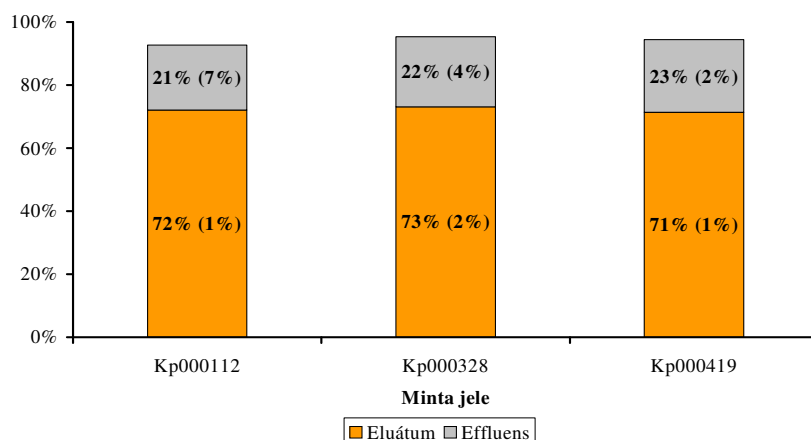
A módszer ismételhetőségének vizsgálatára adott mintából végeztem három párhuzamos mintaelőkészítést. Mivel az aeroszol szervesanyag-tartalmának összetétele mintáról mintára változhat - és ennek a kinyerésre is hatása lehet -, három aeroszolimintán is elvégeztem a vizsgálatokat, hogy kiderítsem a kinyerés minták közötti változékonyságát. Mindhárom minta esetében a módszer ismételhetőségének vizsgálata érdekében elvégeztem a mintánkénti három párhuzamos mintaelőkészítést. Az SPE extrakció menete nagyon hasonló volt ahhoz, ami a 3.2. táblázatban szerepel, azzal a különbséggel, hogy a metanolos aktiválást követően az oszlopokat nitrogénnel leszárítottam. A három mintán végzett kísérletek eredményeit a 3.11. ábrán foglaltam össze.

Átlagosan a szerves szén mintegy 60 %-a volt az eluátumban megtalálható (3.11/A ábra). Ha figyelembe vesszük az átfolyt effluensben talált széntartalmat és a TOC elemzés bizonytalanságát is, akkor világossá válik, hogy az oszlopon az irreverzibilis adszorpció elhanyagolható szerepet játszott. A széntartalom legfeljebb néhány százaléka kötődhetett meg irreverzibilisen. Az Oasis HLB oszlop e sajátossága nagy előnyt jelentett a LiChrolut RP-18-cal szemben. Az a tény, hogy az Oasis oszloppal nem izolálható szerves anyagok túlnyomó része az effluensben volt megtalálható, lehetőséget ad arra, hogy a jövőben kísérletet tegyünk e nagyon hidrofil anyagokból álló frakció izolálására. Az UV elnyelő anyagok nagyobb mértékű dúsulása volt megfigyelhető az eluátumban, mint ami a szerves széntartalom összességét jellemezte (3.11/B ábra). A kinyert szerves vegyületek hozzájárulása a 250 – 350 nm hullámhosszon mérhető elnyeléshez nagyon hasonló volt a 280 nm hullámhosszon megfigyelthez. A 250 nm-nél kisebb hullámhosszakon az effluensben és a vizes extraktumban egyaránt a nitrát elnyelése dominált, hasonlóan a kétlépéses SPE esetében tapasztaltakhoz (3.8/A ábra).

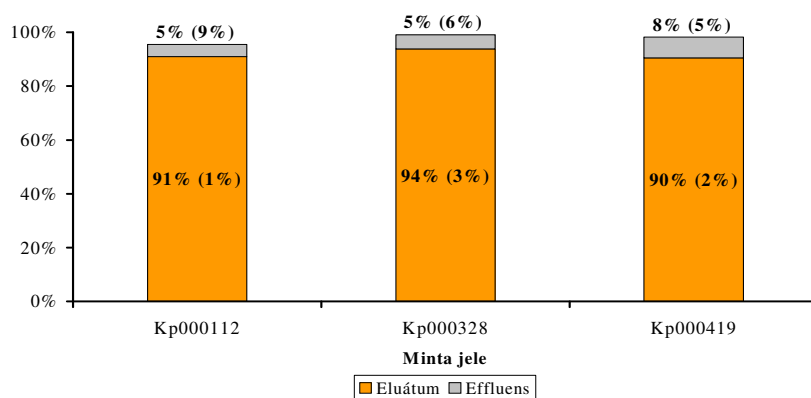
A.) A vízben oldható szerves szén megoszlása



B.) UV elnyelés (280 nm) megoszlása



C.) A fluoreszcenciás intenzitás megoszlása (235/410nm)



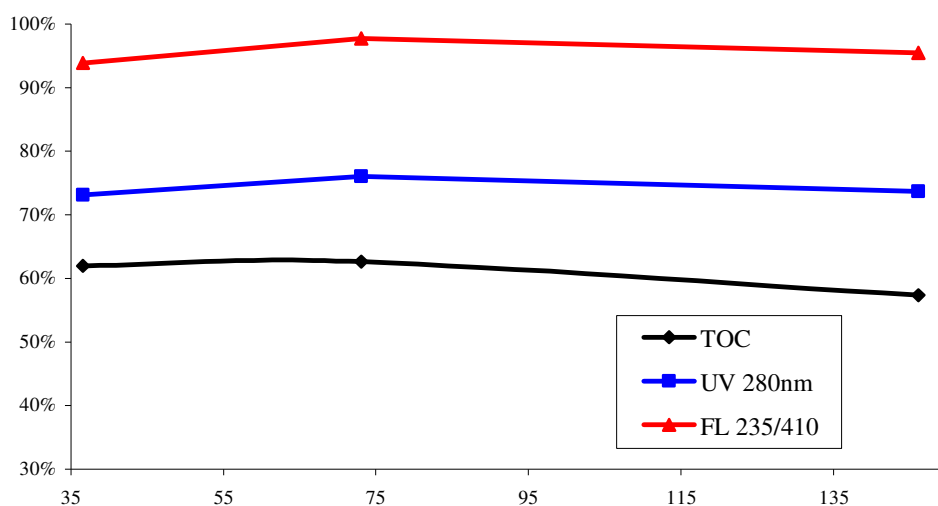
3.11. ábra: A vízben oldható szerves szén (A), a 280 nm hullámhosszon mért UV elnyelés (B) és a fluoreszcenciás intenzitás ($\lambda_{\text{ex}} = 235 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$) (C) megoszlása a három aeroszolmintából Oasis HLB oszloppal elválasztott frakciókban. Az oszlopdiagramok magassága a mintáknént elvégzett három párhuzamos mintaelőkészítés átlagértékét jelzi. A párhuzamos mintaelőkészítésekből származó eredmények relatív szórását zárójelben tüntettem fel.

A fluoreszcenciás intenzitás több mint 90 %-a az eluátumban volt megfigyelhető (3.11/C ábra). Az eluátum szerves vegyületei nem csak 410 nm hullámhosszon voltak felelősek a fluoreszcenciás emisszió több, mint 90 %-ért, hanem 235 nm-es gerjesztési hullámhossz esetén a teljes emissziós tartományon (245 - 600 nm). Hasonlót láhattunk a kétlépéses SPE esetén is (3.8/B ábra). Az Oasis HLB és LiChrolut RP-18 oszlopok eluátumának hasonló spektroszkópai viselkedése azt jelzi, hogy a két fajta oszlopon ugyanaz a vegyületcsoport kötődik meg, amely polikonjugált szerkezetekkel bíró alkotókat tartalmaz. A relatív szórás (RSD) viszonylag kis értékei (a 3.11. ábra oszlopdigramjain zárójelben jeleztem), amelyek a mintánként elvégzett három párhuzamos mintaelőkészítés eredményeire vonatkoznak, a módszer megismételhetőségét jelzik. Látható az is, hogy az egyes mintákból izolált szerves szén aránya mintáról mintára változik. A kinyerés változékonysága az aeroszolminták különböző összetételének tudható be. Az SPE módszer által a vegyületeknek egy bizonyos csoportja izolálható, amelyek rendelkeznek azokkal a tulajdonságokkal, hogy megkötődjenek az SPE oszlopon. Ennek a viszonylag jól leírható csoportnak a részesevése az összes vízben oldható széntartalomban változó, és ez az arány az aeroszol fontos jellemzője lehet.

3.3.4 Az Oasis HLB oszlop kapacitásának vizsgálata

A szilárd fázisú extrakciós oszlop kapacitása a szerves vegyületek dúsításának kulcsfontosságú tényezője. Ezért megvizsgáltam a 60 mg töltetű Oasis HLB oszlop kapacitását. A szerves vegyületek kinyerésére két tényező van fontos hatással: a felvitt minta térfogata és a felvitt szerves anyag mennyisége. Minél nagyobb a felvitt minta térfogata, annál kisebb a gyengén megkötődő komponensek kinyerése, mivel ezek áttörnek az oszlopon. Ezen felül az erősen megkötődő vegyületek áttörhetnek, amennyiben mennyiségük meghaladja az oszlop teljes kapacitását. A két áttörést okozó hatás elkülönítése érdekében az oszlop teljes kapacitását vizsgáltam meg, oly módon, hogy azonos térfogatú, de különböző koncentrációjú aeroszolextraktumokat vittem fel az oszlopokra. Ugyanazon aeroszolszűrő három részletét extraháltam különböző mennyiségű vízzel, ezzel különböző töménységű oldatokat állítva elő. Az extraktumokban a szerves szén koncentrációja 38, 75 és 140 µg/ml volt. Ennél koncentráltabb oldatot nem készíthettem, mivel a vízben oldható vegyületek kvantitatív extrakciójához szükség volt bizonyos mennyiségű extrahálószerre. Az oldatokból tíz-tíz ml-t vittem fel 60 mg töltetű Oasis HLB oszlopokra. A TOC mérések alapján a kinyerés illetve a

spektroszkópiai mérések alapján az UV elnyelő és fluoreszkáló alkotók dúsulása nem változott a várható relatív szórást (~7%) meghaladó mértékben a vizsgált koncentráció tartományban (3.12. ábra), tehát a kinyerés, illetve dúsulás hibahatáron belül egyezett. Ez azt jelenti, hogy a 60 mg töltetű Oasis HLB oszlop szerves szénben kifejezett kapacitása a k-pusztai aeroszolt alkotó vegyületekre nézve legalább 0,84 mg. Ennek alapján egy 1 g töltetű Oasis HLB oszlop 14 mg szenet tartalmazó szerves anyag izolálására alkalmas. Ez a mennyiség elegendő a légköri aeroszolban található, vízben oldható szerves anyagok alapvető fizikai tulajdonságainak vizsgálatához.



Az összes szerves szén koncentrációja az oszlopra felvitt mintában (µg/ml)

3.12. ábra: Szerves szén kinyerése, valamint az UV elnyelő és fluoreszkáló alkotók dúsulása az eluátumban (függőleges tengely) 60 mg töltetű Oasis HLB oszlopra felvitt különböző szerves széntartalmú aeroszolextraktumok esetén

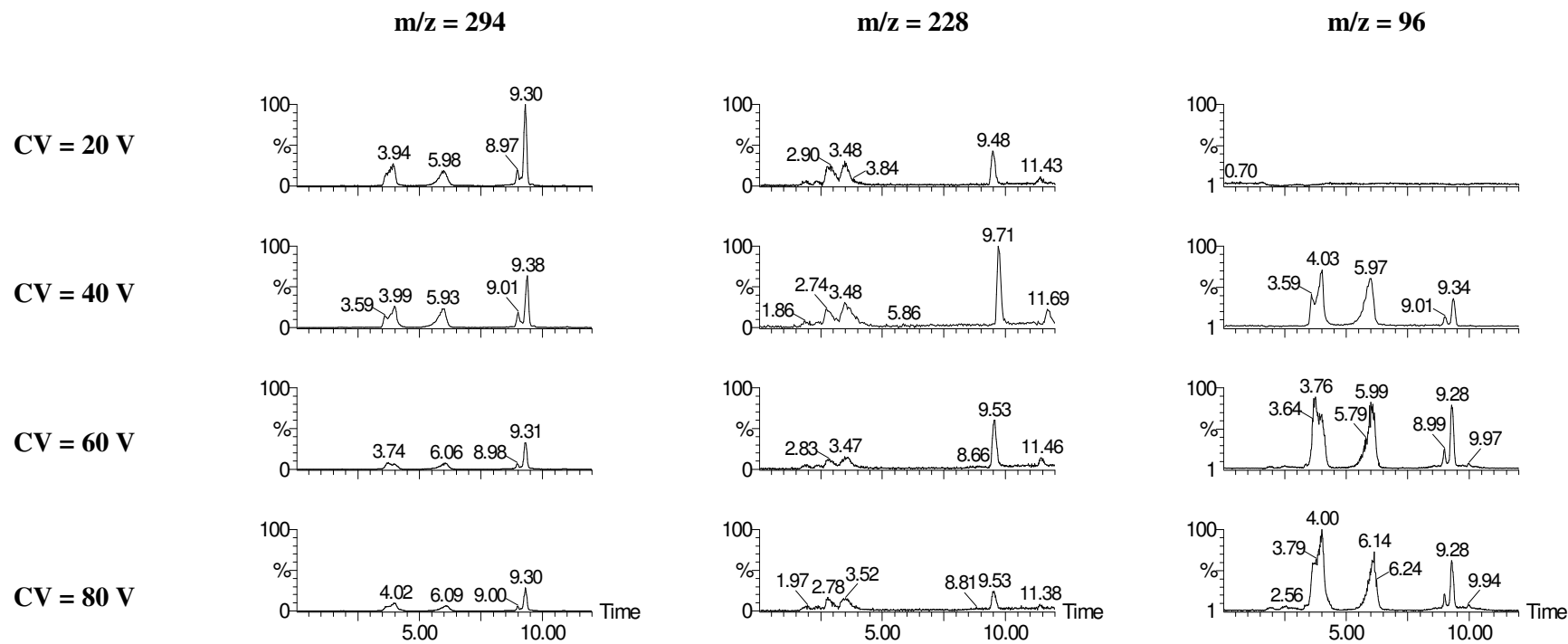
3.4 A légköri finom aeroszolt alkotó vízben oldható szerves vegyületek átlagos molekulaméretének vizsgálata

Amint rendelkezésre állt a mintaelőkészítési eljárás, amellyel tiszta formában kinyerhető volt az aeroszol vízben oldható szerves anyagának jelentős hányada, visszatérhettem az eredeti célhoz, a szerves vegyületek átlagos molekulatömegére és molekulaméret eloszlására vonatkozó információ megszerzéséhez. A vizsgálatokat ismét folyadékkromatográfia-tömegspektrometria alkalmazásával végeztem. A kromatográfiai körülmények és a tömegspektrometriás detektálás paraméterei megegyeztek a 3.2 fejezetben leírtakkal: az aeroszolextraktumokból izolált szerves anyag fordított fázisú LC-MS elemzését gradiens elúcióval végeztem, amelynek kiinduló összetétele 10% izopropanol (IPA), 90% víz volt. A kiinduló összetételt tartottam 3 percen át, majd 9 perc alatt lineárisan tértem át tiszta izopropanolra. Végül hárompercnyi izokratikus szakasz, állandó 100% IPA tartalmú eluens tette teljessé az elúciót. A tömegspektrometriás detektáláshoz atmoszférikus nyomású electrospray ionizációt használtam, amelyet negatív ion üzemmódban működtettem.

Annak érdekében, hogy az izolált szerves anyag molekulaméretét a tömegspektrumokon megjelenő iontömeg/töltésszám (m/z) hányados alapján megbecsülhessem számos feltételnek teljesülnie kellett:

1. Az elemzés során a molekulák nem fragmentálódhatnak (ebben az esetben negatív ion üzemmódban a deprotonált molekula tömegének felel meg). Az esetlegesen bekövetkező fragmentáció a molekulatömeg alulbecslését, az addukt képződés annak felülbecslését eredményezi.
2. A töltésszámot (z) ismernünk kell. A következőkben bemutatott molekulatömegbecslésnél azzal a feltételezéssel éltem, hogy a tömegspektrométer egyszeres töltésű ionokat detektált. Amennyiben többszörös töltésű ionok is keletkeztek, ez a molekulaméret alulbecsléséhez járul hozzá.
3. Ha különböző szerves molekulákból (pl. humusszerű anyagokból) álló komplex keverék átlagos molekulatömegét a tömegspektrum alapján kívánjuk megbecsülni, akkor biztosítani kell a molekulák azonos ionizációs és detektálási hatásfokát. Amennyiben e feltétel nem teljesül, ez a becslés pozitív és negatív hibáját egyaránt okozhatja.

A feltételek teljesülését alaposan megvizsgáltam, mivel számottevő hatással vannak a molekulatömeg becslés megbízhatóságára.



3.13. ábra: A Kp990322 minta SPE-vel izolált szerves frakciójáról különböző kúpfeszültségekkel készült egyedi ion kromatogramok. Az egyes ionok kromatogramjai azonos skálán szerepelnek.

A fent említett kívánalmak teljesüléséhez a detektálás egyik leglényegesebb tényezője a kúpfeszültség (angolul: cone voltage, CV) volt. E paraméter kulcsfontosságú az ionizáció határfokának és a fragmentáció mértékének alakulásában. Annak érdekében, hogy a molekulatömegre vonatkozó információt nyerjek a fragmentációt minimalizálni kellett, míg az ionizáció határfokának elfogadható mértékűnek kellett maradnia, hogy megőrizsem a detektálás érzékenységét. Szilárd fázisú extrakcióval megtisztított aeroszolextraktum kromatogramjait vettem fel 20, 40, 60, 80 V kúpfeszültség beállítással. Néhány intenzívebb egyedi ion kromatogramjait mutatom be a 3.13. ábrán. A különböző CV értékekkel felvett kromatogramok azonos skálán szerepelnek. Negyven voltos kúpfeszültség esetén a bemutatott három ion, és általában a legtöbb detektált ion esetében intenzív jeleket rögzítettem. Nagyobb CV értékek beállításakor számos nagyobb m/z arányú ion jelintenzitása a fragmentáció következtében lecsökkent (pl.: m/z = 294, 228).

A nagyobb m/z-jű ionok detektálására a 20V-os kúpfeszültség mutatkozott a legjobb választásnak. Másrészt viszont számos ion, amely detektálható volt 40 V-os beállításnál, hiányzott a 20 V feszültséggel felvett spektrumokról. Ennek oka részben az lehetett, hogy a 20 V nem biztosított elegendően hatékony ionizációt, ami az érzékenység csökkenését okozta, részben pedig az, hogy a nagyobb kúpfeszültség alkalmazásakor megjelenő ion fragmentum, ami nem keletkezett 20 V-os beállításnál (mint pl. 96 m/z-jű ion a 3.13. ábrán). A vizsgálatok eredményeképpen 20 és 40 V kúpfeszültség beállítással vettem fel az aeroszolextraktumok tömegspektrumait és ezeket értékeltem ki átlagos molekulatömeg becslés céljából.

Több cikkben is a fent leírtakhoz hasonló megfigyelésről számoltak be a kúpfeszültség hatását illetően vízi eredetű humin- és fulvósavak vizsgálata kapcsán, amelyek - amint az a 3.1 fejezetben már említést nyert - sok tekintetben hasonlítanak a légköri aeroszol vízben oldható szerves összetevőire. Plancque és munkatársai (2001) 10 és 60 V között változtatták a kúpfeszültséget és negatív üzemmódban a 30 V-os értéket javasolták. Persson és munkatársai (2000) 30 V-os lépésközökkel 30 és 120 V közötti kúpfeszültségeket beállítva az m/z értékek csökkenését figyelték meg növekvő kúpfeszültség esetén, ami a fragmentáció növekvő mértékére volt visszavezethető. Ezen felül MS/MS vizsgálatokkal igazolták, hogy a vízi eredetű fulvósavak hajlamosak a tömegspektrométerben víz (-18 Da) és karboxil csoport (-44 Da) veszteségre, ami a molekula ionokhoz képest kisebb m/z-jű ionok detektálását eredményezi (Pfeifer et al., 2001, Plancqu et al., 2001). Feltételezve, hogy a légköri finom aeroszol humusszerű vegyületei hasonlóan viselkednek a tömegspektrométerben, a tömegspektrumok alapján számított átlagos molekulatömeg valamelyest alábecsült lehet a valós értékhez képest.

Amint a molekulatömeg becslés kritériumai között említettem, egyszeres töltésű molekulaionok keletkezését feltételeztem, bár nagyon nagy szerves molekulák (5-100 kDa) ESI-MS elemzése során kétségtelenül gyakori jelenség a többszörös töltésű ionok képződése (Loo és Loo, 1997). A többszörös töltésű ionok jelenléte negatív hibát eredményez a tömegbecslés során, amelynek mértéke a tömegspektrumon jelentkező többszörös töltésű ionok gyakoriságának függvénye. Leenher és munkatársai (2001) 15 karbonsav tömegspektrometriás vizsgálata során az egyszeres töltésű molekulaionok képződésének túlsúlyát figyelték meg a 140 – 345 Da tartományban. Kiss és munkatársai (2003) is hasonló eredményre jutottak az általam is használt tömegspektrométeren végzett kísérletek nyomán. Ftálsavat (aromás dikarbonsav, $M = 166$ Da) és lasalon savat (monokarbonsav, amely rendelkezik egy fenolos és egy alkoholos OH-csoporttal, $M = 590$ Da) vizsgálva csak egyszeres töltésű molekulaionokat regisztráltak. Nagyobb molekulatömegű, háromértékű karbonsavval végzett kísérlet során azonban (glicirrhiz sav, $M = 822$ Da) kétszeres és háromszoros töltésű ionokat találtak, hasonlóan Leenher és munkatársaihoz (2001). Az átlagos molekulatömeg számítására szolgáló képletet (lásd lentebb) alkalmazva a glicirrhiz sav 20 V kúpfeszültséggel rögzített tömegspektrumára 336 Da, míg 40 V-os kúpfeszültség esetén 396 Da adódik. Az eredmény jelzi, hogy egyszeres töltésű ionokat feltételezve az ESI-MS spektrumok alapján adott molekulatömeg becslés bizonyos molekulák esetében pontos eredményt szolgáltat, míg mások esetében számottevően alábecsüli a valós értéket. Pfeifer és munkatársai (2001) beszámoltak vízi eredetű fulvósavak tömegspektrumában megjelenő kétszeres és háromszoros töltésű ionokról, de ezek gyakorisága csekély volt, különösen a 300 Da alatti tömegtartományban. Plancque és munkatársai (2001) az egyszeres töltésű ionok túlsúlyát találták, feltételezésük szerint a kétszeres töltésű ionok nem-kovalens kötésű dimerektől származtak, így jelenlétük a spektrumban nem okozott hibát az átlagos molekulatömeg számításában.

A tömegbecslés harmadik, azonos ionizációs és detektálási határfokot feltételező kritériuma a legkevésbé kezelhető a három közül. Nyilvánvaló, hogy a különböző molekulák teljesen azonos ionizációs határfokának valószínűsége igen kicsi, így az azonos ionizációs határfok feltételezése meghatározhatatlan irányban és mértékben téríti el a molekulatömeg becslést. Ismeretes továbbá az is, hogy a szén természetes izotópeloszlásának következtében ($M+1$, $M+2$, $M+3$ stb.) a molekulaion (M) detektálási érzékenysége a szénatomszám növekedtével csökken. A kisebb intenzitás következtében előfordulhat, hogy az $M+2$, $M+3$ stb. izotópionokat nem detektáljuk, így a nagyobb molekulatömegű alkotókat kisebb

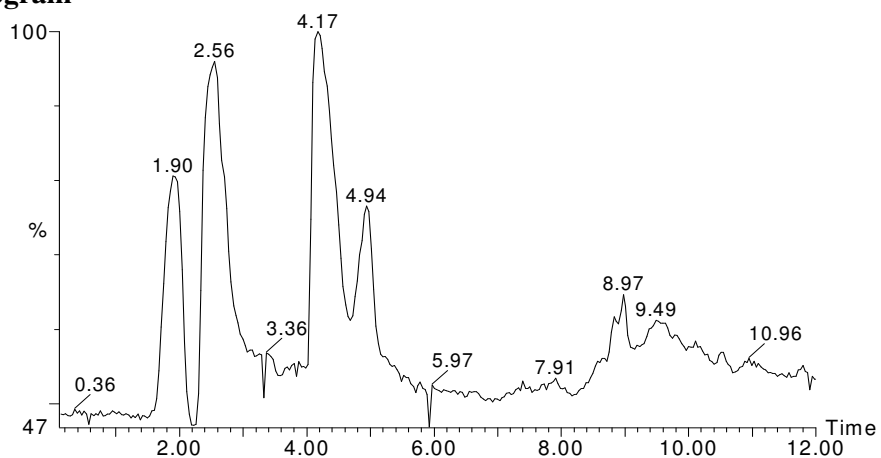
mértékben vesszük figyelembe az átlagos molekulaméret számításánál. Ez a hiba azonban nem túl jelentős, mivel kiszámítható, hogy az így detektálatlanul maradó ionok részaránya kisebb, mint 5 % a 100-800 Da tartományban. Továbbá annak az eredménynek az ismeretében, hogy vízi eredetű fulvósav referencia anyag molekulatömegére ultracentrifugálással, gőznyomás ozmometriával és kis szögű röntgenszórás mérés alapján adott becslés az ESI-MS spektrum alapján becsült értéktől mindössze 0,8-1,4 közötti faktorialtér el (Leenher et al., 2001) feltételezhetjük, hogy az ionizációs és detektálási hatások különbözősége nem torzítja el jelentős mértékben az átlagos molekulatömeg becslést.

Összefoglalva a fenti megfontolásokat megállapíthatom, hogy különféle nemkívánatos folyamatok (fragmentáció, addukt és többszörös töltésű ionok képződése stb.) némi bizonytalansággal terhelik a légköri aeroszol humusszerű anyagainak tömegspektrometriás molekulatömeg becslését. A kromatográfias és tömegspektrometriás körülmények megválasztásakor szem előtt tartottam a becslés bizonytalanságának csökkentését, ám ennek ellenére valószínű, hogy a háttérrel korrigált tömegspektrumok alapján számított átlagos molekulatömeg kis mértékben alábecsüli a valós értéket. Mivel a légköri aeroszol humusszerű anyagaihoz nincs ismert molekulatömegű referencia anyag, így a molekulatömeg becslés hibáját nem tudjuk pontosan számszerűsíteni. A bizonytalanság csökkentésének egyetlen módja, más, független molekulatömeg meghatározási módszerek alkalmazása a humusszerű anyagokon. Mindemellett fontos hangsúlyozni, hogy elsődleges célom az volt, hogy *nagyságrendi* információt szerezzek az átlagos molekulatömegre vonatkozóan és nem annyira az, hogy pontos átlag molekulatömeget határozzak meg. Ezt a célt még a fent vázolt bizonytalanságok mellett is el lehetett érni.

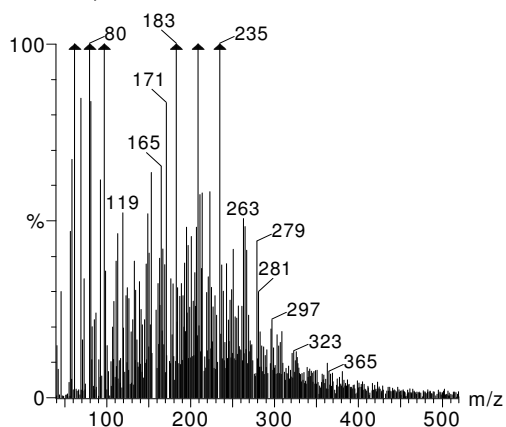
3.4.1 A HPLC-MS vizsgálatok eredményeinek értékelése

Tizenöt aeroszolmintát vettem HPLC-MS vizsgálatok alá. Az 1999-ben gyűjtött mintákat 1999 októberében, míg a 2000-ben gyűjtötteket 2000 júniusában elemeztem a Stockholmi Egyetem Alkalmazott Környezeti Kutatások Intézetének készülékén. Annak ellenére, hogy a detektálás készüléken beállított paraméterei mindkét alkalommal azonosak voltak, mégis elképzelhető, hogy nem teljesen azonos körülmények között zajlottak az elemzések. Ez a készülék bonyolultságának, valamint az LC-MS rendszer kismértékű bizonytalanságainak (pl. electrospray interfész pozicionálása) tudható be. Figyelemmel erre a körülményre a két mérési periódusból származó eredmények statisztikai értékelését elkülönítve mutatom be.

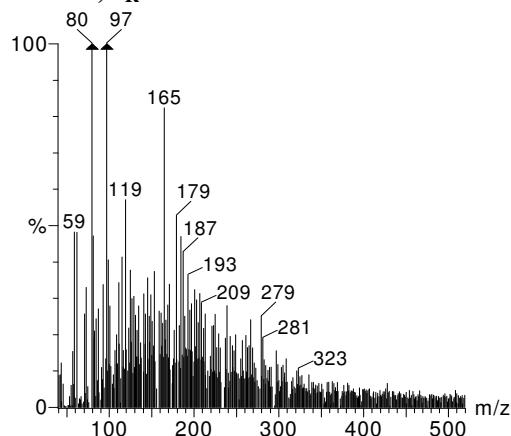
A.) Össz negatív ion kromatogram



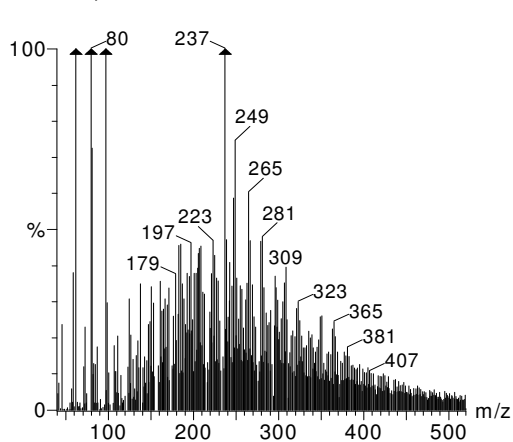
B.) $t_R = 1.9$ min



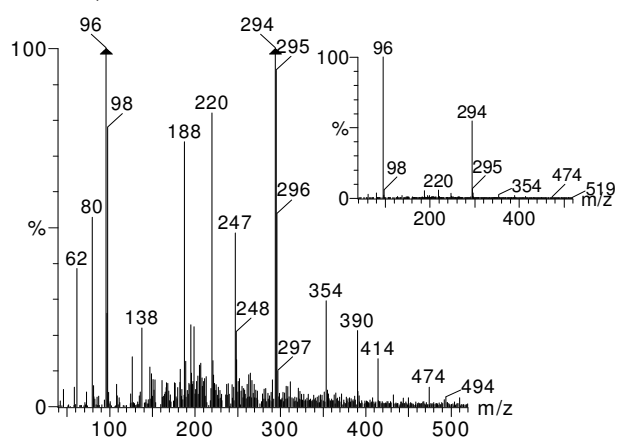
C.) $t_R = 2.6$ min



D.) $t_R = 4.2$ min



E.) $t_R = 4.9$ min



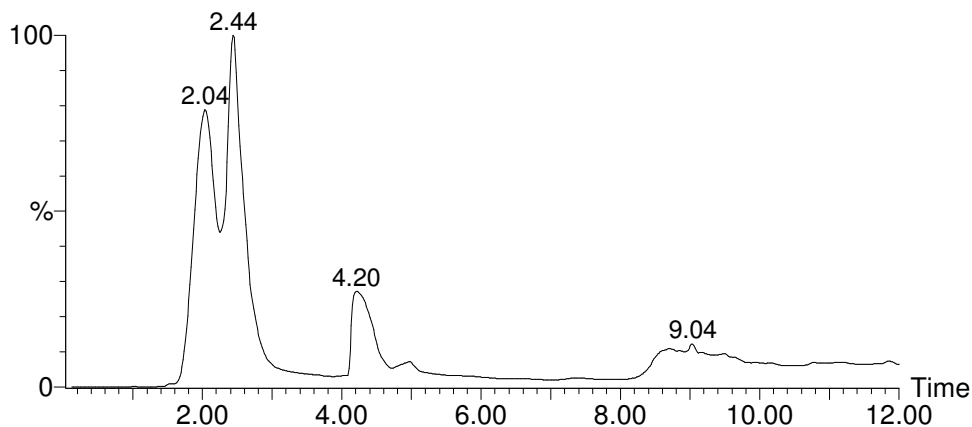
3.14. ábra: A: A Kp000310 minta SPE-vel izolált szerves frakciójának össz negatív ion kromatogramja. B, C, D, E: Háttérkorrigált negatív ion spektrumok az 1,9; 2,6; 4,2 és 4,9 perces retenciós időnél jelentkező csúcsokból. A spektrumok azonos skálán szerepelnek, kivéve az E ábra beszűrését, amelyet a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

Egy minta össz negatív ion kromatogramja látható a 3.14/A ábrán. A negatív ionok többségét a holttérfogat környékén detektáltam, ami az összes vizsgált minta esetében és, irodalmi példa szerint (Fievre et al., 1997), fulvósavak vizsgálatokor is jellemző volt. Ezek a vegyületek a mintaelőkészítés során savas közegben megkötődtek az SPE oszlopon, azonban az apoláris analitikai oszlopról a mozgófázis semleges közegében minimális retencióval vagy anélkül eluálódtak. Ez is mutatja, hogy ezek a komponensek savas körülmények között protonálódnak, míg semleges körülmények között (legalább részben) ionosak, ami savas jellegükre utal. A korán eluálódó, széles, aszimmetrikus csúcs sok, hasonló polaritású vegyület jelenlétét mutatja. A nagyobb mértékben hidrofób vegyületek csoportját nagyobb retenciósidőnél 8,2 és 10,8 perc között elhúzódó széles sávban detektáltuk. Ebben a tartományban közepesen poláris, polikonjugált szerkezetű (pl. aromás) kromofor csoportokkal is rendelkező szerves vegyületek eluálódtak. Közéjük sorolhatók a nitrofenolok, amelyeket ködmintákban azonosítottak is, és a szerves tömegben való részesezésük nem haladta meg az 1 %-ot (Kiss et al., 2001). Az erről a tartományról felvett háttérrel korrigált tömegspektrumok igen kis intenzitású jeleket tartalmaztak, így ezeket a spektrumokat nem vontam be a további statisztikai értékelésbe.

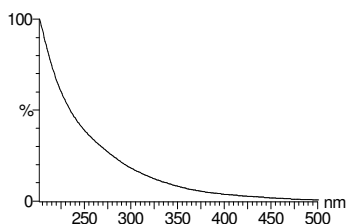
A négy, korán eluálódó csúcs tömegspektrumai a 3.14/B,C,D,E ábrán láthatók. A spektrumok ugyanazon a skálán szerepelnek. A spektrumokból kitűnik, hogy az első három csúcsot különböző m/z -vel rendelkező ionok komplex elegye alkotta. Ehhez hasonló ESI-MS spektrumokat korábban már rögzítettek humin- és fulvósavakról (Klaus et al., 2000, Persson et al., 2000, Kiss et al., 2001, Pfeifer et al., 2001). Ez a hasonlóság azt sugallja, hogy *a kromatogram első három csúcsa humusszerű vegyületektől származik*. Ezzel szemben a negyedik csúcsot legfőképpen a 96 és a 294 m/z -jű ionok alkotják. A 3.14/E ábrában látható kisebb spektrum, amelyet a legintenzívebb csúcsra normáltam, e két ion túlsúlyát szemlélteti. A quadrupol tömegspektrométer tömegfelbontása nem tette lehetővé e két, minden vizsgált mintában előforduló ion szerkezetének felderítését, de MS-MS felvételekkel igazoltam, hogy a 96-os ion a 294-es ion fragmentuma. A 3.15. ábrán az első három csúcs UV spektrumait mutatom be, amelyeket a diódasoros detektorral rögzítettem. Mindhárom csúcs spektruma széles hullámhossz tartományban mutatott nem karakterisztikus elnyelésről tanúskodik, hasonlóan az eredeti vizes aeroszolextraktumhoz, illetve annak SPE eluátumához (3.8. ábra). A 200-500 nm tartományban mutatott elnyelés polikonjugált szerves vegyületek jelenlétére utal. Az első három csúcs spektrumainak hasonlósága azonos kromofor csoportok jelenlétét

jelzi. Az MS és UV spektrumok és a kromatográfiás viselkedés egyaránt emlékeztetett az ugyanilyen műszeres elrendezéssel vizsgált vízi eredetű fulvósavéra (Kiss et al., 2001). Ezek a megfigyelések együttesen erős bizonyítékul szolgálnak arra, hogy a légköri finom aeroszol vízben oldható szerves anyagainak számottevő részét humusszerű vegyületek teszik ki.

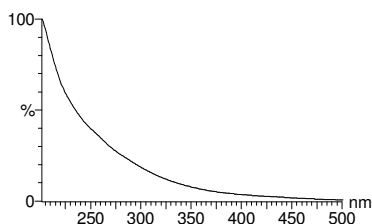
A.): Össz hullámhossz kromatogram



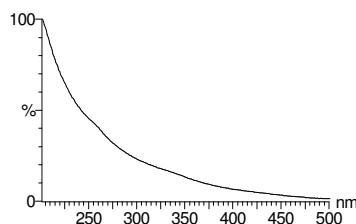
B.) $t_R = 2.0$ min



C.) $t_R = 2.4$ min



D.) $t_R = 4.2$ min



3.15 ábra: A Kp000310 minta SPE-vel izolált szerves frakciójának UV detektálással rögzített összhullámhossz kromatogramja (A). A B, C, D ábrán az első három csúcsról rögzített UV spektrumok láthatók

Az első három kromatográfiás csúcsban eluálódó komplex szerves elegy vegyületeinek szerkezeti leírása és egyedi azonosítása az LC-MS alkalmazásával nem érhető el. Azonban, a tömegspektrumok alkalmasak az átlagos molekulatömeg megbecslésére.

Annak érdekében, hogy a különböző mintákból nyert komplex szerves elegyekről készült összetett spektrumokat összehasonlíthassam statisztikai módszert alkalmaztam a spektrumok kiértékelésére.

A háttérrel korrigált spektrumokból az alábbi képlet alapján kiszámítottam a becsült átlagos molekulatömeget:

$$\overline{M} = \frac{\sum m/z * I_{(m/z)}}{\sum I_{(m/z)}},$$

ahol \overline{M} az átlagos molekulatömeg, m/z az iontömeg / töltés aránya, $I_{(m/z)}$ pedig az adott m/z -vel rendelkező ion(ok) intenzitása. Feltételezve, hogy $I_{(m/z)}$ csak az adott m/z -jú ionok számával arányos, a számítás a szám szerinti átlag molekulatömeget szolgáltatja.

A statisztikai értékelés eredményeit a 3.3. táblázatban foglaltam össze. Ahogyan azt már korábban említettem, az 1999-ben és 2000-ben végzett mérésorozat eredményeit külön elemeztem. Az értékelést tizenöt minta 40 V-os kúpfeszültséggel, és néhány kiválasztott minta 20 V-os kúpfeszültséggel rögzített tömegspektrumaira végeztem el. Az 1999-ben végzett mérésorozat mintáira számított átlagos molekulatömeg $m/z = 221$ és 297 között alakult (3.3/A táblázat). Negyven V kúpfeszültség esetén nem találtam számottevő különbséget a három csúcsra számított átlagos molekulatömegek között, míg 20 V-os kúpfeszültség mellett növekvő retenciós idővel növekvő átlagos molekulatömeg értékeket számítottam. A 20 voltos kúpfeszültségnél tapasztalt nagyobb értékek arra utalhatnak, hogy a 40 V-os kúpfeszültség a második és harmadik csúcsot alkotó vegyületek bizonyos mértékű fragmentációját okozta. A 2000-ben végzett mérésorozat kiértékelése némiképp eltérő becslést eredményezett. Az átlagos molekulatömeg becsült értékei $m/z = 185$ és 240 között alakultak és a harmadik csúcsra számított érték mindig magasabb volt, mint az első kettőre. Általában elmondható, hogy a 2000-ben mért értékek kisebbek voltak, mint az 1999-esek. A 2000-ben gyűjtött és elemzett minták kisebb átlagos molekulatömeg értéke valószínűleg az LC-MS rendszer – a fejezet elején már említett - kis mértékben eltérő működésének eredménye, és nem a minták jellegének évszakos változására utal. Ezt támasztja alá az a tény is, hogy a Kp990322 jelű 1999 tavaszán gyűjtött minta és a 2000 tavaszi minták között hasonló mértékű különbség figyelhető meg, mint átlagosan a 1999-es és 2000-es eredmények között. Ezzel szemben a 2000 telén és tavaszán gyűjtött minták eredményei csak kis mértékű eltérést mutatnak egymáshoz képest. Itt érdemes megjegyezni, hogy 2000 áprilisában, a mintavételi időszak alatt az évszakhoz képest szokatlanul meleg idő volt, amely inkább hasonlított korán beköszöntött nyárhoz, mint tavaszhoz és a növényzet állapota is a kora nyári időszakot idézte.

A. 1999

Minta neve	Első csúcs $t_R \approx 1,9$ min	Második csúcs $t_R \approx 2,6$ min	Harmadik csúcs $t_R \approx 4,2$ min	Kúpfeszültség
Kp990322	236	235	235	40 V
Kp990908	242	254	262	
Kp990917	228	237	240	
Kp990927	224	223	221	
Kp991004	232	224	n.d.	
Átlag	232	235	240	
RSD (%)	3	5	7	
Kp990322	233	251	265	20 V
Kp990908	224	263	297	
Kp990917	234	260	291	
Kp990927	229	255	282	
Kp991004	227	230	n.d.	
Átlag	229	252	284	
RSD (%)	2	5	5	

B. 2000

Minta neve	Első csúcs $t_R \approx 1,9$ min	Második csúcs $t_R \approx 2,6$ min	Harmadik csúcs $t_R \approx 4,2$ min	Kúpfeszültség
Kp000110	207	198	215	40 V
Kp000112	205	198	225	
Kp000127	207	209	237	
Kp000209	200	204	232	
Kp000227	198	194	230	
Kp000310	197	200	231	
Kp000321	206	211	228	
Kp000328	203	204	223	
Kp000419	198	210	230	
Kp000428	200	206	231	
Átlag	202	203	228	
RSD (%)	2	3	3	
Kp000110	187	198	224	20 V
Kp000209	185	198	224	
Kp000328	186	210	233	
Kp000428	199	217	240	
Átlag	189	206	230	
RSD (%)	3	5	3	

3.3. táblázat: 1999. októberében és novemberében (A táblázat) valamint 2000. júniusában (B táblázat) rögzített kromatogramok első három csúcsából nyert tömegspektrumokra számított átlagos molekulatömeg.

Összegezve a tömegspektrometriás eredményeket, azt állapíthatjuk meg, hogy a K-pusztán gyűjtött léghőri aeroszol vízben oldható szerves anyagainak SPE-vel izolált humusszerű frakcióját hozzávetőleg 200 és 300 közötti átlagos molekulatömeeggel jellemezhető komplex elegy alkotja, amelynek átlagos molekulatömegében nem volt kimutatható következetes évszakos változás. A minták tömegspektrumain az ion intenzitás $m/z = 500$ -at elérve kis értékre csökkent. Néhány esetben a spektrumot 1000 m/z -ig vettem fel, ilyenkor 500 m/z felett is megfigyelhető volt az intenzitás fokozatos csökkenése. Figyelembe véve a tömegspektrometriás becslés bizonytalanságait célszerű más átlagos molekulatömeg becslésre alkalmas módszerrel nyert információval összevetni az eredményt. Ezért a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémia Tanszékén gőznyomás ozmometria módszerével tanulmányozták a K-pusztán gyűjtött aeroszoliminták SPE-vel izolált szerves frakciójának molekulatömegét. Mivel ezeken a mintákon egyéb, nagyobb anyagigényű vizsgálatokat is végeztek, szükség volt több mintából izolált szerves anyag összevonására. Az ozmometriás méréseket is ezeken az összevont mintákon végezték. A feldolgozott minták részben megegyeztek az LC-MS vizsgálat alá vetettekkel, de mindenesetre hasonló mintavételi periódusból származtak. A mérés eredménye szerint a szám szerinti átlagos molekulatömeg 215 és 345 Da közötti volt (Kiss et al., 2003). Ezek az értékek meglehetősen jól egyeznek a tömegspektrumok alapján számított becslésekkel, bár az utóbbiak némileg kisebbek. 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 tömegspektrometriás vizsgálatok eredményeit megerősítendő néhány mintán, amelyeket előzőleg LC-MS technikával megvizsgáltam és elegendő állt rendelkezésre belőlük, ultraszűrést végeztünk. Ettől a méréstől azt vártam, hogy a molekulaméret felső határára vonatkozóan szolgáltatson becslést. Ebben az esetben a teljes vizes extraktumot és nem az aeroszoliminták SPE-vel izolált frakcióját vetettük alá a vizsgálatnak.

3.4.2 Aeroszol vizes extraktumának ultraszűrési vizsgálata

Az ultraszűrési vizsgálatok során a következőképpen jártam el: a kiválasztott aeroszolmintákat a szokásos módon vízzel extraháltam ultrahangos fürdőben, majd az extraktumot 0,22 µm pórusméretű Millex GV típusú szűrőn leszűrtem, hogy az extrakció során a szűrőről lerázódó nem oldható részecskéket eltávolítsam, nehogy meghamisítsák a méréseket. A szűrt extraktumok TOC tartalmát meghatároztam, majd az extraktumokat hűtve Szegedre küldtem, a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémia Tanszékére. A szállítást megelőző mérés eredményét a későbbiekben összevettem a Szegedről visszaérkezett extraktum eredményeivel, amelyek egyezése azt bizonyította, hogy a szállítás és tárolás során az aeroszolextraktum töménysége lényegesen nem változott, pl. adszorpcióból, vagy bepárlódásból kifolyólag. Szegeden a minták beérkezése után az ultraszűrést azonnal elvégezték, az extraktumokat 500 Da vágási értékű ultraszűrőn vezették keresztül. Ezt követően az eredeti extraktum kis részletét, a szűrletet, valamint a mosófolyadékot, amellyel a szűrőt a minta áthaladása után átöblítették, visszaküldték Veszprémbe. Az oldatok széntartalmának meghatározását, valamint az UV és fluoreszcenciás vizsgálatokat a minták visszaérkezését követően azonnal elvégeztem Veszprémbe, így az eredeti extraktum és a visszaérkezett extraktum TOC elemzése között kb. 16 óra telt el. A vizsgálat eredményeit a 3.4. táblázatban foglaltam össze.

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

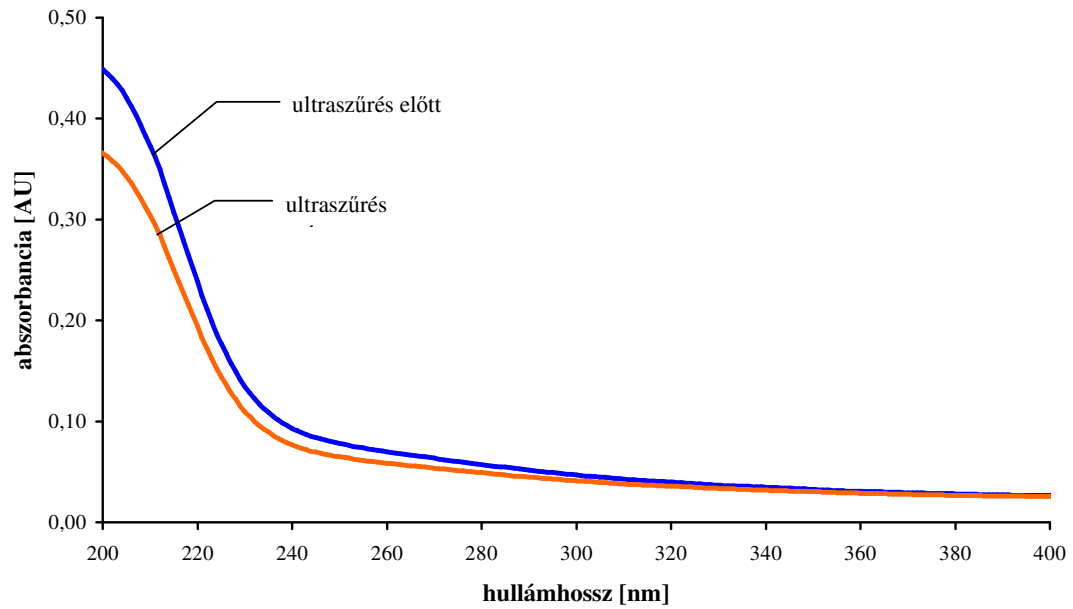
3.4. táblázat: Az 500 Da vágási értékű ultraszűrőn áthaladt szerves szén (második oszlop), valamint az áthaladt szűrletben és mosófolyadékban együttesen detektált UV elnyelés (harmadik oszlop) és fluoreszcenciás intenzitás (negyedik oszlop) százalékban kifejezett aránya az eredeti vizes extraktumhoz képest.

Amint látható a két aeroszolextraktum esetében a szén legalább 95 %-a a szűrletben illetve a mosófolyadékban volt megtalálható. Ez az arány ennél nagyobb is lehet, hiszen az alkotók szűrőn való áthaladását a szűrőanyag és a mintamolekulák közötti kölcsönhatás (pl.

adszorpció) is hátrálthatja. Az ultraszűrést Jungfraujochon gyűjtött aeroszolmintákon is elvégeztük, amely a k-pusztai mintákhoz hasonló eredményre vezetett, a szerves szén gyakorlatilag teljes mennyisége áthaladt a szűrőn. Mivel az ultraszűrés általi elválasztást a molekula alakja is befolyásolja, ezért nem lehet egyértelműen kijelenteni, hogy az összes vízben oldható szerves vegyület molekulatömege 500 Da alatti, de feltételezhető, hogy ez a vízben oldható komponensek túlnyomó részére igaz. Az eredmény arra utal, hogy mikroorganizmusoktól, illetve biológiai anyagok törmelékéből származó biopolimerek nem járulnak hozzá számottevő mértékben a finom aeroszol vízben oldható szerves anyagaihoz, noha jelentős koncentrációban lehetnek jelen a durva mérettartomány részecskéiben és a csapadékban (Likens et al.,1983, Matthias-Maser et al.,2000).

Ez az eredmény alátámasztja az LC-MS vizsgálatokból levont azon következtetést, hogy a vízben oldható szerves vegyületek átlagos molekulatömege 500 Da alatti, és a vegyületeknek csak igen kis hányada nagyobb tömegű, mint 500 Da. Az LC-MS és az ultraszűrés vizsgálatok eredményeinek összehasonlításánál azonban fontos megjegyezni, hogy az ultraszűrés az összes vízben oldható szerves anyagról szolgáltatott információt, míg az LC-MS technikával kapott eredmények csak az SPE-vel izolálható vegyületek negatív electrospray ionizációs módban ionizálható hányadára vonatkoztak.

Az ultraszűréssel kapott adatok vizsgálatának még egy fontos eredménye volt. A 3.8. ábrán bemutatott UV spektrumok kapcsán felmerült, hogy az aeroszol vizes extraktuma azért szolgáltatott volna a kisebb hullámhosszaktól a nagyobbak felé haladva folyamatosan csökkenő jelet, mert az extraktum a 0,22 μm pórusméretű szűrőn való áthaladás után is kolloid méretű feloldatlan részecskéket tartalmazott, amelyek szórják a fotométer cellájába belépő fénysugarakat és ezzel csökkentik a detektorba jutó fény intenzitását. A 3.16. ábrán láthatjuk, hogy az eredeti vizes extraktum és az ultraszűrés utáni szűrlet teljesen azonos jellegű UV spektrumokat szolgáltat. A felvett fluoreszcencia spektrumok is teljesen hasonlóak voltak. A spektrofotometriás mérésekkel azt is kimutattam, hogy a szűrletben megtalálható anyagok adták az eredeti extraktum UV elnyelésének valamint fluoreszcenciás aktivitásának gyakorlatilag egészét (3.4. táblázat harmadik, negyedik oszlop).



3.16. ábra: Kp000419 minta eredeti vizes extraktumának és 500 Da vágási értékű ultraszűrőn történt átbocsátás utáni szűrletének UV spektruma. (A szűrlet a szűrő öblítésekor használt vizet is tartalmazta. A hígulás miatt tapasztalható kisebb elnyelés.)

3.5 A légköri finom aeroszol szilárd fázisú extrakcióval izolált szerves hányadának elemanalízise, spektroszkópiai tulajdonságainak és felületi feszültségének vizsgálata

A szilárd fázisú extrakciós módszer az átlagos molekulatömeg becslésére irányuló LC-MS vizsgálatokon túlmenően lehetővé tette különböző kémiai vizsgálati módszerek a korábbinál hatékonyabb alkalmazását is. Így, a már eddig bemutatott UV és fluoreszcenciás spektroszkópiai módszerek mellett lehetőség nyílt IR spektroszkópiai vizsgálatra és az izolált szerves anyag elemanalízisére is. Ebben a fejezetben olyan mérési eredmények szerepelnek, amelyekhez a műszeres elemzést, illetve az elemanalízis esetén a műszeres elemzések egy részét, valamint az eredmények kiértékelését nem én végeztem. A mintákat azonban minden esetben magam, vagy egy diplomázó kollégámmal közösen készítettem elő. Az eredmények azért kerülnek bemutatásra, mert jól szemléltetik a kidolgozott mintaelőkészítési módszer hasznosságát, valamint az eredmények alátámasztják, illetve kibővítik az izolált anyagról egyéb módszerekkel megszerzett információkat.

Harminc K-pusztán gyűjtött finom aeroszol mintából végeztem el a mintaelőkészítést. Azon mintákra, amelyekből elegendő állt rendelkezésre, meghatároztam a szilárd fázisú extrakcióval elért kinyerést. Az eredményeket a 3.5. táblázatban foglaltam össze (saját méréseimből származnak). A szerves szén kinyerése néhány minta kivételével 53 és 63 % között változott, az átlagos kinyerés 58 % volt. Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a kinyerés változása nem mutat évszakos tendenciát. Az eluátumok UV és fluoreszcencia spektrumait is rögzítettem, amelyek gyakorlatilag teljesen azonos lefutásúak voltak a 3.8. ábrán már bemutatottakkal.

A minták elemanalízisét két alapvető céllal végeztük: meg kívántuk határozni egyrészt a szerves tömeg / szén tömeg hányadost (erre a továbbiakban tömegkonverziós tényezőként is fogok hivatkozni), másrészt a szerves anyagot alkotó főbb elemi összetevők (C, H, N, O, S) részarányát. Az előbbi azért bír nagy jelentőséggel, mert az aeroszol tömegméréseinek felírásakor a szerves anyagok mennyiségét a technikailag viszonylag egyszerűen mérhető széntartalom alapján, azt az említett tömegkonverziós tényezővel besorozva becsülik. Ennek oka, hogy az aeroszolt alkotó szerves vegyületek össztömegének megállapítására nincs más mód. A konverziós tényező kísérleti meghatározása az eddigi, elméleti megfontolások alapján becsült, konverziós tényezővel végzett számításokhoz képest a szerves tömeg össztömeghez

viszonyított részarányának pontosabb becslését teszi lehetővé. Az elemi összetevők részarányának ismerete pedig a vizsgált frakció kémiai jellegéről adhat felvilágosítást.

Minta neve	Szerves szén kinyerés a WSOC-hez képest	Szerves szén kinyerés a TC-hez képest
Kp990322	61	37
Kp990908	51	-
Kp990917	43	-
Kp990927	53	-
Kp991004	54	-
Kp000112	51	36
Kp000209	57	41
Kp000227	38	24
Kp000328	62	38
Kp000405	62	38
Kp000419	65	45
Kp000405+000412+000428	61	39
Kp000505+000528	60	40
Kp000512+000520	47	34
Kp000604+000612+000620	72	51
Kp000627+000710+000717	54	36
Kp000729+000806+000815	66	46
Kp000825+000831+000907	44	29
Idővel súlyozott átlag:	58	40

3.5. táblázat: K-pusztán gyűjtött aeroszol mintákból izolált szerves anyag széntartalmának aránya a vízben oldható széntartalomhoz (második oszlop) és a teljes széntartalomhoz képest (harmadik oszlop). Az értékek százalékban vannak kifejezve.

Mivel az elemanalizátor, amelyen a méréseket végeztük az oxigén meghatározására nem volt alkalmas, ezért ennek részarányát indirekt módon számítottuk:

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

A százalékok természetesen tömegre vonatkoznak, a 100 % a teljes anyagmennyiség ultramikro mérlegén mért tömegét jelenti.

Ahhoz, hogy a számítást a fenti módon joggal elvégezhessük, két feltételnek teljesülni kellett. Egyrészt a mintaelőkészítés során használt eszközökből, vegyszerekből nem származott olyan szennyezés, amely meghamisította volna az eredményeket, másrészt, az izolált szerves anyag nem tartalmaz szénen, nitrogéneken és hidrogéneken kívül számottevő mennyiségben más anyagot (pl.: szerves komplexben kötött fémeket, szerves ionokat, foszfort stb.), ami az oxigéntartalom felülbecslését eredményezné.

Az első feltétel teljesüléséről exponátlan aeroszolszűrő mintaelőkészítéséből származó „eluátum” mérése révén győződünk meg. Az eredmények szerint a vak mintából származó szennyezés a mintákban megtalálható anyagmennyiség kevesebb, mint 1%-a volt.

A második feltétel teljesülésének igazolásához több vizsgálatra, illetve megfontolásra volt szükség:

- Az izolált szerves anyag az általam alkalmazott szilárd fázisú extrakciós módszer elvéből adódóan nem tartalmazhatott számottevő mennyiségben szerves ionokat (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), amit kapilláris elektroforézis vizsgálatok eredményei is megerősítettek.
- Az izolált szerves anyag tartalmazhatott kenet, amit az elemanalizátorral mérni is tudtam, azonban a vizsgált mintákban a kén tömegaránya általában nem érte el a kimutatási határt (0,1 %-ot), ezért ezt a számítások végzésekor elhanyagoltam.
- A minták elvben tartalmazhattak biológiai eredetű foszfort, de irodalmi adatok alapján ez elhanyagolható (Artaxo et al., 1990, Artaxo and Hansson, 1995, Kiss et al., 2002).
- Az izolált szerves anyag szerves komplexekben tartalmazhatott volna fémeket. A minták fémtartalmát ICP gerjesztésű atomemissziós spektrofotométerrel határoztuk meg. Az

elemzést a K-pusztán gyűjtött aeroszolmintákban már korábban kimutatott fémekre (Zn, Pb, Ni, Mn, Cd, Fe, V, Cu, Ti, Al) terjesztettük ki (Molnár et al., 1995, Hlavay et al., 1996). Az eredmények tanúsága szerint 14 aeroszolminta átlagában a vizsgált fémek együttes részesedése az izolált anyagban nem haladta az 1 %-ot, és a 2 %-ot egyetlen vizsgált minta esetében sem.

Mivel mind a „vak”-ból származó szennyezés, mind a kén, a foszfor és a fémek részesedése elhanyagolható mértékű volt, az oxigén részesedését a fenti indirekt számítással határoztuk meg. A vizsgált aeroszolextraktumok elemi összetételét a 3.6. táblázat mutatja be.

A mintákból izolált szerves anyag átlagosan 52 % szenet, 6 % hidrogént és 39 % oxigént tartalmazott, amely értékek kis mértékű változást mutattak csupán az év különböző szakában gyűjtött mintákban. Az átlagosan 2,5 %-ban előforduló nitrogén részaránya változékonyabb volt, ami nagy valószínűséggel annak tudható be, hogy a nitrogén mennyisége a mintákban rendszerint közel esett a mennyiségi meghatározás alsó határához. Az elemanalízis eredményei tehát az elemi összetétel minták közötti állandóságát mutatták ki, ami arra utal, hogy a K-pusztán gyűjtött mintákból szilárd fázisú extrakcióval izolálható frakciót az év bármely szakában hasonló jellegű komponensek alkotják, függetlenül az antropogén és természetes források erősségének változásától.

Az elemanalízis eredményeiből könnyen kiszámítható a szerves tömeg / szén tömeg hányados, amely a vizsgált minták esetében átlagosan 1,93 volt és csak nagyon kis mértékben változott. Ez az érték jó egyezést mutat azzal, amelyet a Jungfraujochon gyűjtött mintákra kaptunk. A svájci minták SPE módszerrel izolált vízben oldható szerves anyagai 52 % szenet, 6,7 % hidrogént, 2,5 % nitrogént és 39 % oxigént tartalmaztak, ami alapján a tömegkonverziós tényező 1,91-nek adódott (Krivácsy et al., 2001b).

Az ilyen módon kísérletileg meghatározott konverziós tényező azonban csak az izolált szerves anyagra vonatkozik, amely a vízben oldható szerves széntartalom átlagosan 58 %-át adta. Az általam kidolgozott módszerre alapozva, további elemzések és megfontolások segítségével azonban mind a teljes vízben oldható szerves frakcióra, mind az aeroszol összes szerves széntartalmára megbecsülhető a szerves tömeg / szén tömeg hányados (Kiss et al., 2002). Ezek az értékek rendre 2,1-nek illetve 1,9 - 2,0-nek adódtak. Ez azt jelenti, hogy a korábbi, elméleti megfontolásokra és a főleg GC-MS technikával meghatározott egyedi vegyületekre alapozott 1,2 – 1,5 körüli értékekkel (Gray et al., 1986, Zappoli et al., 1999) jelentősen alulbecsülték a szerves anyag össztömegét kontinentális háttéraeroszol esetén.

Minta neve	Tömeg %				m/C [§]
	Szén	Hidrogén	Nitrogén	Oxigén*	
Kp0105	52	6.2	1.8	40	1.91
Kp0112	52	6.3	1.9	40	1.92
Kp0127	53	6.5	2.4	38	1.89
Kp0110+0112+0127	52	5.7	3.1	39	1.92
Kp0209	52	5.6	3.3	39	1.91
Kp0227	52	6.5	2.8	38	1.91
Kp0321	50	5.6	3.5	40	2.00
Kp0328	52	5.9	2.5	39	1.91
Kp0405	53	5.9	2.5	39	1.90
Kp0419	51	6.3	2.2	41	1.97
Kp0405+0412+0428	53	6.2	2.1	39	1.90
Kp0505+0528	52	6.4	2.8	39	1.94
Kp0512+0520	51	6.5	2.6	40	1.95
Kp0604+0612+0620	51	6.3	2.2	40	1.96
Kp0627+0710+0717	52	6.5	2.7	39	1.94
Kp0729+0806+0815	50	6.6	1.4	42	1.98
Kp0825+0831+0907	51	5.8	3.0	40	1.96
Átlag	52	6.2	2.5	39	1.93
RSD (%):	2	6	21	2	2

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

[§]m/C = szerves tömeg/szerves szén tömeg hányados

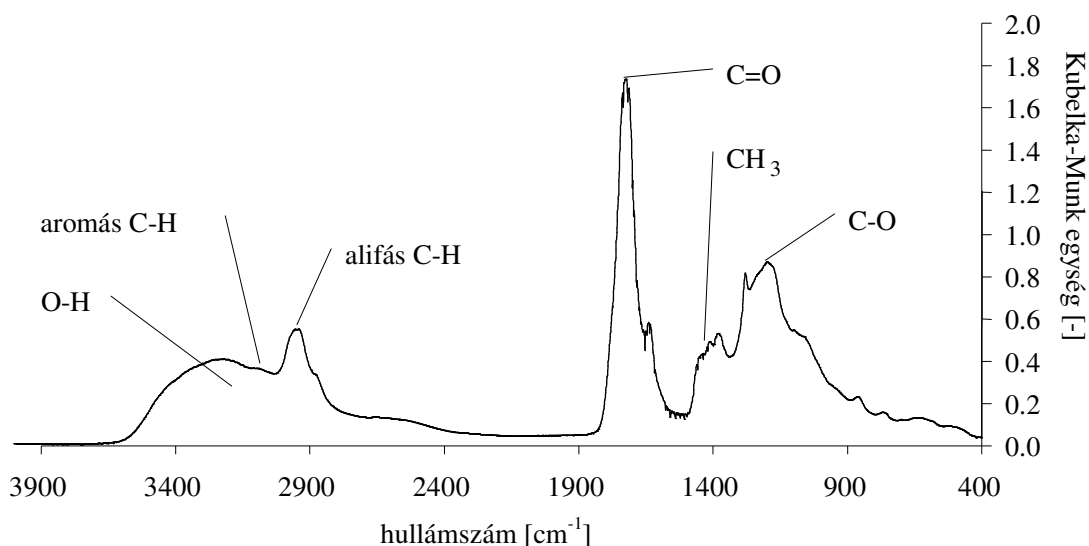
3.6. táblázat: A k-pusztán gyűjtött aeroszol mintákból izolált vízben oldható szerves frakció elemi összetétele és tömeg konverziós tényezője.

A tömegszázalékos értékeket mólszázalékra átszámolva megadható volt az izolált szerves anyagot alkotó elemek mólaránya:

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = 24 : 34 : 1 : 13$$

Eszerint a H/C arány 1,4, ami telítetlen rendszerek illetve sok funkciós csoport jelenlétére utalhat. Telítetlen rendszerekre utaltak az UV és fluoreszcencia spektrumok is, amelyeket a 3.3.1 fejezetben láthattunk (3.8. ábra). A 250 – 400 nm közötti UV elnyelés, illetve a fluoreszcenciás aktivitás polikonjugált rendszerek jelenlétét jelezték.

Az elemek mólaránya azt is megmutatja, hogy az O/C arány körülbelül 0,6. Ez azt jelenti, hogy átlagosan legalább minden második C atomhoz kapcsolódik egy O atom is, tehát a szerves anyag sok O tartalmú funkciós csoportot tartalmaz. Elvégeztünk 7 minta diffúz reflexiós FTIR elemzését is. A felvételek alátámasztották az elemanalízis és a korábbi vizsgálatok eredményeit. Egy jellemző felvételt mutatok be a 3.17. ábrán, amelyhez hasonló spektrumot szolgáltatott a vizsgált minták mindegyike. A 3000-3500 cm^{-1} közötti sáv OH-csoportok jelenlétére utal és a νOH sáv az intermolekuláris és intramolekuláris kölcsönhatások következtében széles. Az igen intenzív 1650-1800 cm^{-1} közötti $\nu\text{C}=\text{O}$ sáv karbonil- és karboxil-csoportok jelenlétét mutatja. A spektrumon az is látható, hogy a kinyert szerves anyag alifás (2800-3000 cm^{-1}) és aromás (3000-3100 cm^{-1}) molekularészleteket egyaránt tartalmaz.



3.17. ábra: Aeroszorból izolált szerves anyag FTIR spektruma

Összegezve az elemanalízis és a spektroszkópai vizsgálatok (beleértve az UV, fluoreszcenciás és FTIR vizsgálatokat) eredményeit, megállapíthatjuk, hogy a finom aeroszorból izolált vízben oldható szerves vegyületek polikonjugált rendszereket tartalmaznak és poláris funkciós csoportokat (karboxil, hidroxil, karbonil) hordoznak. Ezek a kísérleti eredmények összhangban vannak Saxena és Hildemann (1996) termodinamikai megmondolásaival, amelyek szerint a légköri aeroszol vízben oldható anyagainak túlnyomó része polifunkciós vegyületekből áll, mint pl. többértékű-alkoholok, -savak, keto-karbonsavak, aminosavak stb..

Amint azt bemutattam, az izolált anyag UV és fluoreszcenciás spektrumai (3.3.1 fejezet), valamint elemei összetétele is igen hasonló jellegűek voltak a K-pusztai és a Jungfraujochon gyűjtött minták esetében. Ezen kívül, az FTIR spektrumok is nagymértékű hasonlóságot mutattak (Krivácsy et al., 2001b). Ezek alapján arra következtethetünk, hogy a funkciós csoportok jellegére, valamint az izolált szerves anyag szerkezetére vonatkozó fenti megállapítások érvényesek mindkét, jelentősen eltérő mintavételi helyen.

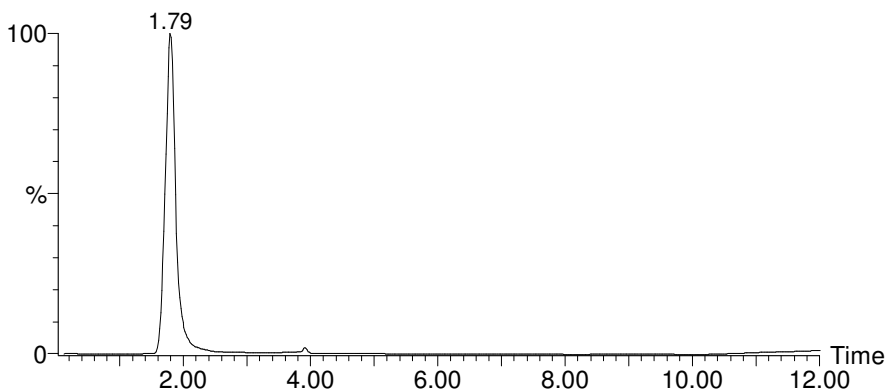
A kémiai jellemzésen túlmenően, felületi feszültség mérések is történtek az általam izolált szerves anyagból (Kiss et al. 2005). A légköri finom aeroszol vízben oldható szerves anyagai befolyásolhatják a képződésben lévő felhőcseppek felületi feszültségét, és ezáltal módosíthatják az aeroszol részecskék felhőképződési magként történő aktiválódásához szükséges kritikus túltelítettséget. Az izolált szerves anyag felületi feszültség módosító hatásának mérése a felhőképződésben betöltött szerep tisztázásához nyújt segítséget. Különböző évszakokban K-pusztán gyűjtött aeroszol mintából izolált szerves anyagon végzett mérések eredménye szerint kb. 1 g/l -es koncentrációban a szerves anyag 25-42 %-kal csökkentette a vizes oldat felületi feszültségét a tiszta vízhez képest. A felületi feszültség csökkentő hatást tovább fokozta a légköri finom aeroszolban jellemzően előforduló ammónium-szulfát jelenléte. A felületi feszültség csökkentő hatás révén az izolált szerves anyag feltehetően hozzájárul a kritikus túltelíttség csökkentéséhez, azonban ennek pontos megítéléséhez egy sor más tényező együttes ismerete is szükséges lenne.

3.6 Az izolált szerves anyag tulajdonságainak összehasonlítása fulvósav referencia anyagéval

Amint a 3.1 fejezetben láthattuk, a ködminták gélkromatográfiás viselkedése, valamint UV és fluoreszcenciás spektrumai hasonlítottak a huminsav referencia anyagokéhoz. Számos irodalmi példa is utal arra, hogy a köd és a légköri aeroszol humusszerű szerves anyagokat tartalmaz, mint ahogy arról már szintén szó esett. Ugyanakkor a molekulaméretre irányuló vizsgálatok megmutatták, hogy többnyire 500-nál kisebb molekulatömeggel jellemezhetők azok az anyagok, amelyek a humuszanyagokhoz hasonló UV és fluoreszcenciás tulajdonsággal bírnak és izolálhatók az SPE módszer révén. Az is kiderült, hogy ezek az anyagok 2-es pH-n nem csapódnak ki a vizes oldatból. A megfigyelések együttesen arra utalnak, hogy az aeroszolminták izolálható szerves frakciója inkább a fulvósavakhoz, mint a huminsavakhoz hasonlít.

Ebből a megfontolásból kiindulva különféle módszerekkel megvizsgáltam a nordic referencia fulvósavat, azzal a céllal, hogy összehasonlítsam tulajdonságait az aeroszorból izolált szerves anyagokéval.

Elvégeztem nordic referencia huminsavat fulvósav (NRFS) oldat SPE mintaelőkészítését és meghatároztam, az oszlopon megkötődő és az eluálható szén mennyiségét. Kiderült, hogy a szerves széntartalom 100 %-a megkötődött az oszlopon, azonban a megkötött szénnek csak 57 %-a volt eluálható. Az eluálható frakció a teljes 280 nm-en mérhető UV elnyeléshez 72 %-kal járult hozzá, míg a fluoreszcenciás aktivitás ($\lambda_{\text{ex}} = 235$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 410$ nm) teljes mértékben ebből a frakcióból származott. A vizsgálat eredménye megmutatta, hogy az NRFS hozzávetőleg 60 %-a olyan vegyületekből áll, amelyek az SPE oszlopon való megkötődés és az UV és fluoreszcenciás tulajdonságok szempontjából is hasonlítanak az aeroszol izolálható frakciójához. Azonban az is kiderült, hogy az NRFS kb. 40%-ban olyan anyagokból tevődik össze, amelyek irreverzibilisen kötődnek az Oasis HLB oszlophoz. A vizsgált aeroszolmintákban az ilyen anyagok részaránya elenyésző volt, ami arra utal, hogy a fulvósav tartalmaz olyan frakciót is, amely jellegében eltér az aeroszolban megtalálható szerves anyagoktól.

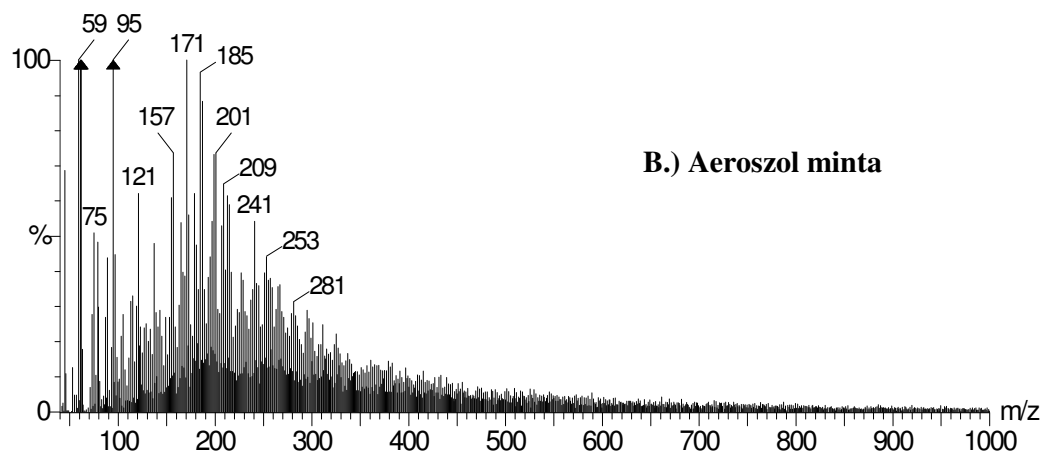
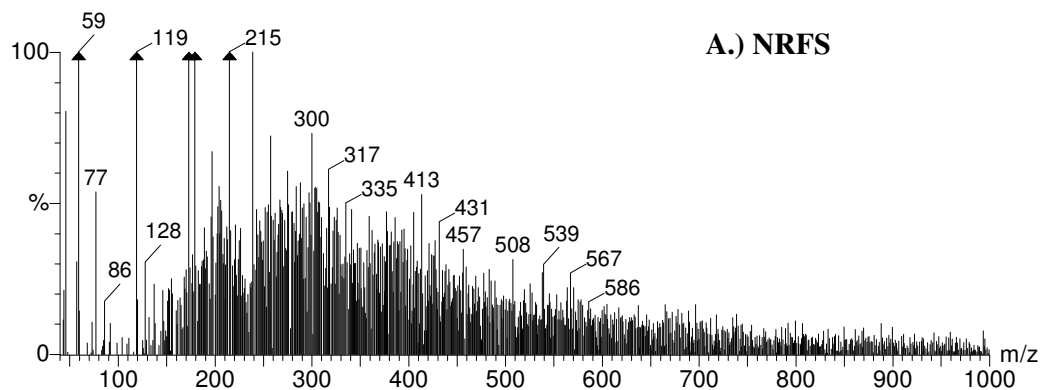


3.18. ábra: NRFS vizes oldatának UV detektálással készült össz hullámhossz kromatogramja

Az NRFS vizes oldatát HPLC-MS vizsgálatoknak is alávettem. A 3.18. ábrán bemutatott UV detektálással rögzített kromatogramból kitűnik, hogy a fulvósav UV abszorbeáló komponensei a holtidőnél egyetlen csúcsban eluálódtak. Az aeroszolminták esetén valamivel szélesebb retenciós tartományban detektáltam csúcsokat, ami arra utal, hogy az aeroszolban valamivel erősebb hidrofób jelleggel bíró komponensek is megtalálhatók. Amint a 3.19/A ábrán látható, a holtidőnél eluálódó csúcs negatív ion spektruma hasonló ioneloszlást mutat, mint egy aeroszolminta SPE eluátumának spektruma (3.19/B ábra). Mindkét esetben nagyszámú intenzív negatív ion jelet lehetett detektálni, egy intenzitás maximum jelent meg, és az ionok eloszlása is hasonló volt. Ugyanakkor az is látható, hogy a fulvósav spektrumánál a maximum nagyobb m/z -nél jelentkezik és 500 m/z -nél nagyobb ionokat is detektáltam. Ez arra utal, hogy a fulvósav nagyobb molekulatömegű komponenseket is tartalmazhat, mint az aeroszorból izolált szerves anyag.

A 3.20. ábrán a fulvósav és K-pusztán, valamint a Jungfraujochon gyűjtött aeroszorból izolált szerves anyag vizes oldatainak UV és fluoreszcencia spektrumai láthatók, amelyek mindegyike hasonló jellegű, és polikonjugált rendszerek jelenlétét jelzi.

Az NRFS szilárd fázisú extrakcióval izolált részével is elvégeztük az ultraszűrési kísérletet, amelynek eredménye szerint, az izolált hányad teljes egészében áthaladt az 500 Da vágási értékű membránszűrőn, amit a TOC tartalom, valamint az UV és FL tulajdonságok mérésével követtem nyomon. Ez az eredmény is azt jelzi, hogy az aeroszorból és a fulvósavból SPE-vel izolálható frakció hasonló jellegű molekulákból áll, amelyek molekulamérete is hasonló tartományban van.

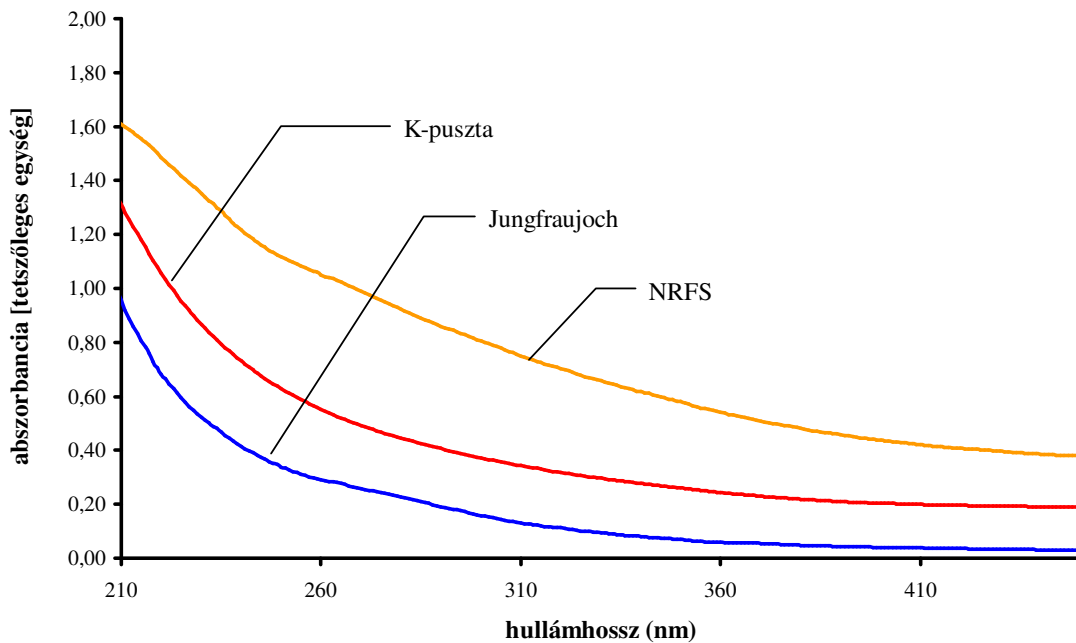


3.19. ábra: NRFS vizes oldatának (A) és K-pusztán gyűjtött aeroszol minta SPE eluátumának (B) háttérrel korrigált tömegspektrumai (ES-, CV = 20 V)

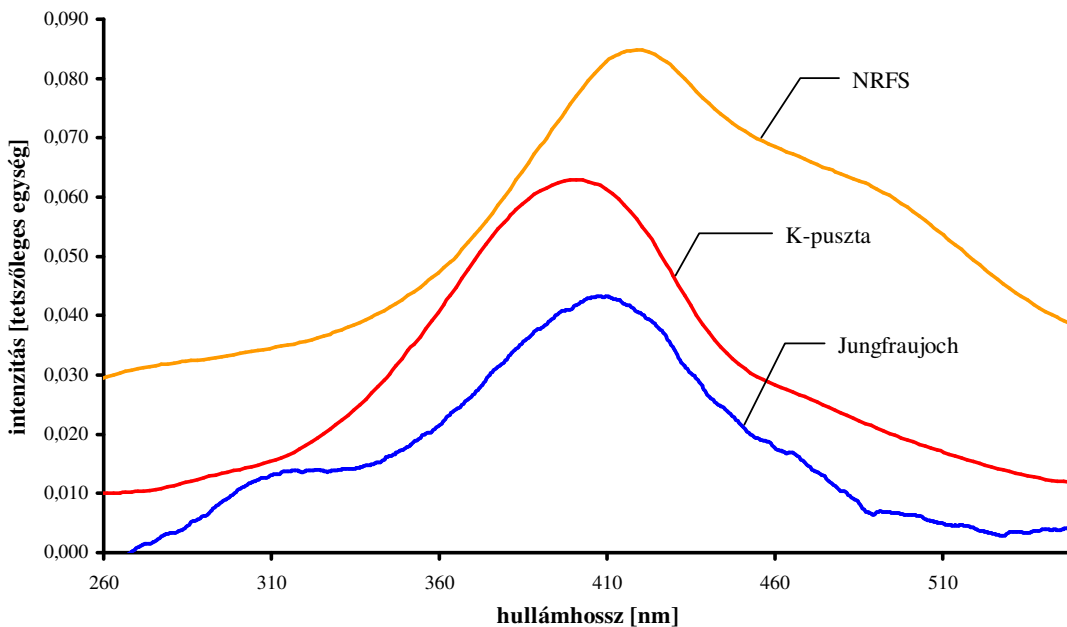
Az aeroszorból izolált szerves anyag elemi összetétele is jó egyezést mutatott a vízben oldható fulvósavak átlagos, 52,6 % szenet, 0,9% nitrogént, 4,3 % hidrogént, 41 % oxigént és 1,2 % egyéb elemet tartalmazó összetételével (Klavins, 1997).

A kromatográfiai, spektroszkópiai és a molekulaméretre vonatkozó vizsgálatok, valamint az elemanalízis azt mutatják, hogy a légköri finom aeroszol szilárd fázisú extrakcióval izolálható szerves anyaga igen hasonló jellegű a fulvósav referencia anyag SPE-vel izolálható frakciójához. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy az SPE elválasztással a légköri finom aeroszol humusszerű összetevői izolálhatók, illetve ezek mennyisége határozható meg. Meg kell jegyezni, hogy az SPE módszerrel izolált anyagban a humusszerű komponenseken kívül HPLC-vel elválasztható egyéb egyedi vegyületek (pl. nitrofenol származékok) is vannak, ezek mennyisége azonban a vízoldható szerves anyagon belül elenyésző (Kiss et al., 2001, Krivácsy et al., 2001b).

A.) UV spektrumok



B.) FL spektrumok ($\lambda_{\text{ex}} = 235 \text{ nm}$)



3.20. ábra: Nordic referencia fulvósav és K-pusztán, valamint a Jungfrauochon gyűjtött aeroszorból izolált szerves anyag vizes oldatainak UV (A) és fluoreszcencia (B) spektrumai

3.7 A légköri aeroszol humusszerű anyagának lehetséges eredete

Joggal merül fel a kérdés, hogy a fulvósavakkal, illetve a humuszanyagokkal kimutatható hasonlóság mennyiben utal e légköri anyagok eredetére, keletkezésére. Az utóbbi években a szakirodalomban több lehetséges forrás és képződésre vonatkozó hipotézis is megjelent. Ezek részben valóban a pedoszféra humuszanyagaiból eredeztetik a légköri aeroszol humusszerű összetevőit, részben a biomassza égetést, illetve egyszerűbb illékony szerves vegyületek légköri átalakulását jelölik meg lehetséges forrásként.

Mayol-Bracero és munkatársai (2002) az Amazonas-medencében gyűjtött biomassza égetésből származó finom aeroszol vizes extraktumának ionkromatográfiás csoportelválasztását (Decesari, 2000) valósították meg. Az így elkülönített semleges, mono- és dikarbonsav, valamint szerves polisav frakció biomassza égetésből való eredetét támasztotta alá e vegyületcsoportok légköri koncentrációja és a közeli területeken végzett biomassza égetés intenzitása, valamint a biomassza égetésre utaló levoglukozán koncentráció közti szoros korreláció. A szerzők értékelése szerint a szerves polisav frakció megfeleltethető a humusszerűnek nevezett vegyületcsoporttal, legalábbis átfed azzal. Az ide tartozó vegyületek a szerzők magyarázata szerint az égési folyamat során részben a polimer szerkezetek (pl. cellulóz és lignin) részleges széttöredezésével, illetve a felszabaduló illékony, kis molekulatömegű elsődleges égéstermékek rekombinációjával keletkeznek. Az Amazonas vidéket jellemző biomassza égetéssel járó kiterjedt erdőirtások és az egyenlítő környékén uralkodó erőteljes levegő feláramlás együttesen a légköri aeroszol vízben oldható szerves összetevőinek, így a humusszerű anyagoknak globális léptékben is jelentős forrása lehet.

Limbeck és társai (2003) szerint a humusszerű aeroszolalkotók európai városi és vidéki levegőben tapasztalt koncentrációjára nem adnak magyarázatot az eddig azonosított elsődleges források, mint pl. a biomassza égetés. A szerzők kísérletei azt igazolták, hogy a bioszféra által levegőbe juttatott illékony izoprenoid és terpenoid vegyületekből a levegőben heterogénfázisú polimerizációs reakciók során másodlagos aeroszol képződik kén-sav aeroszolrészecskék jelenlétében, amelyek katalizátorként vesznek részt a reakcióban. A képződő polimerizálódott anyag megjelenése, termikus és spektroszkópiai (UV, IR) sajátosságai mindenben megfeleltek a légköri aeroszolban található humusszerű anyagokénak. A szerzők számításai szerint ez a polimerizációs reakció számottevő részben hozzájárulhat a kontinentális aeroszol humusszerű anyagainak képződéséhez.

Gelencsér és munkatásai (2002) korábbi eredményeikre támaszkodva (Gelencsér et al., 2000b), amely szerint a légköri aeroszol szerves anyagainak számottevő része a természetes humuszanyagokéval nagy részben azonos szerkezeti építőelemeket tartalmaz, hipotézist dolgoztak ki a légköri humusszerű anyagok további forrására. A hipotézis kísérletet tesz arra, hogy összefüggést teremtsen a kontinentális finom aeroszolban az eddigi vizsgálatok szerint mindenütt megtalálható humusszerű anyagok képződése és a földfelszínen hatalmas mennyiségben jelenlévő, a vízi és szárazföldi környezetben fellelhető összes szerves anyag, mintegy 70%-át kitevő humuszanyagok között. Mivel a felszín aprózódása révén a finom aeroszol frakcióba nem kerülhetnek direkt módon a talaj humuszanyagai, így a hipotézis sem elsődleges aeroszolképződési folyamatra tesz javaslatot. A szerzők elmélete szerint a talajoldatban a humuszanyagok oxidációja révén keletkező kisebb molekulatömegű bomlástermékek gőz-folyadék megoszlásából származóan globális szinten számottevő mennyiségű szerves anyag kerül diffúzió révén a levegőbe, majd polimerizáció révén aeroszolfázisba. A humuszanyagok ilyen módon légkörbe kerülő építőkövei az aeroszolfázisba jutva rekombinálódnak, polimerizálódnak, így végül az aeroszolban a természetes humuszanyagokhoz igen hasonló formában lesznek megtalálhatók. A kisebb molekulatömegű prekursor vegyületek, amelyek az effajta másodlagos aeroszolképződésben szerephez jutnak nem feltétlenül természetes humuszanyagokból származnak, forrásuk lehet antropogén tevékenység pl. robbanómotorok működése vagy a biomassza égetés is (Graham et al., 2002). Laboratóriumi kísérletekkel igazolták (Gelencsér et al., 2003), hogy légköri aeroszolban is megtalálható aromás hidroxikarbonsavakból, a felhővízben uralkodóan megfelelő körülmények között OH gyökökkel való reakció eredményeképpen barnás színű termék keletkezik, amely elnyeli a napsugárzást. A fentihez hasonló reakciókban feltételezhetően humusszerű anyagok képződnek. A szerző a humusszerű anyagok csoportját a természetes humuszanyagok származási hely szerinti besorolásának – talaj- és vízi – analógiájára légköri humuszanyagnak nevezi, amely mint láttuk nem feltétlenül utal arra, hogy a vegyületcsoport valóban a földfelszín humuszanyagaiból képződött.

Kalberer és munkatársai 2004-ben publikált kísérleti eredményei azt mutatták, hogy reakciókamrában fénnel történő besugárzás hatására az 1,3,5-trimetilbenzol modellvegyület, amely az antropogén kibocsátású egyszerű aromás vegyületek képviselője fotooxidációs reakciókon keresztül polimerizálódik. A kísérletek során képződő szerves aeroszol számottevő része polimerekből épült fel. A polimerképződéshez vezető reakciókban karbonil vegyületek és azok hidrátjai vettek részt. Húsz óra elteltével az öregedett aeroszolt hozzávetőleg 50 %-ban

polimerek alkották, amelyek molekulatömege 1000 Da-ig terjedt. A kísérlet eredményei arra utalnak, hogy antropogén forrásokból kibocsátott egyszerű aromás vegyületekből kiindulva a légköri aeroszolban polimerizációs reakciók savas reakciómagvak jelenléte nélkül is lejátszódhatnak tág határok között változó légköri körülmények mellett. Mivel a polimerizációs reakciókban résztvevő aldehidek a biogén eredetű terpéneknek (pl. pinonaldehid, norpinonaldehid) is jellemző oxidációs termékei, feltehetően vidéki levegőben is megtörténik az acetál polimerek képződése, ahol az aromás vegyületek kibocsátása kicsi.

A felsorolt, közelmúltban publikált eredmények alapján látható, hogy többféle forrásból származó kis molekulatömegű, esetenként illékony szerves vegyületekből a légkörben humusszerű anyagok képződhetnek, és mind a forrásokkal, mind a légkörben zajló reakciókkal kapcsolatban rendelkezünk megalapozott feltételezésekkel. Érdeemes megjegyezni azonban azt, hogy a cikkekben sok esetben még jelenleg is makromolekuláris jelzővel illetik e vegyületcsoportot, illetve nagy molekulaméretű polimerekről beszélnek, ami doktori munkám eredményei alapján nem pontos elképzelés. Vizsgálataim szerint a szerves anyagok döntő része 500 Da alatti molekulaméretű, így semmiképpen sem nevezhető makromolekuláris anyagnak, illetve amennyiben polimerekről beszélünk, helyesebb szóhasználatnak tűnik az oligomer megnevezés. A molekulaméret a képződési folyamatok értékelésében a potenciálisan felmerülő magyarázatok valószínűségének megítélésében is nagy jelentőségű, hiszen sokkal könnyebben elképzelhető, hogy másodlagos aeroszolképződési reakciók során néhány százás molekulatömegű termékek képződnek, mintsem több ezres illetve tízezres tömegű makromolekulák.

Az SPE révén izolált frakció természetes fulvósavakkal történt összehasonlítása nem azt a célt szolgálja, hogy bizonyítsam az aeroszolban talált szerves alkotók földfelszíni eredetét, illetve a talált hasonlóság sem feltétlenül engedi meg az ilyen eredetre való következtetést. A hasonlóság több szempontból történő bemutatásával céltom sokkal inkább annak igazolása, hogy az izolált frakció tartalmazza az úgynevezett humusszerű vegyületeket, más néven a légköri humuszanyagot, amelynek tulajdonságai a humuszanyagok körén belül is a fulvósavakra emlékeztetnek.

Az SPE elválasztás révén lehetőség nyílt a vízben oldható humusszerű vegyületek mennyiségi meghatározására. A 3.5. táblázatban összefoglalt adatok szerint, az izolált szerves anyag relatív mennyisége átlagosan a WSOC 58 %-át a TC-nek pedig 40 %-át adja a maximális értékek pedig rendre elérték a 72 és 51 %-ot. Ezek tekinthetők a humusszerű anyagok részesedésének is. Az a tény, hogy ilyen tulajdonságokkal bíró anyagok nem csak a k-

pusztai aeroszolban, hanem a Jungfrauochon gyűjtött mintákban is hasonló arányban megtalálhatók voltak, arra utal, hogy a fulvósav-szerű vegyületek a légköri aeroszol feltehetőleg mindenütt előforduló meghatározó jelentőségű alkotói.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A légköri aeroszol fontos szerepet játszik az éghajlat alakításában, közvetett és közvetlen hatásai révén befolyásolja a légkör sugárzási mérlegét, illetve a felhőkondenzációban betöltött kulcsfontosságú szerepe miatt hatással van a csapadékképződésre. E folyamatok megértéséhez szükséges ismerni – többek között – az aeroszol kémiai összetételét, tulajdonságait.

Az aeroszolt alkotó néhány szervetlen vegyületről (ammónium-szulfát, nitrát, tengeri só stb.) már meglehetősen sok információval rendelkezünk, azonban a szervetlen alkotókhoz hasonló mennyiségben előforduló, rendkívül sok vegyületből álló szerves frakcióról jóval hiányosabbak ismereteink. Az utóbbi évek kutatási eredményei szerint a szerves összetevők befolyással vannak a részecskék higroszkóposágára és ezáltal felhőképződésben betöltött szerepükre. A szerves vegyületek csoportján belül valószínűleg elsősorban a vízben oldható, poláris, ionos jellegű vegyületek jutnak nagy szerephez e tekintetben.

Doktori munkám célkitűzése, a légköri aeroszol vízben oldható szerves vegyületeinek általános jellemzése volt, többféle analitikai technika alkalmazásával. Ez magában foglalta a vízben oldható szerves frakció molekulatömeg, illetve funkciós csoportok, kémiai szerkezet, savasság szempontjából való jellemzését. Nem volt cél azonban, a frakciót alkotó vegyületek egyenként történő azonosítása és mennyiségi meghatározása, mivel a minta komplexitása és roppant korlátozott mennyisége miatt ez jelenleg gyakorlatilag megoldhatatlan feladat.

A munka első szakaszában a légköri aeroszol vízben oldható szerves vegyületeinek molekulaméret eloszlását kívántam meghatározni gélkromatográfia alkalmazásával. A vizsgálatokat a Pó-síkságon gyűjtött ködmintákon végeztem, mivel a köd a légköri aeroszol viszonylag tömény természetes vizes extraktumának tekinthető. A gélkromatográfiai elválasztás során azonban másodlagos kölcsönhatások (ionkizárás, hidrofób kölcsönhatás) léptek fel, amelyek lehetetlenné tették a tisztán méret szerinti elválasztást, így a kromatogramokból nem lehetett molekulaméretre vonatkozó következtetést levonni. Az oszlopon megvalósult elválasztás alapján azonban megállapíthattam, hogy a ködminták és a cseppközi aeroszoliminták vizes extraktumai hasonló jellegű szerves komponenseket tartalmaztak, amelyek retenciós viselkedésükben és UV, valamint fluoreszcencia spektrumaik alapján hasonlítottak a huminsavakhoz. A fluoreszcenciás aktivitás és a 250-400 nm közötti UV elnyelés polikonjugált (pl. aromás) rendszerek jelenlétére utalt. A hasonló kromatogramok e vegyületek cseppközi aeroszol és ködcseppek közötti megoszlását jelezték. A különböző

hullámhosszakon rögzített UV és fluoreszcencia kromatogramok csúcsterületei alapján meghatároztam a humusszerű vegyületek kimosódási arányát, amely 0,5 körüli értéknek adódott. Ez jól egyezett a széntartalom meghatározásán alapuló kimosódási aránnyal. A szerves komponensek kimosódási aránya összemérhető volt a szerves ionok kimosódási arányával, amiből arra következtettem, hogy a szerves vegyületek fontos szerepet játszanak a kondenzációs folyamatokban.

Mivel a gélkromatográfias vizsgálatok nem szolgáltatottak molekulaméretre vonatkozó információt, ezért más technikához folyamodtam. Fordított fázisú folyadékkromatográfias elválasztást követő légköri nyomású electrospray ionizációval működtetett tömegspektrometriás detektálást alkalmaztam. A szerves vegyületek zöme, a mintákban nagy mennyiségben megtalálható szerves ionokkal együtt, a holtidő környékén eluálódott. A szerves ionok nagy mennyisége elnyomta a szerves vegyületek ionizációját a tömegspektrometriás detektálás során, illetve a nitrát elnyelése zavarta az UV detektálást. Problémát jelentett az is, hogy a szerves vegyületek viszonylag kis koncentrációban voltak jelen. Ezekből az okokból kifolyólag, olyan mintaelőkészítési módszer kidolgozására volt szükség, amely alkalmas a szerves ionok eltávolításra a szerves anyagokból és a szerves vegyületek dúsítására, végső soron a szerves anyagok izolálására.

Szilárd fázisú extrakción alapuló mintaelőkészítési módszert dolgoztam ki, amellyel a K-pusztán gyűjtött légköri aeroszol vízben oldható szerves széntartalmának átlagosan 58%-a volt izolálható. A módszer kidolgozása során hatféle szilárd fázisú extrakciós oszlopot vizsgáltam meg. Ugyanazon aeroszolimta vizes extramából vittem fel LiChrolut RP-18, LiChrolut RP-18 end-capped, LiChrolut RP-select B, LiChrolut EN, Bakerbond oktadecil és Oasis HLB oszlopokra. A szerves szénre vonatkozó kinyerés minden esetben hasonló volt. A kinyert frakció az eredeti vizes extraktumban jelenlévő szerves ionoknak kevesebb, mint 0,5 %-át tartalmazta. Gyakorlati megfontolások alapján az Oasis HLB oszlopokkal végeztem a további kísérleteket. Az eredmények azt mutatták, hogy az Oasis HLB oszlopon elhanyagolható mértékű az irreverzibilis adszorpció, amely előnyt jelent a jövőbeni kísérleteknél, amelyek célja a vízben oldható szerves anyag mind nagyobb részének izolálása. Több minta esetén is megvizsgáltam a tiszta szerves anyag kinyerését. A kinyert szerves anyag széntartalmának hozzájárulása az összes vízben oldható széntartalomhoz – a minta összetételétől függően – 38 és 72 % között változott, az átlag 58 % volt. Egyazon minta három párhuzamos előkészítéséből származó eluátumában mért széntartalom kevesebb, mint 7 % relatív szórása a mintaelőkészítési módszer megbízhatóságát jelezte. Ezt az UV és

fluoreszcenciás eredmények kevesebb, mint 2 és 3 %-os relatív szórása is alátámasztotta. A vizsgálatok eredményei alapján a légköri aeroszol vízben oldható szerves anyagának izolálására az Oasis HLB oszlopot javasoltam.

Az SPE-vel izolált frakció olyan vegyületekből épült fel, amelyek hidrofób részekkel rendelkeztek kettős pH-jú oldatban és részben savas jellegűek voltak. E frakció 250 - 400 nm-es hullámhossz tartományban UV elnyelést mutatott és fluoreszkált, ami polikonjugált rendszerek jelenlétére utalt. A szerves vegyületek másik csoportja, ami retenció nélkül, a szerves ionokkal együtt áthaladt az SPE oszlopon nagyon poláris vegyületekből állt, amelyek kettős pH-jú oldatban is erősen hidrofil tulajdonságúak voltak. Az itt található vegyületek alig tartalmaztak polikonjugált szerkezeti elemeket.

A kidolgozott szilárd fázisú extrakciós módszer hatékonyan távolította el a szerves ionokat és dúsította a szerves komponenseket híg vizes oldatokból. Ekképp a módszer lehetővé tette olyan kémiai vizsgálati módszerek alkalmazását az izolált szerves anyagok jellemzésére, amelyek eddig nem, vagy csak jóval kisebb hatékonysággal voltak alkalmazhatók (tömegspektrometria, infravörös spektroszkópia, elemanalízis stb.). Ezen felül lehetővé vált az aeroszorból kinyert tiszta szerves anyag felhőképződési szempontból fontos fizikai tulajdonságainak (pl. felületi feszültség, higroszkóposság) vizsgálata.

A vízben oldható szerves széntartalom hozzávetőleg 42 %-át kitevő, fordított fázisú SPE révén nem izolálható frakció jellemzése is fontos. Ennek a frakciónak az izolálása (pl. ioncsere révén) azonban további vizsgálatokat igényel, és nem képezi doktori munkám tárgyát.

Legelső célom, a molekulatömeg megbecslése érdekében elvégeztem az izolált szerves anyag LC-MS vizsgálatát. Az SPE mintaelőkészítés nagyban javította az MS detektálás hatékonyságát. Így lehetőség nyílt az átlagos molekulatömeg vizsgálatára is. A kromatográfiai körülmények és az electrospray ionizációval működtetett MS detektálás paramétereinek kiválasztása után 15 aeroszolmintát vizsgáltam meg. Minden minta esetében a holtterefogat környékén nagy számú intenzív negatív ion jelet detektáltam. A tömegspektrumok nagyon összetettek voltak, 100 - 500 m/z tartományban tartalmaztak jeleket, amelyek közül a legintenzívebbek 150 és 300 m/z között jelentkeztek. A 15 minta mindegyikéről igen hasonló profilú spektrumokat rögzítettem.

Azzal a közelítő feltételezéssel élve, hogy a tömegspektrométerben egyszeres töltésű molekulaionok képződnek, amelyek képződési valószínűsége azonos, a tömegspektrumok statisztikai értékelésével becslést adtam az átlagos molekulatömegekre. Ez alapján az SPE-vel izolált frakciót hozzávetőleg 200 és 300 közötti átlagos molekulatömeeggel jellemezhető

komplex elegy alkotja. Az eredmény jól egyezett gőznyomás ozmometria módszerével nyert adatokkal (215 - 345 Da). A tömegspektrometriás becslés ellenőrzése érdekében kiválasztott mintákon ultraszűrést végeztünk. Az aeroszolminták vizes extraktumait 500 Da vágási értékű membránszűrőn bocsátottuk át. A vizsgálatok azt bizonyították, hogy a vízben oldható szerves anyagok legalább 95 %-át 500 Da-nál kisebb névleges molekulatömegű molekulák alkotják, ami a tömegspektrometriás becslés alkalmazhatóságát támasztotta alá.

A molekulaméret megbecslésén túlmenően immár el lehetett végezni az SPE módszerrel szilárd formában előállított szerves anyag elemanalízisét. Mólarányokban kifejezve a szerves anyag átlagosan C:H:N:O \approx 24:34:1:14 összetételű volt. Az UV, fluoreszcenciás és FTIR spektroszkópiás eredmények jól egyeztek az elemanalízisből levonható következtetésekkel; az izolált szerves anyagot polikonjugált rendszerekben és oxigéntartalmú funkciós csoportokban gazdag polisavak alkotják. Az elemanalízis eredményéből a szerves tömeg / szén tömeg hányadost is meghatároztuk, amely átlagosan 1,9 – 2,0 közötti érték volt. Ez a hányados a légköri aeroszol tömegmérlegének számításához elengedhetetlen. A 2000 januárja és szeptembere között gyűjtött mintákból izolált szerves anyag elemi összetétele és spektroszkópiai tulajdonságai alig változtak, viszont a kinyert frakció részesedése a vízben oldható széntartalomban tág határok között (38 – 72 %) ingadozott. Ez a változás azonban nem mutatott évszakos tendenciát.

Az SPE mintaelőkészítést a Jungfraujochon, 3580 m tengerszint feletti magasságban gyűjtött aeroszolmintákon is elvégeztem. A kinyerhető rész aránya, illetve a kinyert rész elemi összetétele és spektroszkópiai tulajdonságai nagymértékben hasonlítottak a k-pusztai mintákhoz, ami arra utal, hogy a vízben oldható szerves anyagok tekintélyes hányadát mindkét helyen hasonló jellegű vegyületek alkotják.

Összehasonlítottam az aeroszorból izolált szerves anyag és fulvósav referencia anyag tulajdonságait is. A kromatográfiás viselkedés, az UV és fluoreszcencia spektrumok és az elemi összetétel hasonlósága azt jelezték, hogy az aeroszorból SPE-vel izolált szerves frakció a humuszanyagokon belül leginkább a fulvósavakhoz hasonlít. E hasonlóság azonban nem bizonyítja az anyagok földfelszíni eredetét. A vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy az SPE módszerrel a légköri aeroszol humusszerű anyagai izolálhatók. E vegyületcsoport a K-pusztán és a Jungfraujochon gyűjtött mintákban egyaránt megtalálható volt, ami azt jelezte, hogy a humusszerű vegyületek a kontinentális légköri aeroszol nagy földrajzi kiterjedésben előforduló meghatározó jelentőségű alkotói.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1.: Gélkromatográfias felvételek hasonlósága alapján megállapítottam, hogy különböző ködepizódokból származó köd és velük együtt gyűjtött cseppközi aeroszolminták vizes extraktumában hasonló jellegű vegyületek találhatóak meg. Ez arra utalt, hogy az UV-VIS tartományban elnyelő, fluoreszkáló, huminsavakhoz hasonló kromatográfias és spektroszkópiai tulajdonságokkal rendelkező, humusszerű szerves vegyületek megoszlának a köd és a cseppközi aeroszol között. Az UV és fluoreszcenciás detektálással rögzített kromatogramok alapján számított kimosódási arány 0,5 körüli értéknek adódott, amely jó egyezést mutatott az összes szerves széntartalom megoszlásával, valamint a főbb szerves ionok kimosódási arányával. A kimosódási arányok hasonlósága a szerves alkotók kondenzációs folyamatokban betöltött fontos szerepére utalhat.

2.: Szilárd fázisú extrakción alapuló mintaelőkészítési módszert dolgoztam ki, amellyel a K-pusztán gyűjtött légköri aeroszol vízben oldható szerves széntartalmának átlagosan 58%-a volt izolálható. A kinyert frakció az eredeti vizes extraktumban jelenlévő szerves ionoknak kevesebb, mint 0,5 %-át tartalmazta. A mintaelőkészítési módszer olyan kémiai és fizikai vizsgálati módszerek (tömegspektrometria, infravörös spektroszkópia, elemanalízis, felületi feszültség mérés, higroszkóposság meghatározása stb.) alkalmazásával teszi lehetővé a szilárd formában előállított tiszta szerves anyagok, amelyeket korábban egyáltalán nem, vagy csak kis hatékonysággal lehetett alkalmazni.

3.: A szilárd fázisú extrakciós (SPE) módszer a légköri aeroszol vízben oldható szerves anyagait két alapvetően eltérő jellegű csoportra osztotta. Az izolálható hányad polikonjugált rendszereket tartalmazó, nagyrészt savas jellegű, sok oxigéntartalmú funkcionális csoporttal bíró, 2-es pH-n kevésbé hidrofíll, UV-VIS tartományban abszorbeáló, fluoreszkáló vegyületeket tartalmazott. A másik frakció, amely retenció nélkül áthaladt az SPE oszlopon a szerves ionokkal együtt, nem fluoreszkáló, UV-VIS tartományban

lényegesen gyengébben abszorbeáló, kevesebb polikonjugált rendszert tartalmazó és 2-es pH-n is nagyon hidrofil, sok poláris funkció csoporttal rendelkező vegyületekből állt.

4.: Az 1999. és 2000. év különböző szakaiban K-pusztán és az 1998. nyarán a Jungfraujochon gyűjtött mintákból izolált szerves anyag UV, fluoreszcencia és tömeg spektrumai nagymértékben hasonlítottak egymásra és fulvósav referenciaanyag spektrumaira. Ez arra utalt, hogy az izolált frakció az úgynevezett humusszerű vegyületeket (az angol szakirodalomban „humic-like substances”: HULIS) tartalmazta. Az izolált, humusszerű frakció részesezése a különböző minták vízben oldható szerves széntartalmában 38 és 72 % között változott, amely a humusszerű vegyületek forráserősségének relatív változását jelezte. A frakció részesezésének alakulásában évszakos tendencia nem volt kimutatható. Mivel jelentősen eltérő jellegű mintavételi helyekről származó aeroszolmintákban egyaránt izolálható volt e frakció, feltételezhető, hogy a humusszerű vegyületek a kontinentális légköri aeroszol nagy földrajzi kiterjedésben előforduló meghatározó jelentőségű alkotói.

5.: Fordított fázisú folyadékkromatográfiás elválasztást követő electrospray ionizációs tömegspektrometriás módszert dolgoztam ki, amelynek alkalmazásával megbecsültem az izolált szerves anyag átlagos molekulatömegét. A tömegspektrumok statisztikai értékelése alapján megállapítottam, hogy az átlagos molekulatömeg a vizsgált mintákban hozzávetőleg 200 és 300 Da közötti. Ez az eredmény jól egyezett a gőznyomás ozmometria alkalmazásával kapott 215 és 345 Da közötti értékkel. A tömegspektrometriás eredmények helyességét erősítette meg az is, hogy 500 Da vágási értékű ultraszűrőn az aeroszolminták vízben oldható szerves anyagának legalább 95 %-a áthaladt. Ez utóbbi eredmény azt is jelezte, hogy a légköri finom aeroszol vízben oldható szerves frakciójában a makromolekuláris komponensek részesezése elenyésző.

MAJOR RESULTS

1.: On the basis of the similarities between the gel chromatograms of samples from different fog episodes it was found that the fog and the aqueous extract of simultaneously collected interstitial aerosol contained similar compounds. This finding indicates that the UV-VIS absorbing and fluorescing humic like substances having similar chromatographic and spectroscopic properties as humic acids are distributed between fog and interstitial aerosol. Scavenging ratio calculated from chromatograms recorded with UV and fluorescence detection was approximately 0.5 which shows good agreement with the scavenging ratio of organic carbon and major inorganic ions. The similarity of scavenging ratios might be an evidence for the important role that organic constituents may play in atmospheric processes.

2.: A solid phase extraction (SPE) method was developed by which on an average 58 % of the water soluble organic carbon from aerosol samples collected at K-Pusztá (rural background site, Hungary) could be isolated. The isolated fraction contained less than 0.5 % of the inorganic ions originally present in the aqueous extract. The organic matter isolated by the novel SPE method can now be examined by such chemical and physical methods as mass spectrometry, IR spectroscopy, elemental analysis, surface tension and hygroscopicity measurements which could not be applied efficiently before.

3.: By the SPE method the water soluble organic fraction of atmospheric aerosol was divided into two groups having greatly different properties. The isolated fraction contained compounds bearing polyconjugated structures, mostly acidic in character, having many oxygenated groups, less hydrophilic at pH = 2, absorbing UV-VIS radiation and fluorescing. The other fraction which passed through the SPE column without retention similarly to inorganic ions was consisted of compounds not fluorescing, weakly absorbing UV-VIS radiation, bearing much less polyconjugated structures, very hydrophilic at pH = 2 and having many polar functional groups.

4.: The UV, fluorescence and mass spectra of organic matter isolated from aerosol samples collected in 1999-2000 at K-puszta and in the summer of 1998 at Jungfraujoch were very similar and they resembled the spectra of reference fulvic acid. This suggested that the isolated fraction contained the so called humic like substances (HULIS). The share of the isolated humic like fraction in water soluble organic carbon content of different aerosol samples varied between 38 and 72 % which indicated the relative change of the source strength of HULIS. Seasonal trend in the variation of the share of this fraction could not be revealed. Since this fraction could be isolated from samples collected in greatly different sampling sites it seems to be very likely that the HULIS are essential constituents of continental aerosol spread over large geographical areas.

5.: An analytical method involving reversed phase liquid chromatography coupled to atmospheric pressure electrospray ionization mass spectrometry was developed. The method was applied to estimate the average molecular weight of isolated organic matter. By the statistical evaluation of LC-MS spectra the average molecular weight of the isolated fraction was found to be between 200 and 300. These values have a good agreement with the results between 215 and 345 Da obtained by vapour pressure osmometry. The results of mass spectrometry were also supported by ultrafiltration, which revealed that at least 95 % of the water-soluble organic carbon passes through a filter having 500 Da cut of size. The latter result indicates that the share of macromolecular compounds in the water-soluble fraction of atmospheric fine aerosol is negligible.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

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.

Becher, G., Carlberg, G.E., Gjessing, E.T., Hongslo, J.K., Monarca, S., High-performance size exclusion chromatography of chlorinated natural humic water and mutagenicity studies using the microscale fluctuation assay, *Environmental Science and Technology* 19(5), 422-426, 1985.

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.

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.

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_{2.5} and PM₁₀ 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 PM₁₀ 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

Corrigan, C.E., Novakov, T., Cloud condensation nucleus ability of organic compounds: a laboratory study, *Atmospheric Environment*, 33, 2661-2668, 1999.

Cruz, C.N., Pandis, S.N., A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmospheric Environment*, 31, 2205-2214, 1997.

De Nobili, M., Gjessing, E., Sequi, P., In: Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. (Eds.), *Humic substances II*, pp 562-591, 1989.

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.

- 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
- Fievre, A., Solouki, T., Marshall, A.G., Cooper, W.T., High-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of humic and fulvic acids by laser desorption ionisation and electrospray ionisation, *Energy and Fuels* 11, 554-560, 1997.
- Fuzzi, S., Zappoli, S., The organic component of fog droplets, *Proceedings of the 12th International Conference on Clouds and Precipitation*, Zurich, Switzerland, 1077-1079, 1996.
- 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., Sallai, M., Krivácsy, Z., Kiss, G., Mészáros, E., Voltammetric evidence for the presence of humic-like substances in fog water, *Atmospheric Research*, 54, 157-165, 2000c.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Krivácsy, Z., Kiss, G., Molnár, A., Mészáros, E., On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *Journal of Geophysical Research*, Vol.107, No. D12, art. no. 4137, 2002.
- 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.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Roberts, G.C., Decesari, S., Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P., Andreae, M.O., Water-soluble organic compounds in Biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC/MS, *Journal of Geophysical Research*, 107, D20, 8047, 2002.
- 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.
- 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.

Hongve, D., Baann, J., Becher, G., Loemo, S., Characterization of humic substances by means of high-performance size exclusion chromatography, *Environ. Int.* 22(5), 489-494, 1996.

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) honlapja, <http://www.ipcc.ch/present/graphics/2001syr/large/06.01.jpg>

International Humic Substance Society honlapja: <http://www.ihss.gatech.edu>

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

Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A.S.H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi R., Baltensperger U., Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols, *Science*, 303 (5664): 1659, 2004.

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., Galambos, I., Krivácsy, Z., Hansson, H.C., Alsberg, T., Persson, L., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Zappoli, S., Andracchio, A., Investigation on water soluble organic compounds in fog droplets and interstitial aerosol particles, *Journal of Aerosol Science*, Vol.30, Suppl.1, 267-268, 1999.

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., Tombácz, E., Hansson, H.C., Surface Tension Effects of Humic-Like Substances in the Aqueous Extract of Tropospheric Fine Aerosol, *Journal of Atmospheric Chemistry*, in press

- Klaus, U., Pfeifer, T., Spiteller, M., APCI-MS/MS: A powerful tool for the analysis of bound residues resulting from the interaction of pesticides with DOM and humic substances, *Environmental Science and Technology* 34 (16), 3514-3520, 2000.
- 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.
- 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 blackcarbon 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 Jungfrauoch, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39 (3), 235-259, 2001b.
- 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 Jungfrauoch, *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.
- Lioussé, 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, sigma, *Atmospheric Environment*, 27A, 1203-1211, 1993.
- Loo, J.A., Loo, R.R.O., Electrospray ionization mass spectrometry of peptides and proteins, In: Cole, R.B. (Ed.), *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York, pp. 385–419, 1997.
- Macias, E.S., Zwicker, J.O., Ouimette, J.R., Hering, S.V., Friedlander, S.K., Cahill, T.A., Kuhlmeier, 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., Obolkin, 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.
- Merck, Chrom Book, 2nd edition, Merck KgaA, Darmstadt, pp. 25-30, 1997.
- 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, 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.
- Miles, C.J., Brezonik, P.L., High-performance size exclusion chromatography of aquatic humic substances, *Journal of Chromatography* 259(3), 499-503, 1983.
- 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.
- Mori, S., Hiraide, M., Mizuike, A., Aqueous size-exclusion chromatography of humic acids on a Sephadex gel column with diluted phosphate buffers as eluents, *Analytica Chimica Acta* 193, 231-238, 1987.
- 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.
- Nolte, C.G., Schauer, J.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 35, 1912-1919, 2001.
- 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.
- Waters, Oasis HLB Extraction Cartridges Applications Notebook, Waters Corporation, New York, 1996.
- Ohta, S., Okita, T., Measurements of particulate carbon in urban and marine air in Japanese areas, *Atmospheric Environment*, 18, 2439–2445, 1984.
- Persson, L.M., Alsberg, T., Kiss, G., Odham, G., On-line size-exclusion chromatography / electrospray ionisation mass spectrometry of aquatic humic and fulvic acids, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 14 (4), 286-292, 2000.

- 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.
- 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.
- Rausa, R., Mazzolari, E., Calemma, V., Determination of molecular size distributions of humic acids by high-performance size-exclusion chromatography, *Journal of Chromatography* 541(1-2), 419-429, 1991.
- Remmler, M., Georgi, A., Kopinke, F.-D., Evaluation of matrix-assisted laser desorption/ionisation (MALDI) time-of-flight mass spectrometry as a method for the determination of the molecular mass distributions of humic acids, *European Mass Spectrometry*, 1, 403-407, 1995.
- 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.
- 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.
- 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.
- Salma, I., Maenhaut, W., Zemplén-Papp, É., Zárny, 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.
- 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., Hitzemberger, 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.
- Senesi N., Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals, Part II. The fluorescence spectroscopy approach, *Analytica Chimica Acta*, 232, 77-106, 1990.
- 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.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric and atmospheric particles; *Atmospheric Environment*, 33, 173-182, 1999.
- 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.
- Srzic, D., Martinovic, S., Pasa Tolic, Lj., Kezele, N., Kazazic, S., Senkovic, Lj., Laser desorption Fourier transform mass spectrometry of natural polymers, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10, 580-582, 1996.
- Swift, R.S., Posner, A.M., Gel chromatography of humic acid, *Journal of Soil Science*, 22(2), 237-249, 1971.
- Trubetskoy, O.A., Trubetskaya, O.E., Afanas'eva, G.V., Reznikova, O.I., Saiz-Jimenez, C., Polyacrylamide gel electrophoresis of soil humic acid fractionated by size-exclusion chromatography and ultrafiltration, *Journal of Chromatography*, A 767(1 + 2), 285-292, 1997.
- U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), *Air Quality Criteria for Particulate Matter*, EPA/600/P-95/001, 1996.
- Varga, B., Kiss, G., Galambos, I., Gelencsér, A., Hlavay, J., Krivácsy, Z., Secondary structure of humic acids. Can micelle-like conformation be proved by aqueous size exclusion chromatography?, *Environmental Science and Technology*, 34, 3303-3306, 2000.
- Vasconcelos, L.A.P., Macias, E.S., White, W.H., Aerosol composition as a function of haze and humidity levels in the southwestern U. S., *Atmospheric Environment*, 28, 3679-3691, 1994.
- 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_x, NO_x and aerosol species on Bermuda, *Atmospheric Environment*, 20, 1229–1239, 1986b.

Yang, H., Xu, J., Wu, W-S., Wan, C.H. Yu, J.Z., Chemical characterization of water-soluble organic aerosols at Jeju Island collected during ACE-Asia, *Environmental Chemistry*, 2004.

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.

A SZERZŐ PUBLIKÁCIÓI A DOLGOZAT TÉMÁJÁBAN

1. Gy. Kiss, **B. Varga**, I. Galambos, Z. Krivácsy, HC. Hansson, T. Alsberg, L. Persson, S. Fuzzi, M.C. Facchini, S. Zappoli, A. Andracchio: Investigation on water soluble organic compounds in fog droplets and interstitial aerosol particles, *Journal of Aerosol Science*, Vol.30, Suppl.1, 267, 1999.
2. Gy. Kiss, **B. Varga**, Z. Varga-Puchony, A. Gelencsér, Z. Krivácsy and J. Hlavay: Sample preparation of atmospheric aerosol for the determination of carbonyl compounds, *Talanta*, Vol. 48, No. 4, 755, 1999., impakt faktor: 1.185
3. Z. Krivácsy, G. Kiss, **B. Varga**, I. Galambos, Zs. Sárvári, A. Gelencsér, Á. Molnár S. Fuzzi, M.C. Facchini, S. Zappoli, A. Andracchio, T. Alsberg, HC. Hansson and L. Persson: Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis, *Atmospheric Environment*, 34, 4273-4281, 2000., impakt faktor: 1.942
4. **B. Varga**, G. Kiss, I. Galambos, A. Gelencsér, J. Hlavay and Z. Krivácsy: Secondary structure of humic acids. Can micelle-like conformation be proved by aqueous size exclusion chromatography?, *Environmental Science & Technology*, 34, 3303-3306, 2000., impakt faktor: 3.035
5. G. Kiss, A. Gelencsér, A. Hoffer, Z. Krivácsy, E. Mészáros, A. Molnár, **B. Varga**: Chemical characterization of water soluble organic compounds in tropospheric fine aerosol, *AIP Conference Proceedings*, 534, 761-764, 2000.
6. G. Kiss, **B. Varga**, A. Gelencsér, Z. Krivácsy, Á. Molnár, T. Alsberg, L. Persson, H-C Hansson and M.C. Facchini: Characterisation of polar organic compounds in fog water, *Atmospheric Environment*, 35, 2193-2200, 2001., impakt faktor: 2.317
7. G. Kiss, Z. Varga-Puchony, B. Tolnai, **B. Varga**, A. Gelencsér, Z. Krivácsy and J. Hlavay: The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary, *Environmental Pollution*, 114/1, 55-61, 2001., impakt faktor: 1.560
8. Z. Krivácsy, A. Gelencsér, G. Kiss, E. Mészáros, Á. Molnár, A. Hoffer, T. Mészáros, Zs. Sárvári, D. Temesi, **B. Varga**, U. Baltensperger, S. Nyeki, E. Weingartner : 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, 2001., impakt faktor: 2.967
9. **B. Varga**, G. Kiss, I. Ganszky, A. Gelencsér and Z. Krivácsy: Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol, *Talanta*, Vol. 55, No. 3, 561-572, 2001., impakt faktor: 1.587
10. G. Kiss, E. Tombácz and **B. Varga**: Estimation of the molecular weight of water-soluble organic constituents in tropospheric fine aerosol, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 32, S693-694, 2001.
11. G. Kiss, **B. Varga**, I. Galambos, I. Ganszky: Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *Journal of Geophysical Research*, 107(D21), 2002., impakt faktor: 2.245
12. G. Kiss, E. Tombácz **B. Varga**, T. Alsberg, L. Persson: Estimation of the average molecular weight of humic like substances isolated from fine atmospheric aerosol, *Atmospheric Environment*, 37, 3783-3794, 2003., impakt faktor: 2.338

Kumulatív IF = 19.176

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsősorban és mindenekfelett köszönöm konzulensemnek **Kiss Gyulának**, hogy a Tanszéken töltött éveim alatt és azt követően is emberi és szakmai hozzáállásával követendő példát adott életemre! Szívből köszönöm az elváró támogatást, amely nélkül biztosan állíthatom doktori munkám befejezetlen maradt volna!

Köszönöm a Föld- és Környezettudományi Tanszék dolgozóinak, a Levegőkémiai Kutatócsoport tagjainak, valamint hallgatótársaimnak, hogy baráti, inspiráló légkörben, jó szellemiségben végezhettem doktori munkámat!

Köszönet Sárvári Zsoltnak a kapillár-elektroforézis mérésekért, Ganszky Ildikónak és Galambos Istvánnak az SPE és elemanalízis mérésekben nyújtott segítségükért, Tombácz Etelkának az ultraszűrés és a gőznyomás ozmometria mérésekért, Horváth Erzsébetnek az IR felvételekért, Krivácsy Zoltánnak az IR spektrumok értelmezésében nyújtott segítségért, Harsányi Zsuzsának a fordításért.

Köszönöm a SOROS ALAPÍTVÁNYNAK, hogy állami ösztöndíjam lejárta után egy évig ösztöndíjban részesítettek, ezzel hozzájárulva doktori munkám befejezéséhez.

Köszönöm Mészáros Ernőnek és Hlavay Józsefnek, hogy a Föld- és Környezettudományi Tanszéken a doktori munkához páratlan szellemi és tárgyi háttérrel biztosítottak.

Végül köszönöm családomnak a türelmüket!

Veszprém, 2005. február 28.

Varga Bálint