

Pannon Egyetem
Mérnöki Kar
Analitikai, Környezettudományi és Limnológiai Intézet
Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

SZERVES VEGYÜLETEK FELHŐKÉPZŐDÉSSEN BETÖLTÖTT
SZEREPÉNEK VIZSGÁLATA

Készítette:

Varga Zsófia

Pannon Egyetem, Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

Témavezető:

Dr. Kiss Gyula, *Tudományos tanácsadó*

MTA Levegőkémiai Kutatócsoport

2009

**SZERVES VEGYÜLETEK FELHŐKÉPZŐDÉSSEN BETÖLTÖTT SZEREPÉNEK
VIZSGÁLATA**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Varga Zsófia

Készült a Pannon Egyetem
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében

Témavezető: Dr. Kiss Gyula

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem
.....

Bíráló neve: igen /nem
.....

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

Veszprém
a Bíráló Bizottság elnöke

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

TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT	3
ABSTRACT	4
AUSZUG	5
1 IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	6
1.1 A LÉGKÖRI AEROSZOL ÉS ALAPVETŐ TULAJDONSÁGAI.....	6
1.2 A LÉGKÖRI AEROSZOL SZERVES KOMPONENSEI.....	8
1.3 A LÉGKÖRI AEROSZOL ÉGHAJLATI HATÁSAI.....	9
1.4 AZ AEROSZOL RÉSZECSKÉK AKTIVÁLÓDÁSA	11
2 KÍSÉRLETI RÉSZ	17
2.1 KIVÁLASZTOTT VEGYÜLETEK	17
2.2 OLDATKÉSZÍTÉS	19
2.3 MÉRÉSI MÓDSZEREK	20
2.4 MODELLSZÁMÍTÁS.....	23
3 EREDMÉNYEK.....	24
3.1 SZERVES SAVAK	24
3.1.1 Felületi feszültség	24
3.1.2 Vízáktivitás.....	26
3.1.3 Kritikus túltelítettség.....	32
3.2 SZERVES SAVAK KEVERÉKEI SZERVETLEN SÓKKAL	40
3.2.1 Felületi feszültség	40
3.2.2 Vízáktivitás.....	42
3.2.3 Kritikus túltelítettség.....	44
3.3 AROMÁS MODELLVEGYÜLETEK.....	47

3.3.1 <i>A kiindulási vegyületek átalakulása</i>	47
3.3.2 <i>Felületi feszültség</i>	54
3.3.3 <i>Vízaktivitás</i>	55
3.3.4 <i>Köhler-görbék</i>	57
ÖSSZEFOGLALÁS	60
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	62
MAJOR RESULTS	64
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	65
IRODALOMJEGYZÉK	66
AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁBAN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK.....	72
AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁBAN TARTOTT ELŐADÁSOK.....	73

KIVONAT

SZERVES VEGYÜLETEK FELHŐKÉPZŐDÉSSEN BETÖLTÖTT SZEREPÉNEK VIZSGÁLATA

Az utóbbi 10–15 évben az aeroszolrészecskék szerves komponensei a figyelem középpontjába kerültek. Kimutatták, hogy a szervesetlen sókhoz hasonlóan, a szerves anyagokat tartalmazó aeroszol részecskék is viselkedhet kondenzációs magként.

Munkám során a szerves vegyületek felhőképződést befolyásoló hatását vizsgáltam. A vizsgálatokat szerves savakkal, ezek szervesetlen sókkal alkotott keverékeivel, valamint aromás vegyületekkel és ezek oxidációs termékeivel végeztem. A mérésekhez ozmómétert használtam a vízaktivitás számításához, valamint tenziométert a felületi feszültség meghatározásához. A két paraméter ismeretében a kritikus túltelítettséget a Köhler egyenlettel számítottam.

A szerves vegyületek esetében azt tapasztaltam, hogy az oxálsav körülbelül azonos túltelítettségen aktiválódik, mint az ammónium–szulfát, így nem elhanyagolható a felhőképződés szempontjából.

A keverékek szempontjából elmondható, hogy az oxálsav nátrium–kloriddal alkotott 1:1 arányú keveréke szintén hasonlóan aktiválódik az ammónium–szulfáthoz, míg a többi vegyületeknél az aktiválódás nehezebben megy végbe.

Az aromás vegyületek vizsgálatánál kiderült, hogy van olyan típusú vegyület, amely esetében az oxidáció során olyan vegyületek képződnek, amelyek már könnyebben aktiválódnak, mint a kiindulási prekursor vegyületek.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE ROLE OF THE ORGANIC COMPOUNDS IN CLOUD FORMATION

The role of organic compounds in cloud formation has received particular attention in the past few years. It has been shown that in addition to inorganic salts organic aerosol particles can also act as cloud condensation nuclei.

The aim of my study was to estimate the influence of the organic compounds on the cloud formation. Three groups were investigated: organic acids, mixtures of these with inorganic salts and aromatic compounds and their oxidation products. The surface tension was measured with a tensiometer, the water activity was calculated from osmolality data measured with an osmometer. The critical supersaturation was calculated by using the Köhler equation.

Oxalic acid can activate at similar critical supersaturation like ammonium–sulfate, so this can not be negligible in the point of view of cloud formation.

Similarly to oxalic acid, the critical supersaturation of the mixture of this acid with ammonium–sulfate (1:1) is similar also to the supersaturation of the ammonium–sulfate. In the case of the other mixtures the critical supersaturation is higher.

In the case of the aromatic compounds it can be concluded that the oxidation processes can lead to products which can be important in the activation processes because of their lower critical supersaturation as compared to that of the precursor.

AUSZUG

ANALYSE DER IN DER WOLKENBILDUNG GESPIELTEN ROLLE DER ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

In den letzten 10-15 Jahren sind die organischen Komponente der Aerosolpartikeln in den Mittelpunkt der Aufmerksamkeit geraten. Es wurde bewiesen, dass sich auch die organische Stoffe beinhaltenden Aerosolpartikeln, ähnlich den unorganischen Salzen, als Kondensationskerne verhalten können.

In meiner Arbeit wurden die die Wolkenbildung beeinflussenden Effekte der organischen Verbindungen untersucht. Die Untersuchungen wurden mit organischen Säuren, deren mit unorganischen Salzen gebildeten Mischungen, sowie mit aromatischen Verbindungen und deren Oxydationsprodukten durchgeführt. Während den Messungen wurden zur Ausrechnung der Wasseraktivität Osmometer und zur Bestimmung der Oberflächenspannung Tensionsmeter benutzt. Im Kenntnis der zwei Parameter wurde die kritische Überfüllung mit Hilfe der Köhlerschen Gleichung ausgerechnet.

Im Falle der organischen Verbindungen hat man erfahren können, dass sich die Oxalsäure etwa auf dem gleichen Niveau der Überfüllung aktiviert wie das Ammoniumsulfat, so ist deren Rolle in der Wolkenbildung nicht zu vernachlässigen.

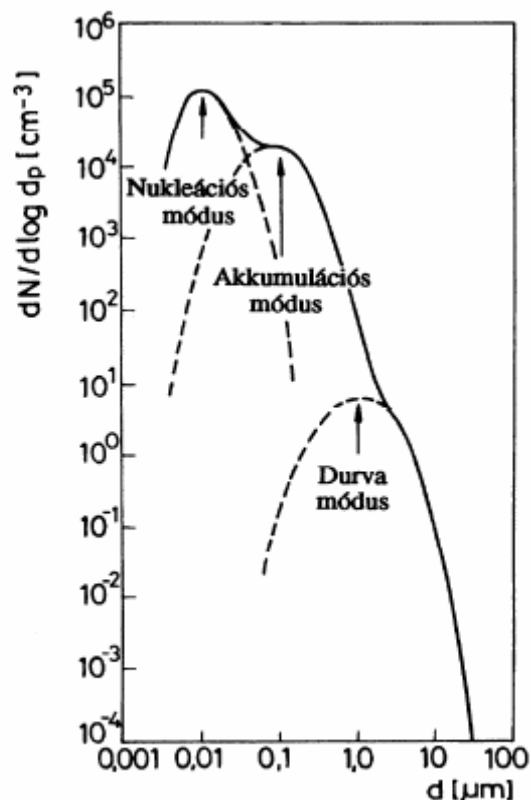
Bei den Mischungen lässt sich feststellen, dass sich die Eins-zu-eins-Mischung der Oxalsäure und des Natriumchlorids ähnlich dem Ammoniumsulfat aktiviert, während diese Aktivierung bei den anderen Verbindungen etwas schwerer abläuft.

Bei der Untersuchung der aromatischen Verbindungen hat es sich herausgestellt, dass es auch solche Verbindungen gibt, in deren Fall sich während ihrer Oxydation solche Verbindungen entstehen, die sich viel mehr einfacher aktivieren wie die präkursorischen Verbindungen.

1 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1 A LÉGKÖRI AEROSZOL ÉS ALAPVETŐ TULAJDONSÁGAI

A légkör gáznemű, folyékony és szilárd összetevőket egyaránt tartalmazó diszperz rendszer. A légkörben eloszlott szilárd és folyékony anyagokat az őket körülvevő közeggel együtt aeroszolnak nevezzük. A légköri aeroszol részecskék különböző folyamatok hatására keletkező szerves és szervetlen vegyületekből állnak. A légköri aeroszol részecskék nagysága a molekulacsoportoktól egészen a néhányszor 10 μm -es részecskékig terjed. A légköri mérések szerint (Whitby, 1978) az aeroszol részecskék nagyság szerinti eloszlása klasszikus esetben három logaritmikus normál eloszlásból tevődik össze: a nukleációs, koagulációs és durva eloszlásból.



1.1 ábra A légköri aeroszol részecskék számának (N) nagyság (d: átmérő) szerinti eloszlása szennyezett levegőben Whitby (1978) szerint

A nukleációs (vagy Aitken) tartományba a gőzök kondenzációjával keletkező igen kisméretű ($d < 0,1 \mu\text{m}$) részecskék tartoznak. Ezek a gőzök közvetlenül is a légkörbe kerülhetnek, de a levegőben végbemenő gázreakciókkal is keletkezhetnek. Ezekre az átalakulásokra jellemző, hogy a légkörbe természetes vagy antropogén forrásokból kikerült illékony gáznemű anyagok oxidációs folyamatok révén kisebb illékonyságú vegyületekké alakulnak, amelyek már hajlamosak nukleációra és kondenzációra. A fázisváltás végbemehet homogén nukleációval, mely során a folyamatban csak a kondenzálódó gőzök vesznek részt, illetve heterogén nukleációval, ahol a fázisváltás már meglévő aeroszolrészecskék felületén megy végbe. Antropogén eredetű gázreakciókkal keletkező aeroszokra jó példa a kén-dioxid és nitrogén-monoxid kénsavvá illetve salétromsavvá való átalakulása. A keletkezett gőz a vízgőzzel együtt kondenzálódik és oldatcseppeket alkot. Tekintve, hogy a kénsav telítettségi gőznyomása alacsony, molekulái teljes egészében aeroszol állapotba kerülnek át. A magasabb telítettségi gőznyomással rendelkező salétromsav jelentős része azonban gőzfázisban marad. Ha a levegőben ammónia is jelen van, akkor az ammónia a sav-cseppeket semlegesíti és ammónium-szulfát, -nitrát keletkezik. A nukleációs módusba tartozó kisméretű részecskék Brown-féle mozgást végeznek, mely során egymással ütköznek és összetapadnak, ez a termikus koaguláció. Ez a folyamat a részecskeszám csökkenését és a részecskeméret növekedését eredményezi. Emellett egy másik folyamat is hozzájárul a nukleációs módusba tartozó részecskék számának csökkenéséhez, ez pedig a turbulens diffúzió, amely a száraz ülepedésben játszik fontos szerepet.

A következő tartományt ($d = 0,1 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$) az akkumulációs módus részecskéi alkotják. Ebben a tartományban a termikus koaguláció már nem hatékony, mivel a Brown – féle mozgás a részecskemérettel fordítottan arányos. A részecskék növekedését viszont elősegíti a közvetlen gőz-kondenzáció. Ha a nukleációs módust viszonylag kis számú részecskék alkotják, viszont az akkumulációs módus részecskéinek száma nagy, az azt jelzi, hogy nincs új részecskéképződés, az aeroszol viszonylag régen keletkezett. A nukleációs és akkumulációs módust együttesen finom részecskéknek nevezzük, összetételük a keletkezés hasonló módja miatt nem tér el nagyban egymástól. Jellemző vegyületei szerves anyagok (szulfát, nitrát, ammónium), szerves anyagok és elemi szén, továbbá tartalmaznak kisebb mennyiségben különböző fémeket (Sb, Zn, V, Ni, Cd), melyek elsősorban antropogén eredetűek. A tengeri aeroszol esetében a finom részecskék elsősorban szulfátból és biológiai eredetű dimetil-szulfidból tevődnek össze.

A $2 \mu\text{m}$ – nél nagyobb átmérőjű részecskék alkotják a durva frakciót. Ezek a részecskék elsősorban a szárazföldi vagy óceáni felszín aprózódásakor keletkeznek, így

összetételük is más, mint a finom mérettartománynak. Az összetétel a felszín alkotó anyagoktól függ. Az óceánok felett elsősorban tengeri sóból (pl. nátrium–klorid) állnak, amely hullámveréskor illetve a vízfelszínre jutó buborékok szétrobbanásakor kerülnek a légkörbe. Szárazfölkdek felett viszont a földkérget alkotó elemek dominálnak: Al, Si, Fe, Ca, Mg stb.

A keletkezés mechanizmusa alapján az aeroszol részecskéket elsődleges (primer) és másodlagos (szekunder) aeroszokra oszthatjuk. A primer részecskék közvetlen a forrásból kerülnek a légkörbe, a szekunder aeroszolt alkotó részecskék viszont a légkörben zajló gáz–részecske átalakulás révén keletkeznek.

Az aeroszol részecskék jellemző tulajdonsága a légköri tartózkodási idő. Ez nagymértékben függ a részecske méretétől. A 0,1 μm – nél kisebb átmérőjű részecskék számát a termikus koaguláció jelentősen csökkenti, míg a száraz ülepedés az 1 μm – nél nagyobb átmérőjű részecskékre hat jelentősen. Ebből következik, hogy a legnagyobb tartózkodási idővel a 0,1 μm <math>d < 1 \mu\text{m}</math> közötti részecskék rendelkeznek. Az ebben a tartományba lévő, vízben oldható részecskék a csapadékvízzel együtt, ún. nedves ülepedéssel hagyják el a légkört. Csapadékmentes időben azonban légköri tartózkodási idejük elérheti a 10 napot (Mészáros, 1997).

1.2 A LÉGKÖRI AEROSZOL SZERVES KOMPONENSEI

Az aeroszol részecskék a szervesetlen vegyületeken kívül mind elemi szenet (EC), mind pedig különböző szerves vegyületeket (OC) tartalmaznak. Az elemi szén közvetlen kibocsátással, égés útján jut a légkörbe. A szerves szén azonban közvetlen kibocsátással (elsődleges OC), mind pedig átalakulás útján (másodlagos OC), kis illékonyságú vegyületekből in situ reakcióval keletkezhet. Az aeroszol részecskékben a szerves szén több száz szerves anyag komplex keveréke (Hahm, 1980; Cass et al., 1982; Simoneit and Mazurek, 1982; Zafiriou et al., 1985; Graedel, 1986; Rogge et al., 1993). A szerves anyag néhány azonosított vegyületcsoportja: n–alkánok, alifás dikarbonsavak, aromás polikarbonsavak, policiklikus aromás szénhidrogének.

Az aeroszol részecskék szervesetlen komponensei viszonylag jól ismertek, valamint csak néhány domináns szervesetlen összetevő fordul elő a részecskékben. Ezzel szemben a szerves vegyületekről kevés információ áll rendelkezésünkre és számuk is több száz nagyságrendre tehető. Ezért fontos feladat megvizsgálni, milyen vegyületek alkotják az aeroszol részecskéket. Az 1990–es évekig a felhőkondenzációs magvakat a szervesetlen sókkal, főleg az

antropogén eredetű ammónium–szulfáttal azonosították, azonban felmerült a kérdés, vajon van-e más fontos összetevő? Miből keletkezettek a kontinentális felhők az ipari forradalom előtt (Mészáros, 1992)? Az aeroszol részecskék szerves összetevői az utóbbi 10–15 évben a figyelem középpontjába kerültek. Kimutatták, hogy a szerves összetevők megváltoztatják az aeroszol részecskék higroszkópos tulajdonságait, amely lehet pozitív illetve negatív változás is. Ez abból fakad, hogy a nem ipari területeken a szerves összetevők elsősorban másodlagosak (így hidrofilek), míg az ipari területeken elsődlegesek (így hidrofóbak). A nem ipari vidékeken a 80 – 88 % –os relatív nedvesség tartományában a szerves vegyületek felelősek a vízfelvétel 25 – 40% – ért (Saxena et al., 1995). Ezen kívül a tiszta szerves aeroszol részecskék is viselkedhetnek felhőkondenzációs magvakként (Novakov and Corrigan, 1996).

1.3 A LÉGKÖRI AEROSZOL ÉGHAJLATI HATÁSAI

Az aeroszol részecskéknek sokféle hatása van. Fontos megemlíteni az egészségügyi hatásait. Számos fém és szerves vegyület kötődik az aeroszol részecskékhez, így elősegítik ezek transzportját és emberi szervezetbe jutását, másrészt a részecskék hatással vannak a környezetre, az épületek, szobrok állapotára, ezen kívül a részecskék száma a látótávolságot is befolyásolja.

A légköri aeroszol az éghajlatra is hatással van, két úton is befolyásolja a légkör sugárzási mérlegét: egyrészt közvetlen, másrészt közvetett úton. Míg az üvegházhatású gázoknak légkört melegítő (pozitív éghajlati kényszer) hatása van, addig az aeroszol részecskék többnyire negatív, hűtő hatással bírnak.

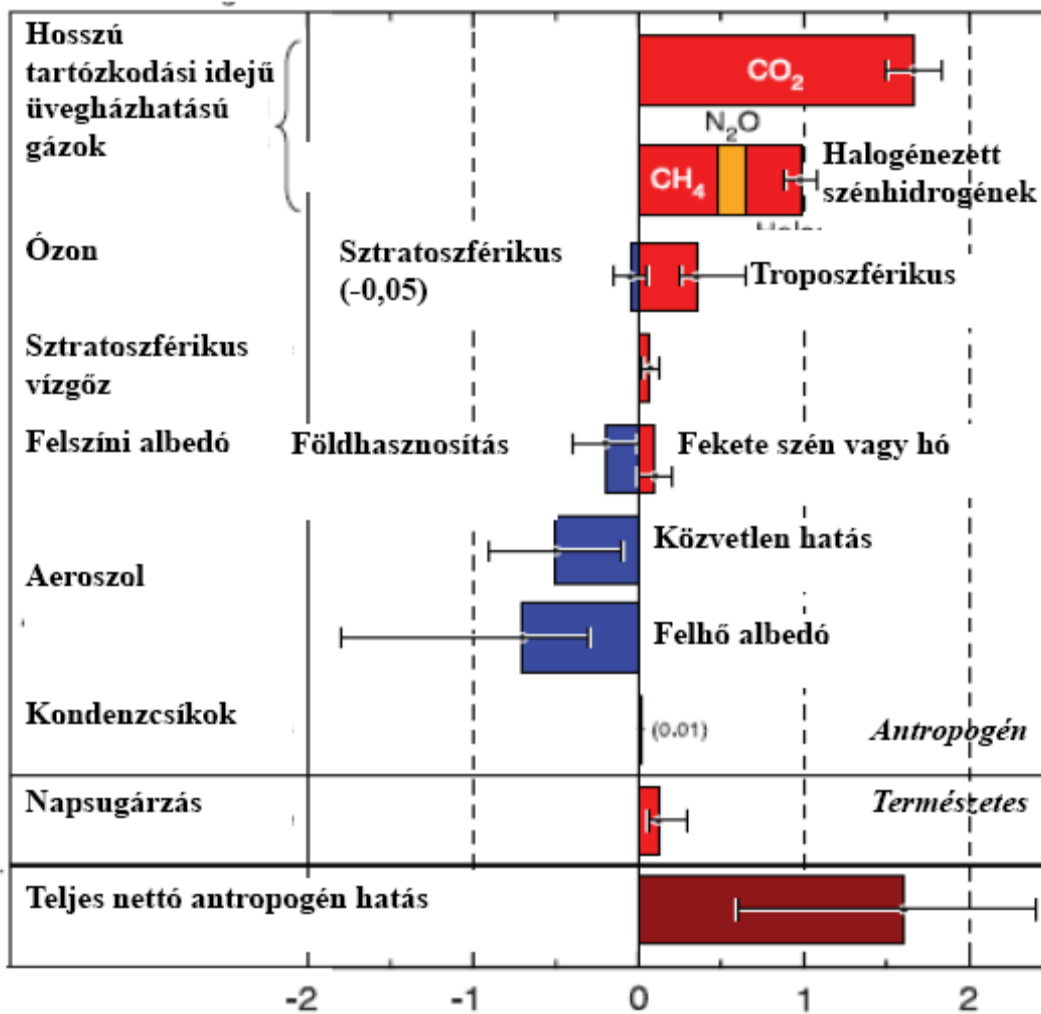
A közvetlen hatás révén maguk az aeroszol részecskék lépnek kölcsönhatásba a Napból érkező sugárzással. A közvetlen hatásnak két formája van. Egyrészt a kapott energiát a részecskék változatlan hullámhosszon újra kisugározzák, ez a folyamat a szórás. A szórás abban a tartományban a legnagyobb mértékű, ahol a beeső fény hullámhossza összemérhető a részecske átmérőjével. Mivel a beeső fény spektrumának maximuma a látható fény tartományába (400–700 nm) esik, a finom részecskék játszanak elsősorban szerepet a fényszórásban.

A másik lehetőség, hogy a kapott energia a részecskékben más energiává alakul át, vagy az eredetitől eltérő hullámhosszon sugározza vissza a légkörbe. Ebben az esetben abszorpcióról vagy elnyelésről beszélünk. Az abszorpcióban jelentős szerepet játszanak a korom és a talaj eredetű, főként agyagásványokat tartalmazó részecskék. A szórás és az

elnyelés együttesen adja az extinkciót vagy sugárzásgyengülést. Az éghajlati kényszer tekintetében a szórás hűti, míg az abszorpció fűti a légkört.

Az aeroszol részecskék kondenzációs magvakként is viselkedhetnek, így szerepet játszanak a felhőképződésben. Felhők a levegő feláramlásakor keletkeznek, a feláramló levegő lehűl, és adott magassági szinten telítetté válik. A telített levegőben megindul a felhőképződés, amely a vízgőz kondenzációját jelenti. A fázisváltás mindig a kondenzációs magvakon megy végbe. Minden részecskéhez tartozik egy kritikus túltelítettség, amely értéken a részecske aktívvá válik. Ezt az értéket a részecske fizikai és kémiai tulajdonságai határozzák meg. Minél nagyobb a részecske és minél vízoldhatóbb az anyaga, annál kisebb túltelítettségen tud aktiválódni. Erről részletesebben az 1.4 fejezetben lesz szó. A felhőkben a túltelítettség meglehetősen kicsi, általában nem haladja meg a 0,5 %-os értéket. Ilyen feltételek mellett a 0,01–0,05 μm -nél nagyobb részecskék tudnak csak aktiválódni. A felhőképződés során nagy hatása van annak is, hogy az adott légtömegben mennyi kondenzációs mag fordul elő. Amennyiben megnövekedik az aeroszol számkoncentráció, ez a felhőcsepp-szám növekedéséhez vezet. Több aeroszol részecske több, de kisebb felhőcseppet eredményez. A megnövekedett felhőcsepp koncentráció a felhőn belüli szórásnövekedéshez, optikai mélység, valamint felhőalbedó növekedéshez is vezet. A felhők térbeli kiterjedése és az élettartama is növekedhet, így ez nagyobb árnyékoló hatást eredményez. A felhők kialakulásában, szerkezetében, élettartamában, valamint optikai tulajdonságainak módosításában betöltött szerep révén az aeroszol részecskék közvetett módon befolyásolják a légkör sugárzási mérlegét. Ezen kívül, a csapadékhajlam befolyásolásával az aeroszol részecskék fontos szerepet játszanak a víz (és egyéb elemek, vegyületek) körforgásában is.

A közvetett éghajlati hatás mennyiségi meghatározásának nehézsége többek között a természetes és antropogén eredetű felhőkondenzációs magvak kémiai összetételének, fizikai, illetve fizikai–kémiai tulajdonságainak korlátozott ismeretéből fakad. Azt azonban már régen felismerték, hogy a kontinentális felhők nagyobb felhőcsepp számkoncentrációval jellemezhetőek, mint a tengeri felhők. Számos tanulmányban azt is kimutatták, hogy a nagy felhőcsepp számkoncentráció azonosított ipari forrásokkal kapcsolható össze (Mészáros, 1992). Az IPCC 2007-es jelentéséből kitűnik (1.2 ábra), hogy az aeroszol részecskék az elemi szén kivételével mind közvetlenül, mind pedig közvetve jelentős hűtő hatással bírnak, azonban ez a mérték nagy bizonytalanságot tartalmaz, mivel az aeroszol koncentrációja, kémiai és fizikai tulajdonságai térben és időben változnak.



1.2 A 2005-re számított éghajlati kényszer az 1750-es évekhez képest az IPCC 2007-es jelentése alapján

1.4 AZ AEROSZOL RÉSZECSKÉK AKTIVÁLÓDÁSA

Ahhoz, hogy a közvetett kényszert pontosabban tudjuk becsülni, szükség van a különböző méretű és összetételű részecskék aktiválódásának ismeretére. Egy adott méretű és összetételű aeroszol részecskéhez tartozó kritikus túltelítettség számítására gyakran a Köhler – egyenletet használják. A számítások eredményei nagyban függenek a modell bemeneti paramétereitől, így az aeroszol részecskén keletkező oldat vízkiváltságától és felületi feszültségétől. A légkörben előforduló szerves vegyületek esetében a felületi feszültség nem okoz különösebb problémát, mivel a víz felületi feszültségét nem változtatják meg számottevően, így a modellben a víz felületi feszültsége használható. A szerves vegyületek esetében ez másként van, mivel néhány közülük felületaktív pl. szerves savak, szerves sók,

humusszerű anyagok. Az elmúlt néhány évben felhővíz (Hitzenberger et al., 2002; Decesari et al., 2005), köd- és aeroszol extraktum (Seidl and Hänel, 1983; Capel, 1990; Facchini et al., 2000; Decesari et al., 2005; Kiss et al., 2005), valamint egyedi szerves vegyületek oldatainak (Ervens et al., 2004; Shulman et al., 1996; Tuckerman and Cammenga, 2004; Salma et al., 2006) vizsgálatát végezték el a felületi feszültség szempontjából. Azonban elég kevés információ érhető el mind a légköri minták, mind pedig szerves modellvegyületek vízaktivitására vonatkozóan. Így a kritikus túltelítettség azon részecskékre, amelyek tiszta szerves anyagokat vagy különböző vegyületek keverékeit tartalmazzák, csak nagy bizonytalansággal becsülhető.

A Köhler – egyenlet 2 dolgot is figyelembe vesz, egyrészt a felhőcsepp görbületét (Kelvin – hatás), másrészt a felhőcsepp kémiai összetételét (Raoult – hatás). A víz gőznyomásának változását a csepp átmérőjének függvényében a Kelvin – egyenlettel jellemezhetjük:

$$\frac{p_{\text{víz}}(D)}{p^0} = \exp \frac{4M_{\text{víz}}\sigma_{\text{víz}}}{RT\rho_{\text{víz}}D} \quad (1.1)$$

ahol a $p_{\text{víz}}(D)$ a víz gőznyomása D átmérőjű csepp felett, p^0 a víz gőznyomása egy síkfelület felett azonos hőmérsékleten, $M_{\text{víz}}$ a víz molekulatömege, $\sigma_{\text{víz}}$ a levegő–víz felületi feszültsége és $\rho_{\text{víz}}$ a víz sűrűsége. Fontos megjegyezni, hogy a víz esetében a görbület hatása csak akkor válik fontossá, ha a $D < 0,1 \mu\text{m}$. Mivel a $p_{\text{víz}}(D) > p^0$ a vízcsepp és a környezete egyensúlyához a levegőnek túltelítettnek kell lennie. A nagy, tiszta vízcseppek esetén mérsékelt túltelítettségre, míg kis cseppek esetén nagy túltelítettségre van szükség.

A légköri cseppek azonban sosem tiszta vízből állnak, így viselkedésük megértéséhez szükséges, hogy a vizes oldatcsepp viselkedésével tisztában legyünk. Feltételezzünk egy vizes oldatot (sík felülettel), ami állandó hőmérsékleten és nyomáson egyensúlyban van a környezetével. A víz egyensúlya a gáz- és a folyadékfázis között megköveteli, hogy a kémiai potenciál a két fázisban egyenlő legyen:

$$\mu_{\text{víz}}(g) = \mu_{\text{víz}}(aq) \quad (1.2)$$

Ahol $\mu_{\text{víz}}(g)$ a gázfázisban, $\mu_{\text{víz}}(aq)$ a folyadékfázisban a víz kémiai potenciálja. A vízgőz a légkörben úgy viselkedik, mint egy ideális gáz, így a gázfázisú potenciálja:

$$\mu_{\text{v\u00edz}}(g) = \mu_{\text{v\u00edz}}^0(T) + RT \ln p_o^0 \quad (1.3)$$

ahol p_o^0 a v\u00edz parci\u00e1lis nyom\u00e1sa az oldat felett. A v\u00edz k\u00e9miai potenci\u00e1lj\u00e1t a folyad\u00e9kf\u00e1zisban az al\u00e1bbi egyenlettel \u00edrhat\u00f3 le:

$$\mu_{\text{v\u00edz}}(aq) = \mu_{\text{v\u00edz}}^* + RT \ln \gamma_{\text{v\u00edz}} X_{\text{v\u00edz}} \quad (1.4)$$

ahol $\gamma_{\text{v\u00edz}}$ a v\u00edzaktivit\u00e1si koefficiens \u00e9s $X_{\text{v\u00edz}}$ az oldatban l\u00e9v\u0151 v\u00edz m\u00f3lt\u00f3rtje. Az egyenleteket \u00e1trendezve a k\u00f6vetkez\u0151 összef\u00fcgg\u00e9shez jutunk:

$$\frac{p_o^0}{\gamma_{\text{v\u00edz}} X_{\text{v\u00edz}}} = \exp \frac{\mu_{\text{v\u00edz}}^0 - \mu_{\text{v\u00edz}}^*}{RT} = K(T) \quad (1.5)$$

Ez az egyenlet b\u00e1rmilyen oldat viselked\u00e9s\u00e9t le\u00edrja. A jobboldali r\u00e9sz h\u00f3m\u00e9rs\u00e9kletf\u00fcgg\u0151, \u00edgy egy adott h\u00f3m\u00e9rs\u00e9kletre ez \u00e1lland\u00f3 K \u00e9rt\u00e9ket jelent. Ha felt\u00e9telezz\u00fck, hogy az oldat nem tartalmaz oldott anyagot, csak vizet, akkor $X_{\text{v\u00edz}} = 1$, $\gamma_{\text{v\u00edz}} \rightarrow 1$ \u00e9s $p_o^0 = p^0 = K(T)$, ahol p^0 a v\u00edzg\u00f3z nyom\u00e1sa tiszta v\u00edz felett. Az 1.5 egyenlet egyszerűs\u00edtett form\u00e1ja:

$$p_o^0 = \gamma_{\text{v\u00edz}} X_{\text{v\u00edz}} p^0 \quad (1.6)$$

Ez az egyenlet minden oldatra alkalmazhat\u00f3 \u00e9s nem sz\u00fcks\u00e9ges ide\u00e1lis viselked\u00e9st felt\u00e9telezni, ez kik\u00fcsz\u00f6b\u0151lhet\u0151 az aktivit\u00e1si koefficienssel ($\gamma_{\text{v\u00edz}}$). A v\u00edz m\u00f3lt\u00f3rtj\u00e9t a k\u00f6vetkez\u0151k\u00e9pp adhatjuk meg:

$$X_{\text{v\u00edz}} = \frac{n_{\text{v\u00edz}}}{n_{\text{v\u00edz}} + n_o} \quad (1.7)$$

ahol $n_{\text{v\u00edz}}$ a v\u00edz m\u00f3ljainak sz\u00e1ma az oldatban, n_o pedig az oldott anyag m\u00f3ljainak sz\u00e1ma. \u00cdgy a v\u00edz g\u00f3znyom\u00e1sa az oldat felett a k\u00f6vetkez\u0151 egyenlettel \u00edrhat\u00f3 le:

$$p_o^0 = \frac{n_{\text{v\u00edz}}}{n_{\text{v\u00edz}} + n_o} \gamma_{\text{v\u00edz}} p^0 \quad (1.8)$$

Amennyiben az oldat híg, akkor a $\gamma_{\text{víz}} \rightarrow 1$. Ebben az esetben a víz gőznyomását a Raoult-törvénnyel írhatjuk le:

$$p^0_o = X_{\text{víz}} p^0 \quad (1.9)$$

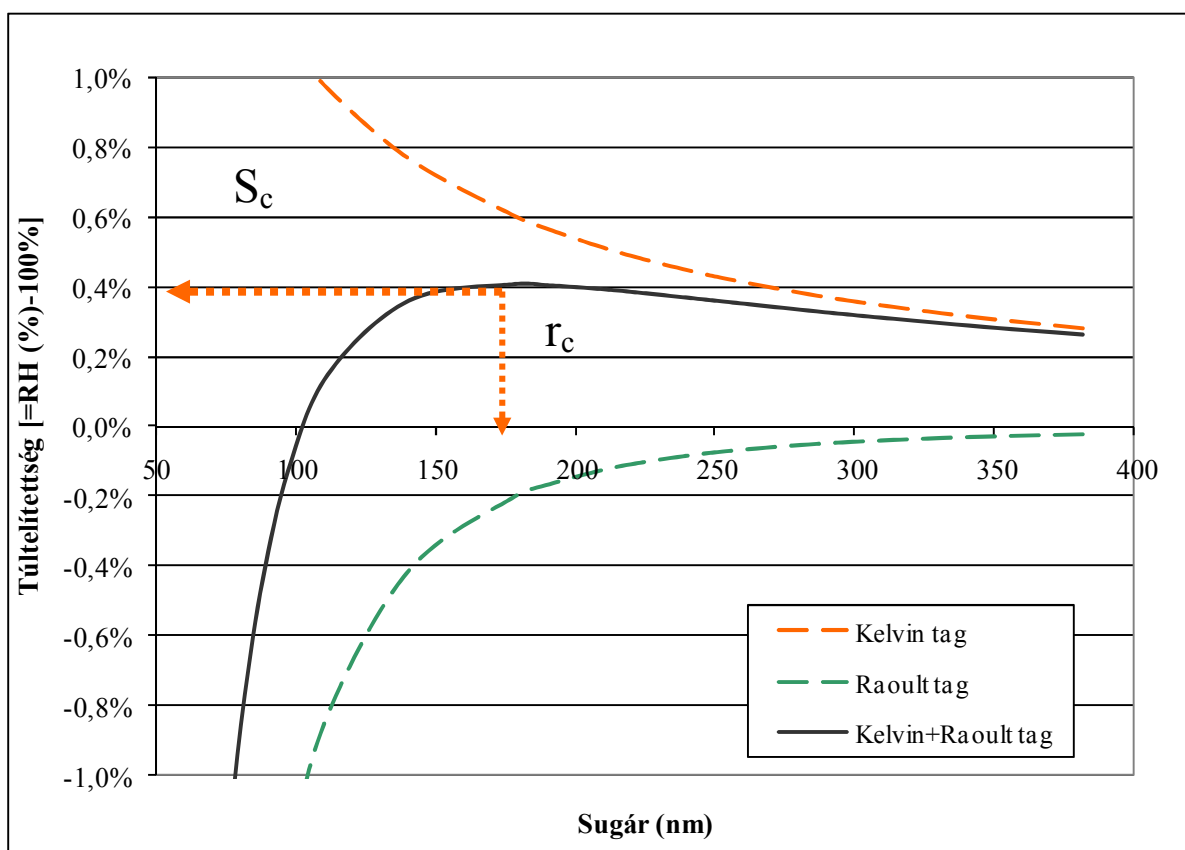
Az oldott anyag csökkenti a víz egyensúlyi gőznyomását az oldat felett.

A Kelvin- és Raoult-hatást együttesen a Köhler – egyenletet (Köhler, 1936) eredményezi, amely megadja a vízgőz túltelítettségét (S) egy r sugarú csepp felett:

$$S = \frac{p}{p_0} - 1 = a_{\text{víz}} \exp \frac{2\sigma M_{\text{víz}}}{r\rho_{\text{víz}} RT} - 1 \quad (1.10)$$

ahol p a víz gőznyomása a csepp felett, p_0 a víz gőznyomása a síkfelületű víz felett, σ az oldatcsepp felületi feszültsége (N m^{-1}), $M_{\text{víz}}$ a víz molekulatömege (kg mol^{-1}), R az egyetemes gázállandó ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T hőmérséklet (K), $\rho_{\text{víz}}$ a víz sűrűsége (kg m^{-3}), $a_{\text{víz}}$ a víz aktivitása. A gőznyomást az oldott anyag csökkenti (Raoult – hatás, a vízaktivitással jellemezhető), míg a csepp görbülete ezzel ellentétes hatást vált ki (Kelvin – hatás, mely a felületi feszültségtől függ). A Köhler – görbe maximuma határozza meg a kritikus túltelítettséget és a kritikus sugarat, ahol a spontán cseppnövekedés megkezdődik. Az egyenletben a vízaktivitás és a felületi feszültség a két ismeretlen paraméter, így ezeket meghatározva a túltelítettség számítható. A szerves vegyületekre és különösen a keverékekre azonban kevés vízaktivitási adat lelhető fel, ezért gyakran a Köhler – egyenlet egyszerűsített formáját használják:

Az 1.3. ábrán látható a Kelvin –, illetve Raoult – hatás, a Köhler-görbe, a kritikus túltelítettség valamint a kritikus sugár.



1.3 ábra A Köhler görbe a kritikus tútelítettséggel (S_c) és kritikus sugárral (r_c)

Az ábra az egyszerűsített Köhler görbe alapján készült, így a tútelítettségre vonatkozó érték a Raoult- és a Kelvin tag összege (1.11 egyenlet). Ez eltér az eredeti Köhler görbétől, ahol a tútelítettség a kettő szorzataként számítandó.

$$S = \frac{A}{r} - \frac{B}{r^3} \quad (1.11)$$

Ahol

$$A = \frac{2\sigma_{oldat} M_v}{\rho_v RT} \quad \text{és} \quad B = \frac{3im_s M_v}{4\pi\rho_v M_s}$$

A Kelvin – tagot az A/r , míg a Raoult–tagot a B/r^3 fejezi ki és i az oldott anyag van't Hoff faktora a cseppben (az egy molekulából átlagosan képződött ionok és molekulák száma), m_s

az oldott anyag tömege a cseppben (kg), M_s az oldott anyag molekulatömege (kg mol^{-1}). Kimutatták, hogy az $i \sim v\Phi$ (Kreidenweis et al., 2005), ahol v az oldott anyag egy molekulájából képződő ionok száma, míg Φ az oldott anyag molális ozmotikus állandója az oldatban. Így a van't Hoff faktor nem elektrolitokra körülbelül 1, míg elektrolitokra jellemzően nagyobb, mint 1. Az 1.11 egyenlet azonban számos matematikai és fizikai-kémiai közelítést tartalmaz, amely bizonytalansághoz vezet, különösen a cseppképződés korai szakaszában, ahol a koncentráció nagy. A kritikus paraméter ebben az esetben a Raoult – tagban található van't Hoff faktor, amely függ az oldatban található szerves anyag koncentrációjától.

Ezen kívül az oldatban található más szerves és szervetlen vegyületek szintén hatással vannak erre a paraméterre. Mivel a van't Hoff faktor koncentráció függése kevésbé ismert, a legtöbbször állandó van't Hoff faktort használnak a tútelítettség számítása során. A szerves savak gyenge elektrolitok így gyakran használnak egyes van't Hoff faktort (Cruz and Pandis, 1997, 1998; Corrigan and Novakov, 1999; Prenni et al., 2001; Giebl et al., 2002; Raymond and Pandis, 2002; Hori et al., 2003; Kumar et al., 2003; Bilde and Svenningsson, 2004). Shulman et al. (1996) 2-t használtak van't Hoff faktornak a cisz–pinonsav esetében, míg Mircea et al. (2002, 2005) 3-at használtak i értéként dikarbonsavakra, feltételezve a teljes disszociációt. Kumar et al. (2003) figyelembe véve a van't Hoff faktor koncentrációfüggését 1.2 és 2 közötti értékeket használtak oxálsav esetében. Ez a megközelítés sokkal valószínűbb eredményt hoz az erős savakra, mint az állandó van't Hoff faktor használata, azonban ismeretlen vegyületek keverékeinél (pl. légköri aeroszol mintáknál) nem használható, mivel az aeroszol alkotóinak disszociációs állandója, molekulatömege és koncentrációja nem ismert.

A részecskék aktiválódását mérésrel is meg lehet határozni, felhő kondenzációs magszámlálóval (CCNC). Azonban az ilyen méréseknek is vannak hibái. Például ammónium–szulfát esetében 0,4% tútelítettségél Kumar és társai 59 ± 9 nm-t, Corrigan és Novakov (1999) pedig 51 ± 8 nm kritikus átmérőt mértek.

A szakirodalomban a kritikus tútelítettség meghatározásánál elég nagy bizonytalanság figyelhető meg. Ennek egyik eredete az, hogy a légköri aeroszol szerves összetevői kevésbé ismertek, valamint a vízaktivitás és felületi feszültség adatok különösen a keverékek esetében nem meghatározottak. Munkám céljával tűztem ki, hogy a kritikus tútelítettséget olyan módszerrel határozzam meg, ami megbízható és egyaránt alkalmazható tiszta szerves vegyületekre, de szerves – szervetlen anyagok keverékeire is.

2 KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1 KIVÁLASZTOTT VEGYÜLETEK

A kísérletekhez 3 vegyületcsoportot választottam ki. Az első csoportba szerves savak tartoztak, mivel egyedi komponensként ezeket mutatták ki legnagyobb koncentrációban a légköri aeroszolban. Kilenc szerves sav vizsgálatára került sor (2.1. táblázat): oxálsav, malonsav, borostyánkősav, glutársav, adipinsav (C2 – C6 α , ω – dikarbonsavak), maleinsav (telítetlen C4 dikarbonsav), almasav (hidroxil-C4-dikarbonsav), citromsav (C6 – hidroxil – trikarbonsav) és cisz-pinonsav (C10 – monokarbonsav, terpének oxidációs terméke). A különböző jellegű savak választásával egy-egy molekularészlet (telítetlen kötés, hidroxil vagy karboxil csoport) hatását kívántuk tanulmányozni.

Mivel a légköri aeroszolrészecskékben a szerves anyagok mellett szervetlen vegyületek is előfordulnak, a második csoportban szerves savak szervetlen sókkal alkotott keverékeit vizsgáltam, hogy az együttes hatás is megfigyelhető legyen. A vizsgált keverékek a következők voltak (a százalékok tömegre vonatkoznak): oxálsav – nátrium-klorid 50–50%-os és 80–20%-os elegye, oxálsav – ammónium-szulfát 50–50%-os és 80–20%-os elegye, borostyánkősav – ammónium-szulfát 50–50%-os elegye, adipinsav – ammónium-szulfát 50–50%-os elegye, citromsav – ammónium-szulfát 50–50%-os elegye, cisz-pinonsav – ammónium-szulfát 50–50 %-os és NRFA – ammónium-szulfát 50–50%-os elegye.

Amint azt az irodalmi összefoglalóban ismertettem, a légköri aeroszol több ezer szerves vegyületet tartalmaz, tehát egy szerves keverék tulajdonságaiban valószínűleg jobban közelíti, mint egyetlen vegyület. A szerves alkotók egyik jelentős csoportját a humusszerű vegyületek alkotják, amelyekhez hasonló tulajdonságú keverék egyetlen modellvegyületből kiindulva is előállítható vizes közegben történő oxidációval. A harmadik csoportban ezért két aromás modellvegyületet, valamint ezek Fenton reagenssel képzett oxidációs termékeit vizsgáltam. A két modellvegyület a következő volt: 4-metil-katekol valamint 3, 5-dihidroxil-benzil-alkohol. (2.2. táblázat)

2.1. táblázat A kiválasztott szerves savak főbb tulajdonságai

Vegyület neve	Vegyület szerkezeti képlete	M ^(a) g mol ⁻¹	Sűrűség ^(a) g cm ⁻³	Oldhatóság mol l ⁻¹	pK1 pK2 pK3 ^(a)
Oxálsav	(COOH) ₂	90.04	1.900	0.39 ^(b)	1.23 4.19
Malonsav	COOH-CH ₂ -COOH	104.06	1.619	5.19 ^(b)	2.83 5.69
Borostyánkő- sav	COOH-(CH ₂) ₂ -COOH	118.1	1.572	0.25 ^(b)	4.16 5.61
Glutársav	COOH-(CH ₂) ₃ -COOH	132.12	1.424	2.26 ^(b)	4.34 5.41
Adipinsav	COOH-(CH ₂) ₄ -COOH	146.14	1.360	0.05 ^(b)	4.43 4.41
Maleinsav	COOH-(CH) ₂ -COOH	116.07	1.590	6.7 ^(c)	1.83 6.07
Almasav	HOOC-CH ₂ -CH(OH)-COOH	134.09	1.609	2.69 ^(d)	3.40 5.11
Citromsav	HOC(COOH)(CH ₂ COOH) ₂	192.12	1.665	3.08 ^(e)	3.14 4.77 6.39
Cisz-pinonsav	CH ₃ COC ₄ H ₄ (CH ₃) ₂ CH ₂ COOH	184.24	0.786	0.02 ^(b)	n.a.

(a) CRC Handbook of Chemistry and Physics

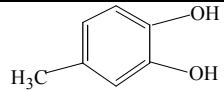
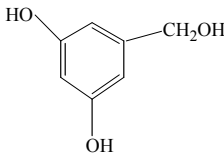
(b) Shulman et al. (1996)

(c) International Occupational Safety and Health Information Centre (CIS)

(d) Belstein Handbook of Organic Chemistry

(e) Toxicology database

2.2. táblázat A Fenton reakcióhoz kiválasztott szerves vegyületek főbb tulajdonságai

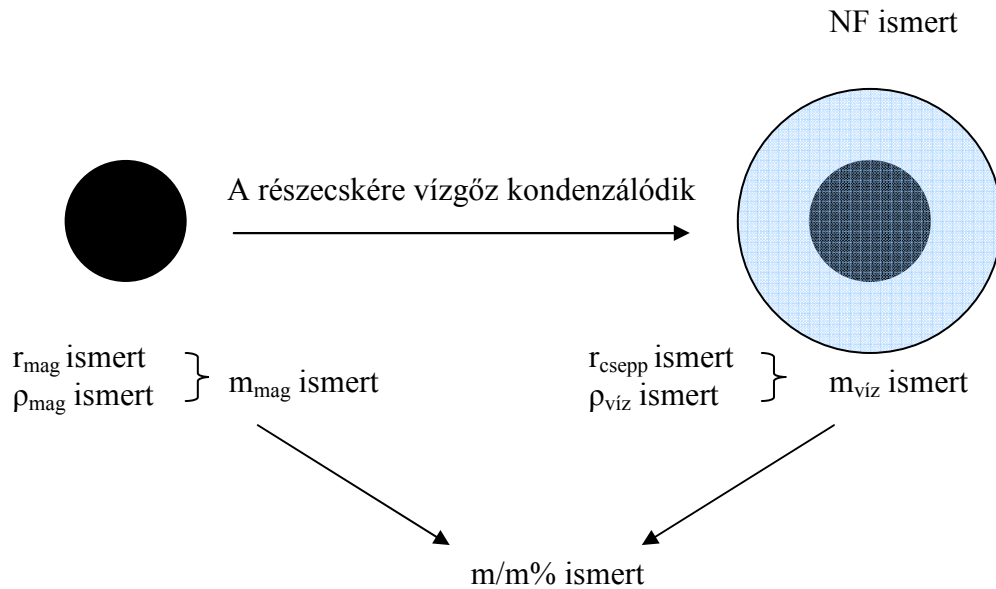
	A vegyület szerkezeti képlete	Molekulatömeg (g mol ⁻¹)	Sűrűség (kg m ⁻³)
4-metil-katekol		124.14	1129
3,5-dihidroxibenzil-alkohol		140.14	1200

A harmadik vizsgált csoportnál az aromás prekursorokból Fenton reakcióval oxidált termékeket képeztünk. A Fenton – reakció során a koncentráció tartományt irodalmi adatok alapján állítottunk be, amely megfelelt a köd vízben mért értéknek. A koncentráció tartomány a szerves anyagra köd vízben 0,2 µgC g⁻¹, mely körülbelül 2 x 10⁻⁶ M szerves anyagnak felel meg (Gelencsér et al., 2003; Hoffer et al., 2004). A hidrogén-peroxid koncentrációja a köd vízben 0,1–100 x 10⁻⁶ M az átlagos érték 10⁻⁵ M (Gunz és Hoffmann, 1999), továbbá a háttérmérőponton mért Fe³⁺ koncentrációja 5 x 10⁻⁷ (Herrmann et al., 2000). Figyelembe véve, hogy a cseppképződés kezdeti szakaszán, valamint a még nem aktiválódott cseppekben a koncentráció nagyságrendekkel nagyobb, a kísérlet folyamán a koncentrációk a következők voltak: 2 x 10⁻⁵ M szerves anyag, 10⁻⁴ M H₂O₂ és 5 x 10⁻⁶ M FeCl₃.

2.2 OLDATKÉSZÍTÉS

Első lépésként a vizsgált vegyületekből, keverékekből oldatsorozatot készítettem, amely oldatok adott növekedési faktorhoz (NF) tartozó koncentrációinak feleltek meg. A növekedési faktor azt mutatja meg, hogy a csepp sugara hányszorosa a kiindulási részecske sugarának. Így ha egy 50 nm sugarú részecskéről van szó és a növekedési faktor 3, a csepp sugara 150 nm. Ismerve a részecske sűrűségét, kiszámítható a száraz mag tömege. A térfogatok additivitását feltételezve meghatározható a víz tömege, így számítható az adott növekedési faktorhoz tartozó csepp tömegszázalékos összetétele. A Fenton–reagenssel képzett vegyületek esetében az oldatkészítést liofilizálás előzte meg, majd az így kapott száraz anyagot

használtam fel az oldatsorozat elkészítéséhez. Az 2.1. ábrán látható, hogy a növekedési faktor és a tömegszázalékos összetétel között egyértelmű kapcsolat van, ami független a száraz mag átmérőjétől.



2.1. ábra A tömegszázalék számítása a növekedési faktorból

2.3 MÉRÉSI MÓDSZEREK

Az elkészített oldatsorozatok vízaktivitásának meghatározására ozmolalitás méréseket végeztem. KNAUER K-7000 típusú gőznyomás ozmométerrel mértem 40 °C – on, 3,5 perc egyensúlyi idővel. A műszer az 2.2.a ábrán látható.



2.2.a. ábra KNAUER K–7000 típusú gőznyomás ozmométer

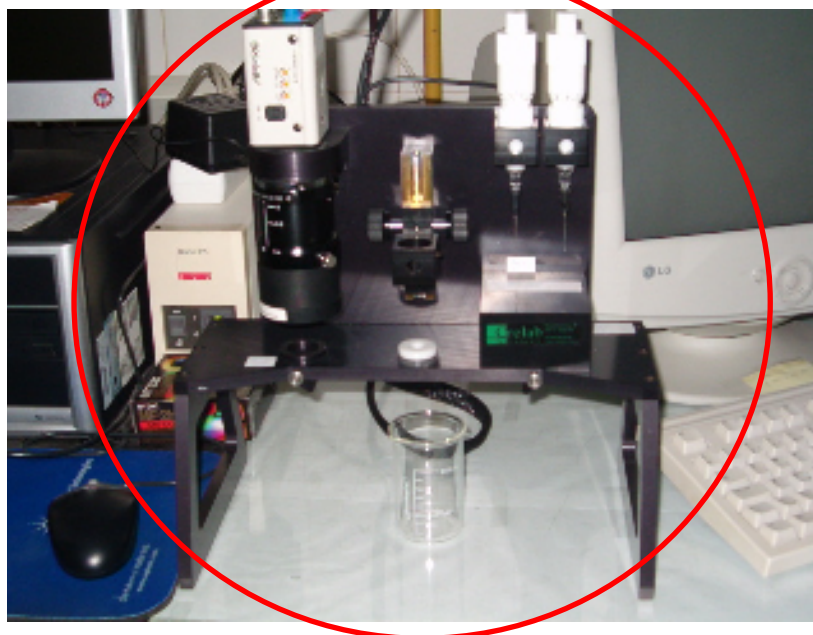
A műszer működési elve az oldatcsepp valamint a tiszta víz gőznyomáskülönbségéből adódó hőmérsékletkülönbség mérésén alapszik. A műszerben 2 termisztor található egy cellában, amely telítve van az oldószer gőzével. Amennyiben mindkét termisztor tiszta oldószert hordoz, a potenciálkülönbség nulla. Ha az egyik termisztoron kicseréljük az oldószert oldatcseppre, a cseppen oldószer-gőz fog kondenzálódni, így növelve a gőznyomását, míg az egyenlő nem lesz a tiszta oldószercsepp gőznyomásával. A növekvő gőznyomás az oldatcsepp hőmérsékletének növekedéséhez vezet, ez a hőmérsékletnövekedés arányos az oldott anyag mennyiségével. A módszer előnye, hogy minden gőznyomást befolyásoló tényezőt (pl. az elektrolitok disszociációját, elektrosztatikus kölcsönhatásokat az oldatban stb.) figyelembe vesz. A vízáktivítást az ozmolalitásból számítottam (Kiss és Hansson, 2004; Rosenorn et al., 2005). Fontos megjegyezni, hogy a módszer megbízhatósága nagyon jó, 5 % bizonytalanság az ozmolalításban mindössze 0,005 – 0,05 % bizonytalanságot eredményez a vízáktivitás értéknél. Néhány keverék mérésénél egy másik típusú, KNAUER K–7400-as fagyáspont ozmométert használtam. A műszer előnye a gőznyomás ozmométerhez képest, hogy az ozmolalitást 0 °C közelében méri, ami közelebb áll a felhőképződés hőmérsékletéhez, mint a gőznyomás ozmométernél alkalmazott 40 °C. A fagyáspont ozmométer képe a 2.2.b. ábrán látható.



2.2.b. ábra KNAUER K-7400 típusú fagyáspont ozmométer

A műszer az oldat tiszta vízhez viszonyított fagyáspont csökkenéséből számítja az ozmolalitást. A műszer először az oldatot rezgetés nélkül lehűti fagyáspont alá, a tiszta vizet – 5 °C– tól –8 °C –ig lehet túlhűteni. A fagyás akkor kezdődik, amikor egy beállított hőmérsékleten automata vibráció indul be. Ekkor a hőmérséklet eléri a fagyáspontot, víz esetén a 0 °C – ot. Az oldatok fagyáspontja 0 °C alatt van. A fagyáspont csökkenés alkalmas az ozmolalitás mérésére, amit a műszer mOsm kg^{-1} mértékegységben jelez ki. Az ozmolalitásból a vízakaktivitás számítása a gőznyomás ozmométernél leírtak alapján történt.

A felületi feszültség mérésére FTÅ 125 tenziométert alkalmaztam. A tenziométert az 2.3. ábrán mutatom be.



2.3. ábra FTA 125 tenziométer

A műszer a függő csepp alakjából számítja az oldat felületi feszültségét. Egy cseppből 40 párhuzamos mérést végeztem 10 másodperc alatt, szobahőmérsékleten. Mindkét műszer esetében a csepp térfogata körülbelül 10 µl volt, amely hozzávetőlegesen 1,2 mm cseppátmérőnek felel meg.

2.4 MODELLSZÁMÍTÁS

A kritikus túltelítettség számítására az eredeti Köhler – egyenletet használtam, amely megadja a vízgőz túltelítettségét (S) egy r sugarú csepp felett (1.10 egyenlet):

$$S = \frac{p}{p_0} - 1 = a_v e^{\frac{2\sigma_{oldat}M_v}{r\rho_vRT}} - 1$$

ahol p víz gőznyomása a csepp felett, p_0 a víz gőznyomása a síkfelületű víz felett, σ_{oldat} a csepp felületi feszültsége (N m^{-1}), M_v a víz molekulatömege (kg mol^{-1}), R gázállandó ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T hőmérséklet (K), ρ_v a víz sűrűsége (kg m^{-3}), a_v a víz aktivitása. Az egyenletben a vízakaktivitás és a felületi feszültség a két ismeretlen paraméter, így ezeket meghatározva a telítettség számítható.

A felületi feszültség a tenziométer segítségével meghatározható. A vízakaktivást az ozmolalitási adatokból számítottam. Ideális oldatok esetében a víz gőznyomása kiszámítható az oldatban lévő víz mólhányadosából (Raoult törvény). Valódi oldatoknál intermolekuláris és elektrosztatikus kölcsönhatások fordulnak elő, így a mólhányados a vízakaktivással helyettesíthető a víz gőznyomásának számításánál. Az ozmolalitás az ozmotikusan aktív formák móljainak számát adja meg 1 kg vízben. Mivel az ozmolalitás számításba veszi az oldatban lévő összes folyamatot, ami a gőznyomást befolyásolja, így felhasználható a vízakaktivitás számítására (Kiss és Hansson, 2004; Rosenorn et al., 2005):

$$a_v = \frac{M_v}{M_v + C_{ozm}} \quad (2.1)$$

ahol a_v az adott oldat vízakaktivitása, M_v a víz moláris tömege (kg mol^{-1}), C_{ozm} az oldat ozmolalitása.

3 EREDMÉNYEK

3.1 SZERVES SAVAK

3.1.1 Felületi feszültség

A különböző szerves savak különböző mértékben csökkentik felületi feszültséget. Az 3.1 táblázatban mutatom be a felületi feszültség értékeket a tömegszázalék függvényében a vizsgált savakra

3.1.a táblázat: Felületi feszültség értékek (mN m^{-1}) a tömegszázalék függvényében a vizsgált dikarbonsavakra

<i>m/m %</i>	<i>Oxálsav</i>	<i>Malonsav</i>	<i>Borostyánkősav</i>	<i>Glutársav</i>	<i>Adipinsav</i>
0,1	–	71,4	70,6	70,2	70,9
0,5	71,3	71,3	70,5	69,4	68,6
1	71,3	71,2	70,3	68,6	67,6
5	71,3	69,8	–	65,5	–
10	–	68,0	–	63,4	–
30	–	64,9	–	59,1	–
40	–	64,3	–	57,7	–

3.1.b táblázat: Felületi feszültség értékek (mN m^{-1}) a tömegszázalék függvényében a többi vizsgált savra

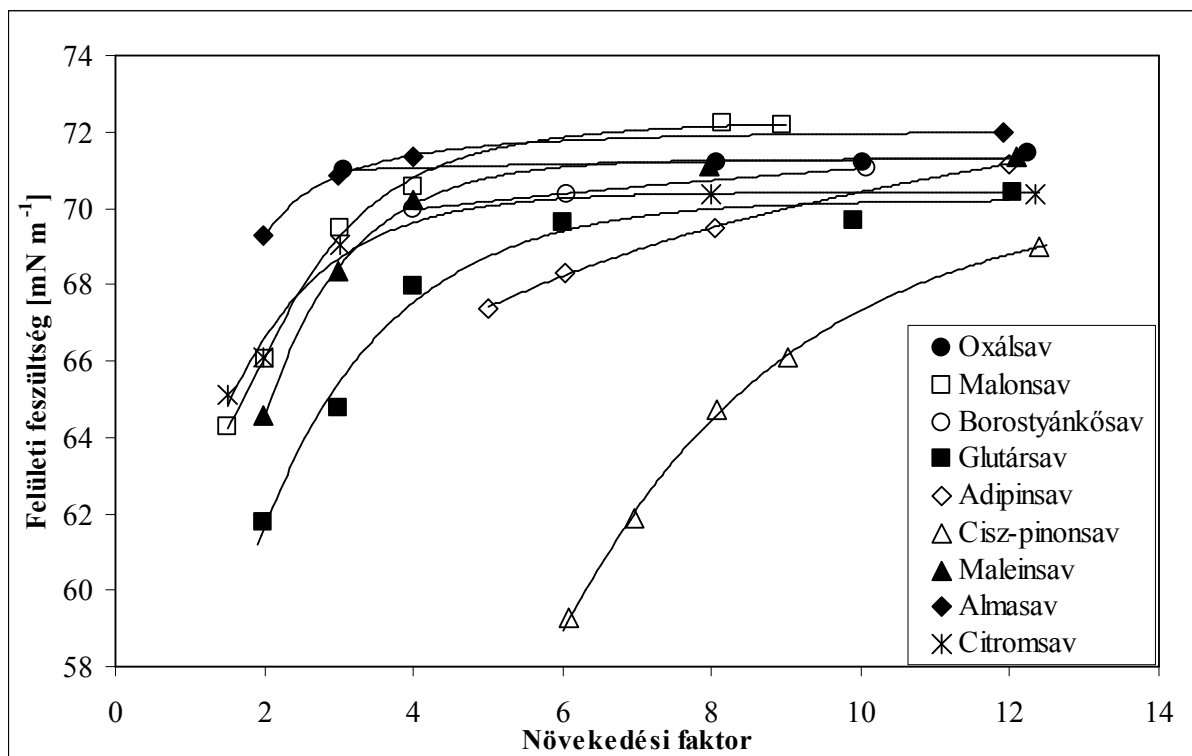
<i>m/m %</i>	<i>Maleinsav</i>	<i>Almasav</i>	<i>Citromsav</i>	<i>Cisz-pinonsav</i>
0,1	71,3	72,0	70,8	66,5
0,5	71,2	71,9	70,6	57,6
1	71,0	71,8	70,5	
5	68,9	71,0	69,2	
10	66,9	70,3	67,9	
30	62,4	68,4	65,1	
40	60,9	67,7	65,2	

Ahogy az a 3.1.a táblázatban látható, az oxálsavat, borostyánkősavat és adipinsavat – melyek páros számú szénatomot tartalmaznak így kisebb az oldhatóságuk – csak kisebb koncentrációtartományban tudtam vizsgálni. A vizsgálatok során kiderült, hogy kisebb koncentrációk esetében (1 m/m %) a felületi feszültség kis mértékben csökken a növekvő hidrofób lánccal (növekvő szénatomszámmal). Ez a hatás sokkal erősebb nagyobb koncentrációknál (30–40 m/m %) a páratlan szénatomszámú savak (malonsav és glutársav) esetében, ahol 10–20 %-os felületi feszültség csökkenés is megfigyelhető. Shulman et al. (1996) hasonló hatást figyeltek meg a dikarbonsavakra, csepptérfogat módszert alkalmazva. Cisz-pinonsav esetében Tuckermann és Cammenga (2004) hasonló értékeket mért, például

0,5 m/m %-os oldatnál ők $0,0577 \text{ N m}^{-1}$ értéket mértek, amely igen hasonló az általunk mért $0,0576 \text{ N m}^{-1}$ -es értékhez.

A kettős kötés (maleinsav) vagy a hidroxil csoport (almasav) jelenléte a C4-es dikarbonsavban megnöveli az oldhatóságot, így nagyobb felületi feszültség csökkenést okoz a nagyobb koncentrációk esetében a C4 α , ω – dikarbonsavhoz (borostyánkősav) viszonyítva, ahogy az a 3.1.b táblázatban látható. A funkciós csoport hatása a citromsav esetén is megfigyelhető. A citromsav egy trikarbonsav 6 szénatommal és egy hidroxil-csoporttal. A poláris funkciós csoportoknak köszönhetően a citromsav oldhatósága nagy, azonban a felületi feszültség csökkentő hatása kicsi, 8–9 % még nagy koncentrációk (30–40 m/m%) esetében is. A vizsgált szerves savak közül a legerősebb hatás a cisz-pinonsav esetében figyelhető meg, mely híg oldatban (nagy növekedési faktornál) is jelentős mértékben tudja csökkenteni a felületi feszültséget. 0,5 m/m %-os oldat esetében 20 % felületi feszültség csökkenés figyelhető meg.

A felületi feszültség csökkenést ábrázolhatjuk a növekedési faktor függvényében is, ez látható az 3.2. ábrán.



3.2. ábra Felületi feszültség értékek a növekedési faktor függvényében a vizsgált szerves savakra

Ahogy az az ábrán is megfigyelhető, a legtöbb szerves sav esetében a felületi feszültség a tiszta vízéhez hasonló, amennyiben a növekedési faktor 4 –nél nagyobb. Más szavakkal, ez

azt jelenti, hogy a felületi feszültség csökkentő hatás ezen vegyületek esetében csak a nagyon kicsi részecskék esetében ($d < 30$ nm) befolyásolják a kritikus túltelítettséget, mivel ezek a részecskék aktiválódnak 4-nél kisebb növekedési faktornál.

3.1.2 Vízáktivitás

A túltelíttség számításánál a másik ismeretlen paraméter a vízáktivitás. A vízáktivitás értékekre a szakirodalomban elég kevés adat található, azonban ozmometriás mérések segítségével adott összetételre a vízáktivitás könnyen számítható.

A vízáktivitás adatok a vizsgált szerves savakra a 3.2.a–b táblázatban láthatóak (kiegészítve az irodalmi adatokkal). Hasonlóan a felületi feszültséghez, a vízáktivitás adatok is vegyületenként változnak.

3.2.a táblázat: A vízaktivitás értékek dikarbonsavakra a koncentráció függvényében

w/w%	<i>Oxálsav</i>	<i>Malonsav</i>	<i>Borostyánkősav</i>	<i>Glutársav</i>	<i>Adipinsav</i>
0,01	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
0,1	0,9995	0,9997	0,9998	0,9998	0,9997
0,5	0,9984	0,9989	0,9991	0,9992	0,9993
1	0,9971	0,9979	0,9983	0,9985	0,9987
2	0,9944	0,9960	0,9968	0,9972	–
5	0,9865 0,982 ^a 0,99 ^{b,c}	0,9900 0,982 ^c 0,99 ^{b,d}	–	0,9931 0,99 ^c 0,997 ^{b,d}	–
10	–	0,9798 0,96 ^c 0,975 ^d 0,98 ^{b,e}	–	0,9867 0,99 ^{a,b,f} 0,995 ^d	–
20	–	0,9581 0,925 ^c 0,95 ^d 0,96 ^{a,b,e}	–	0,9751 0,96 ^c 0,97 ^f 0,98 ^a 0,982 ^d	–

^a Clegg és Seinfeld (2005, Thermodynamic model calculation)

^b Peng et al. (2001, Electrodynamic Balance)

^c Koehler et al. (2006, HTDMA)

^d Wise et al. (2003, gőznyomásmérésekből meghatározott vízaktivitás értékek)

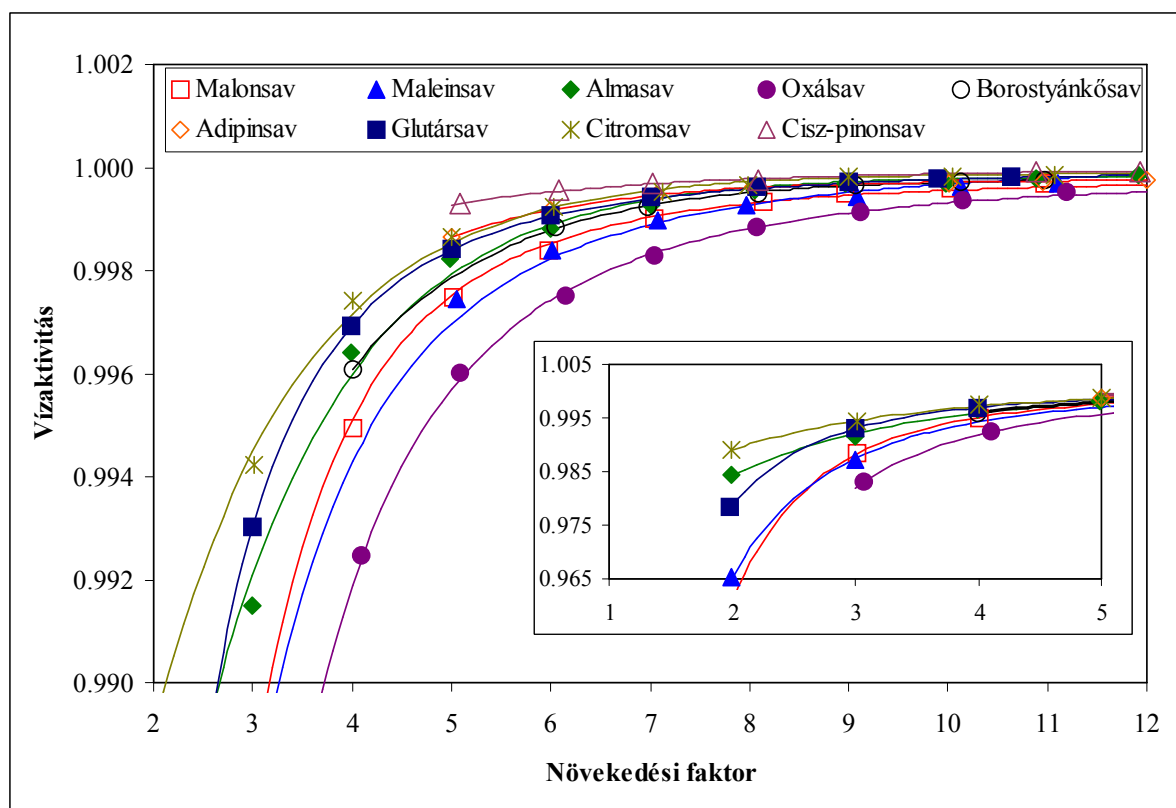
^e Hansen és Beyer (2004, fagyáspont csökkenés alapján)

^f Gaman et al. (2004, korábbi mérésekre illesztett van Laar egyenlet alapján)

3.2.b táblázat Vízáktivitás értékek a többi vizsgált savra a koncentráció függvényében

<i>m/m%</i>	<i>Maleinsav</i>	<i>Almasav</i>	<i>Citromsav</i>	<i>Cisz-pinonsav</i>
0,1	0,9997	0,9998	0,9999	0,9998
0,5	0,9988	0,9992	0,9994	0,9993
1	0,9976	0,9985	0,9988	–
2	0,9954	0,9971	0,9977	–
5	0,9888	0,9927	0,9947	–
10	0,9790	–	0,9912	–
20	0,9634	–	0,9893	–

Egy adott tömegszázaléknál a különbséget két paraméter okozza: a molekulatömeg (M) és a disszociációs állandó (pK). Azok a vegyületek, amelyek kis molekulatömeggel, kis pK – val (erős sav) rendelkeznek, több iont képeznek egy adott tömegben, így ez a vízáktivitás nagyobb mértékű csökkenését eredményezi. Amennyiben a vízáaktivitást a növekedési faktor függvényében fejezzük ki (3.3. ábra) a vegyületek sűrűségének is szerepe van. Nagyobb sűrűséggel rendelkező vegyületek egy adott térfogatban nagyobb tömeget jelentenek, ami kisebb vízáaktivitást eredményeznek (amennyiben megegyező molekulatömeget és disszociációs állandót tételezünk fel.)



3.3. ábra Vízáktivitás a növekedési faktor függvényében a vizsgált szerves savakra

Így például az oxálsav ($M=90.04$ g/mol, $pK_1=1.23$, $pK_2= 4.19$, $\rho= 1900$ kg/m³) nagyobb mértékben csökkenti a vízáktivítást, mint a glutársav ($M=132.12$ g/mol, $pK_1=4.34$, $pK_2= 5.41$, $\rho= 1400$ kg/m³) egy adott növekedési faktornál. Az oldhatóság hasonlóan a felületi feszültséghez itt is szerepet játszik. A nagyobb oldhatóságú anyagok (pl. malonsav, maleinsav és glutársav) jelentős mértékben csökkentik a vízáktivítást kis növekedési faktornál ($NF=2$), míg a kisebb oldhatóságú anyagok (pl. borostyánkősav és adipinsav) már telítettek $NF=4$ -nél, így ez alatti tartományban állandó vízáktivítással rendelkeznek és csak nagyobb növekedési faktornál kezdenek hígulni. Így ezen vegyületek a cseppképződés korai szakaszában csak kis hatással vannak a vízáktivításra.

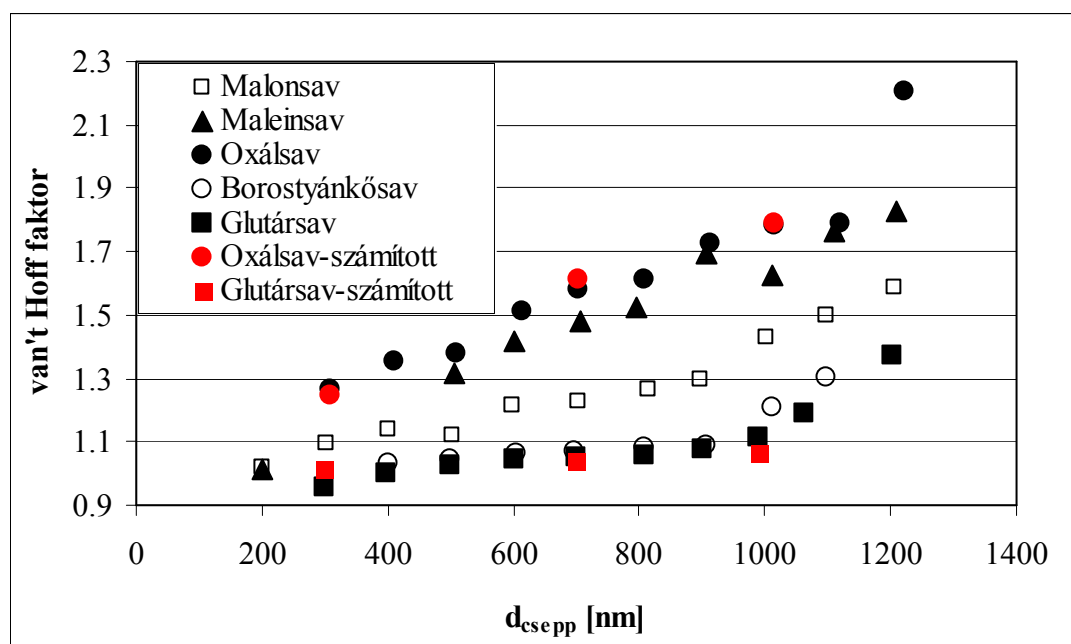
Malonsav, oxálsav és glutársav vízáktivítására számos eredmény található a szakirodalomban. Ezeket HTDMA (higroszcipicity tandem differential mobility analyzer, Koehler et al., 2006), EDB (electrodynamic balance, Peng et al, 2001), gőznyomás (Wise et al., 2003) és fagyáspont csökkenés mérésekkel (Hansen és Beyer, 2004), illetve termodinamikussal számításokkal (Clegg és Seinfeld, 2005) vagy korábbi mérési eredményekre illesztett van Laar egyenlettel (Gaman et al., 2004) határoztak meg. Az oxálsavra meghatározott vízáktivítás értékek a Clegg és Seinfeld (2005), Peng et al. (2001) és Köhler et al. (2006) által lefedett tartományba esnek, ahogy ez a 3.2. táblázatban látható. Malonsavra az értékek egybeesnek Peng et al. (2001), Wise et al. (2003), Hansen és Beyer (2004) és Clegg és Seinfeld (2005) eredményeivel, azonban Koehler et al. (2006) valamivel kevesebb értékeket mért. Glutársavra a mért adatok a Peng et al (2001), Wise et al. (2003), Gaman et al. (2004), Clegg és Seinfeld (2005) és Koehler et al (2006) által publikált eredmények tartományába esnek.

Ahogy az a 2.2. egyenletben látható az egyszerűsített Köhler – egyenletnek az egyik bemenő paramétere az oldat van't Hoff faktora. Ez okozza a Raoult hatás és a telítettség számításánál a legnagyobb bizonytalanságot. A van't Hoff faktor maximális értéke a dikarbonsavak esetében 3, mivel egy molekulából 2 proton és egy sav anion keletkezhet. Azonban ez a maximális érték csak végtelen híg oldatban érhető el, ahol a disszociáció teljes mértékben lejátszódik. A nagyobb koncentrációjú oldatokban a van't Hoff faktor kisebb és nagyban függ a disszociációs állandótól és a sav ozmotikus koefficiensétől. Mivel az ozmóméter figyelembe veszi mind az oldott anyag disszociációját, mind pedig az oldat nem ideális viselkedését, a mért ozmolalitás értékeket felhasználhatjuk van't Hoff faktor számítására is:

$$C_{osm} = i * m \quad (3.1)$$

Ahol C_{osm} az osmolalitás, i a van't Hoff faktor, és m a molalitás.

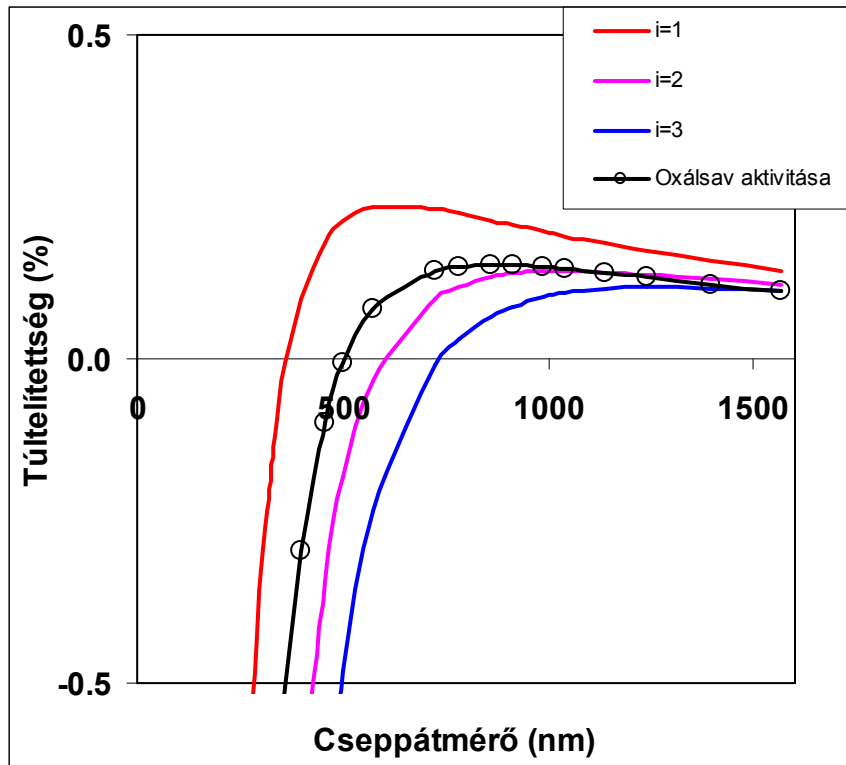
A számításokat elvégeztem néhány savra egy növekvő cseppben, ezek az eredmények láthatóak a 3.4. ábrán. Látható, hogy a van't Hoff faktor a csökkenő koncentrációval növekszik, ami a növekvő fokú disszociációval magyarázható. Továbbá, az oxálsavból keletkezik a legtöbb ion egy adott koncentrációnál, mivel a vizsgált savak közül ez a legerősebb. A 3.4. ábrán a disszociációs állandóból számított van't Hoff faktor is látható oxálsavra és glutársavra. Jó egyezés található ezen értékek és az osmolalitás adatokból számított van't Hoff faktor értékek között, amely azt jelzi, hogy az oldatokat ilyen koncentrációnál ideális oldatokként kezelhetjük. Ezek az eredmények kissé különböznek Sun és Ariya (2006) által vízáktivitásból számított értékektől: ők úgy találták, hogy malonsav esetében növekvő koncentrációval a van't Hoff faktor is növekszik, valamint nagyobb i értéket számítottak borostyánkősavra, mint oxálsavra a 0,1 – 1 mol/kg koncentrációban.



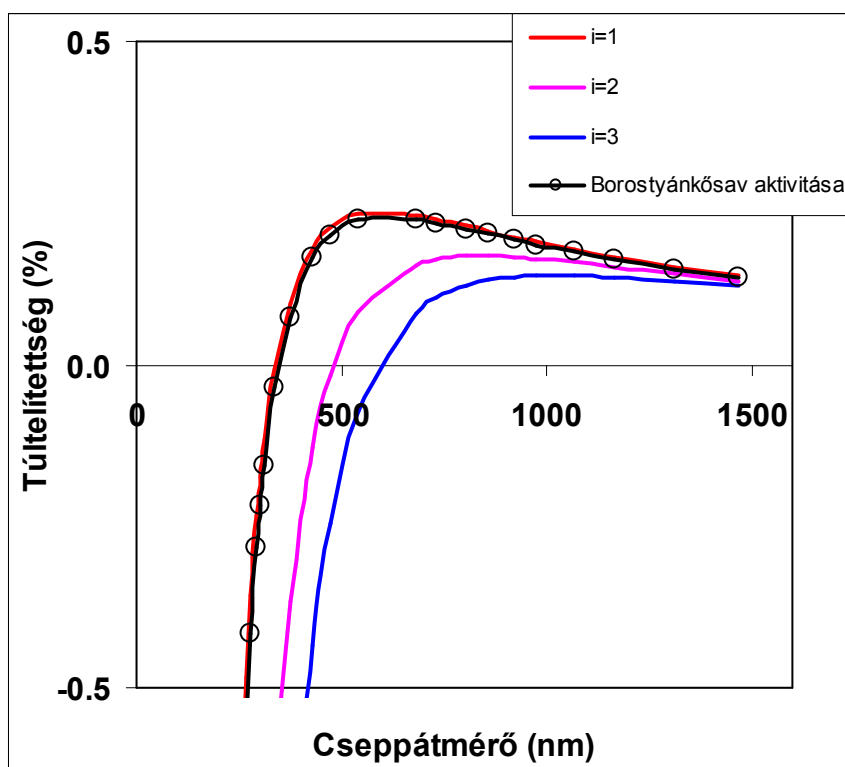
3.4. ábra Van't Hoff faktor értékek egy 100 nm átmérőjű száraz magon képződött csepp esetében. A piros pontok a disszociációs állandóból számított értékeket mutatják.

Az ábrán az is látható, hogy a növekvő cseppben valamint a kritikus cseppméret esetében is ($d_{csepp}=550-870$ nm) a van't Hoff faktor lényegesen kisebb, mint 3. A 3.5.a – b ábrán Köhler görbék összehasonlítása oxálsavra és borostyánkősavra látható, melyeket egyrészt az eredeti Köhler egyenlettel a mért felületi feszültség és a számított vízáktivitás

értékeket felhasználva, másrészt az egyszerűsített Köhler egyenlettel különböző van't Hoff faktorokkal ($i=1, 2$ illetve 3) számítottam.



3.5.a. ábra A Köhler görbék oxálsavra az eredeti Köhler egyenletet használva a mért adatokkal („oxálsav aktivitása”) és az egyszerűsített egyenlettel különböző van't Hoff faktorok használatával („ $i = 1, 2$ és 3 ”)

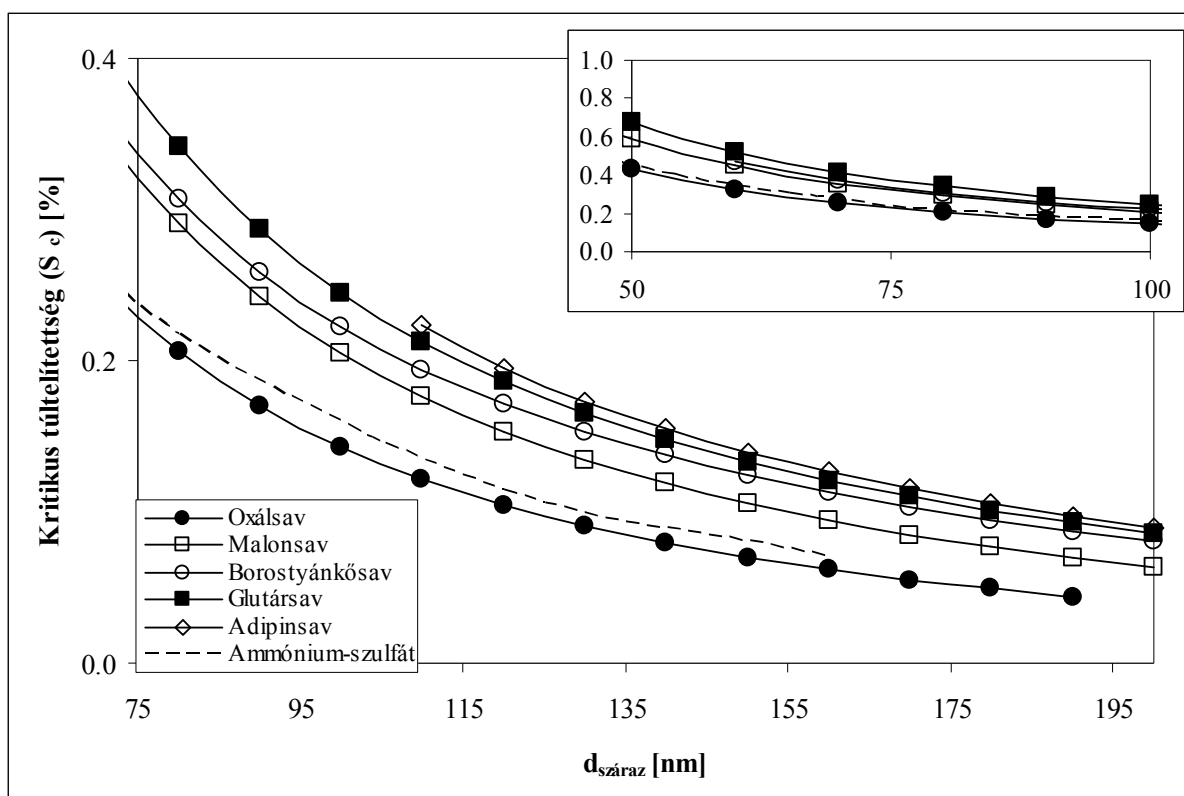


3.5.b. ábra Köhler görbék borostyánkősavra az eredeti Köhler egyenletet használva a mért adatokkal („oxálsav aktivitása”) és az egyszerűsített egyenlettel különböző van't Hoff faktorok használatával („ $i = 1, 2$ és 3 ”)

Megállapítható, hogy oxálsav esetében a kritikus tútelítettség megközelítőleg egybe esik azzal a görbével, amelynél 1 és 2 közötti ($i=1,75$) van't Hoff faktort feltételezünk. Borostyánkősavra egyes van't Hoff faktor használata ad jó közelítést a kritikus tútelítettségre. Ha teljes disszociációt feltételezünk ($i=3$), egy 100 nm átmérőjű száraz magra vonatkozóan az oxálsav és borostyánkősav esetében 2–3-szoros túlbecslést eredményez a Raoult hatásban, amely a kritikus tútelítettségénél 24 % és 39 % alulbecslést jelent.

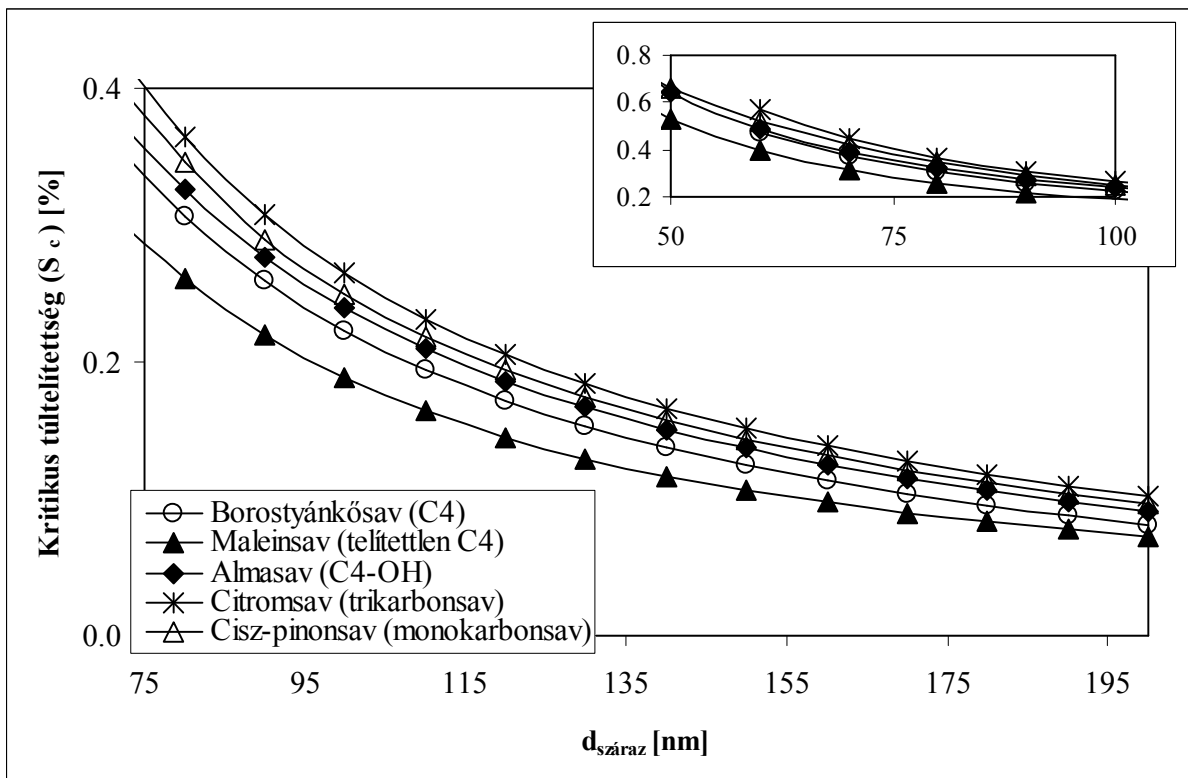
3.1.3 Kritikus tútelítettség

Amennyiben ismerjük a felületi feszültséget és a vízaktivitást a koncentráció (vagy a növekedési faktor) függvényében, kiszámíthatjuk egy adott méretű száraz maghoz tartozó Köhler görbét. A Köhler görbe maximuma adja meg az adott száraz átmérőhöz tartozó kritikus tútelítettséget. Az 3.6.a. ábrán látható a kritikus tútelítettség a különböző száraz átmérők függvényében az α , ω – dikarbonsavakra.



3.6.a. ábra Kritikus túltelítettség a száraz mag átmérőjének függvényében az α , ω – dikarbonsavakra

Az ábrán megfigyelhető hogy a kritikus túltelítettség a növekvő szénatomszámmal együtt növekszik. Az oxálsav – amely a legerősebb vizsgált sav – aktiválódik a legkönnyebben, függetlenül a száraz mag átmérőjétől. Az is megfigyelhető az ábrán, hogy az oxálsavra vonatkozó értékek csak kis mértékben térnek el az ammónium–szulfátra vonatkozó kritikus túltelítettség értékektől. Az is látható, hogy a növekvő száraz maggal a kritikus túltelítettség csökken, így a kisebb részecskék nehezebben, míg a nagyobbak könnyebben aktiválódnak. Ezeket az eredményeket a többi vizsgált sav esetében a 3.6.b ábrán mutatom be.



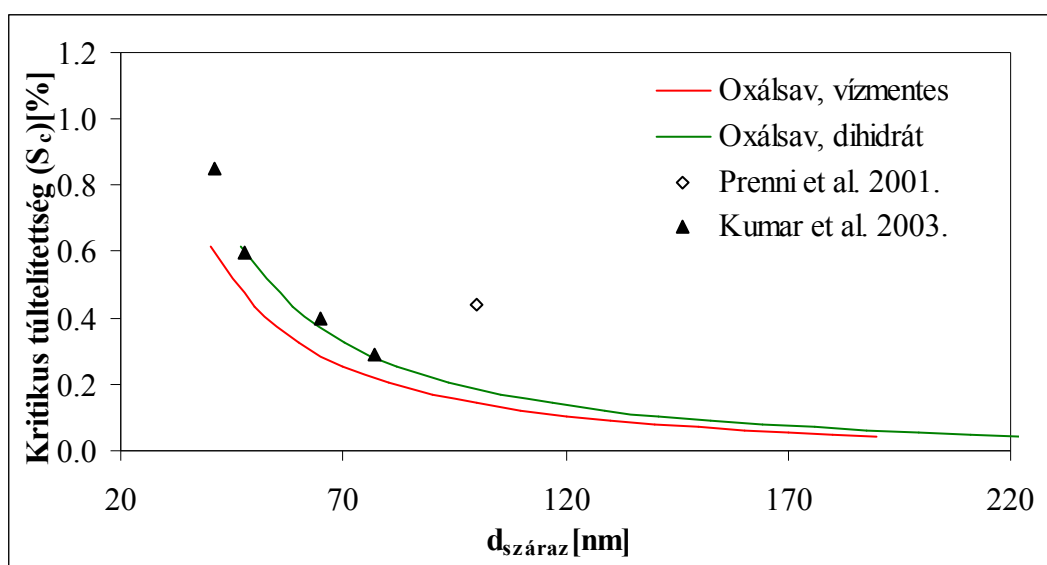
3.6.b. ábra Kritikus túltelítettség a száraz mag átmérőjének függvényében a többi vizsgált savra

Látható, hogy a telítetlen dikarbonsav (maleinsav) aktiválódik a legkönnyebben ezek közül a savak közül, mivel viszonylag erős hatása van a vízaktivitásra (3.3. ábra) és a felületi feszültségre (3.4. ábra). A többi sav kritikus túltelítettsége a borostyánkősavéhoz hasonló. Fontos megjegyezni, hogy annak ellenére, hogy a cisz-pinonsav nagymértékben csökkenti a felületi feszültséget, nehezen aktiválódik. Ezt a kis oldhatósággal és a gyenge disszociációval magyarázhatjuk, amely hozzájárul ahhoz, hogy a vízaktivitást csak kis mértékben tudja csökkenteni (3.3. ábra). Mind az oxálsav, mind a cisz-pinonsav jó példa arra, hogy a Raoult- és Kelvin-hatást együttesen kell tanulmányozni. Ha csak a felületi feszültségre gyakorolt hatás alapján állapítják meg a felhőkondenzációs mag képző hatást, az felül- illetve alulbecslést eredményezhet a kritikus túltelítettségre nézve, ahogy ez a Facchini et al. (2001) és Rood és Williams (2001) közötti tudományos vitából is kitűnik. A számított kritikus túltelítettségekre illesztett görbék egyenletei a 3.3 táblázatban láthatók.

3.3 táblázat A számított kritikus túltelítettségre illesztett görbék egyenletei

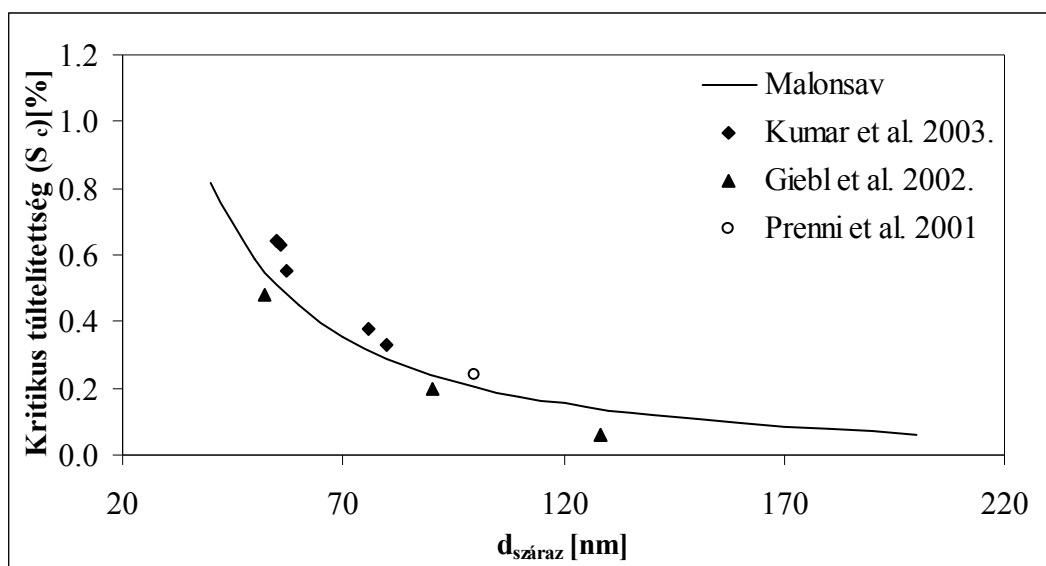
	Illesztett egyenlet	r
malonsav	$y=1/(-0,1032+0,022x+0,0003x^2)$	0,9999
maleinsav	$y=1/(-0,5382+0,0404x+0,0002x^2)$	0,9999
almasav	$y=1/(-0,6365+0,0391x+0,00009x^2)$	0,9999
oxálsav	$y=1/(-0,0741+0,0233x+0,0005x^2)$	0,9999
borostyánkősav	$y=1/(-0,598+0,0372x+0,0001x^2)$	0,9999
adipinsav	$y=1/(-0,4101+0,0278x+0,0002x^2)$	0,9999
glutársav	$y=1/(-0,2399+0,0255x+0,0002x^2)$	0,9999
citromsav	$y=1/(-0,8356+0,039x+0,00007x^2)$	0,9999
cisz-pinonsav	$y=1/(-0,0868+0,0249x+0,0001x^2)$	0,9998

A felületi feszültségből és vízáktivitásból számított kritikus túltelítettséget összehasonlíthatjuk a felhőkondenzációs mag számláló (CCNC) mérésekkel. Ezekre vonatkozó eredmények a dikarbonsavakra és a cisz-pinonsavra a 3.7. – 3.12. ábrákon látható. Az oxálsavra 2 görbét számítottam, egyiket a sav anhidrát formájára, másikat pedig a két kristályvizet tartalmazó oxálsavra. Kumar et al. (2003) infravörös spektroszkópai mérésekre alapozva megállapította, hogy 15%-nál nagyobb relatív páratartalom esetén az oxálsav 2 kristályvizes formában fordul elő.



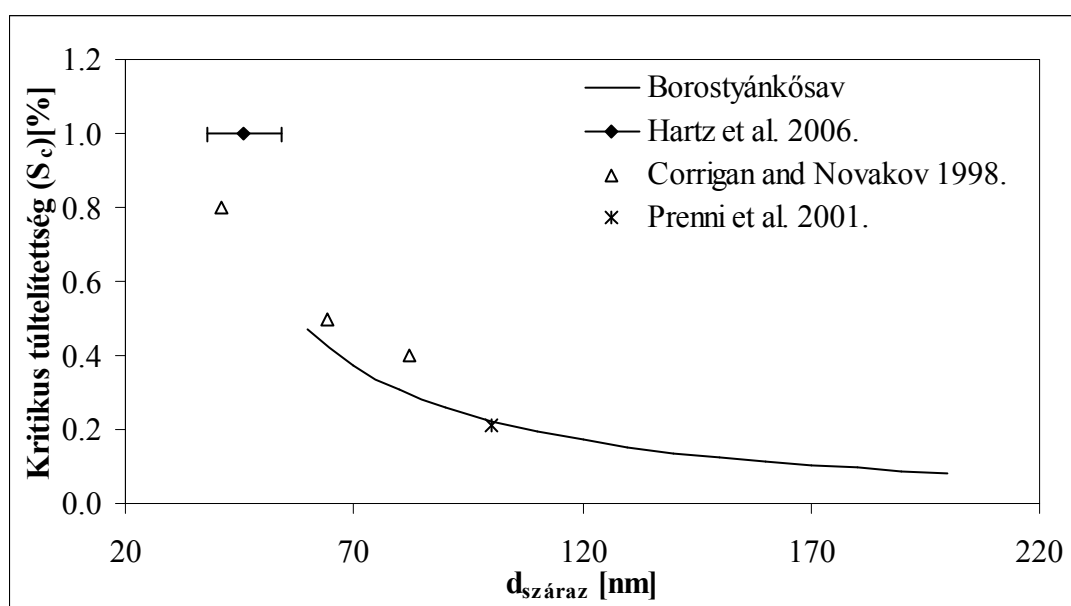
3.7. ábra Eredményeim összehasonlítása CCNC mérésekkel oxálsav esetében

Nagyon jó egyezés mutatkozik az általunk végzett dihidrát formára vonatkozó modellszámítások és Kumar et al. (2003) CCNC mérése között. Ezzel szemben a Prenni et al. (2001) által mért értékkel már nem ilyen jó az egyezés.



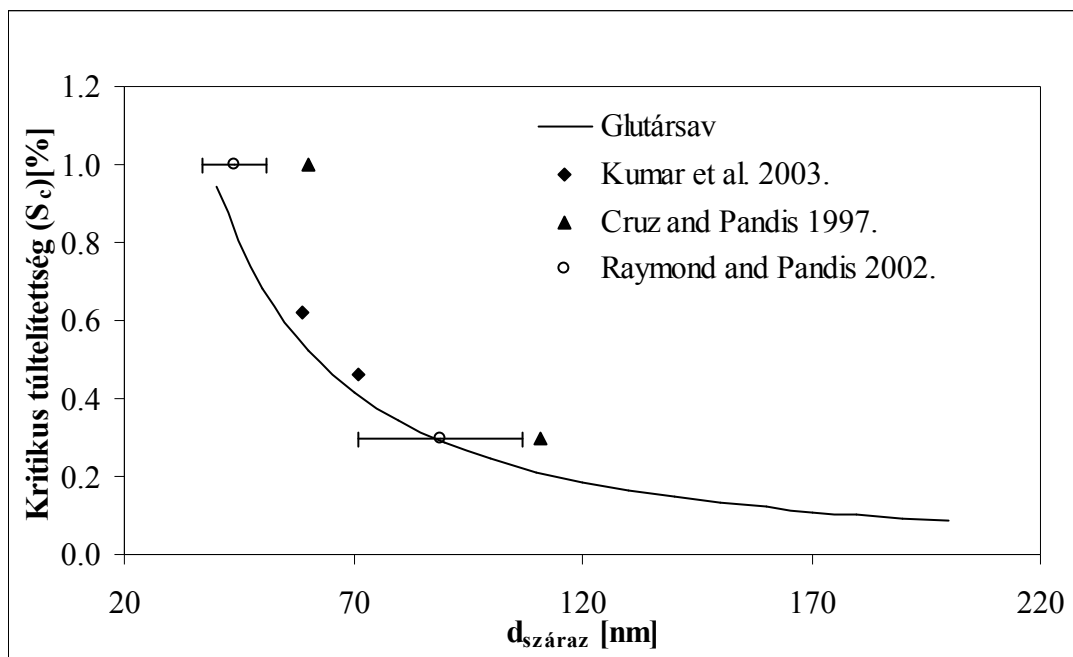
3.8. ábra Eredményeim összehasonlítása CCNC mérésekkel malonsav esetében

Malonsav esetében Prenni et al. (2001), Giebl et al. (2002) és Kumar et al. (2003) eredményeivel jó egyezést találtam. Habár Kumar et al. (2003) valamivel magasabb, Prenni et al. (2001) valamivel alacsonyabb értékeket mért egy adott kritikus túltelítettséghez tartozó száraz átmérőre mint az általam számított eredmények, az eltérés még a kísérleti eredmények konfidencia intervallumán belül van.



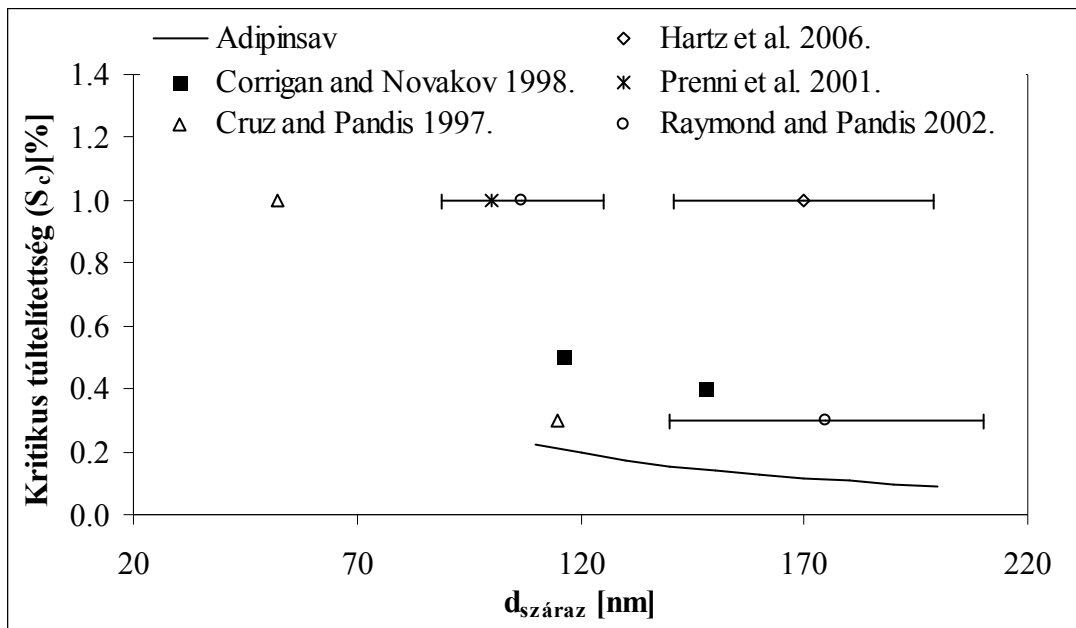
3.9. ábra Eredményeim összehasonlítása CCNC mérésekkel borostyánkősav esetében

Borostyánkősav esetén kissé kevesebb értékeket számítottam, mint a Corrigan és Novakov (1998) és a Hartz et al. (2006) által mért értékek, azonban, feltételezve, hogy a konfidencia intervallum minden esetben hasonló, a mérések és a számítás nem különbözik jelentősen egymástól. Prenni et al. (2001) kísérleti eredményével jó egyezést találtam. Fontos megjegyezni, hogy a korlátozott oldhatóság miatt az általunk számított értékeket csak 60 nm-nél nagyobb száraz átmérőjű részecskékre tudtam számítani. Így Hartz et al. (2006) 48 ± 8 nm átmérőjű részecskére vonatkozó eredményével az összehasonlítás némileg önkényes.

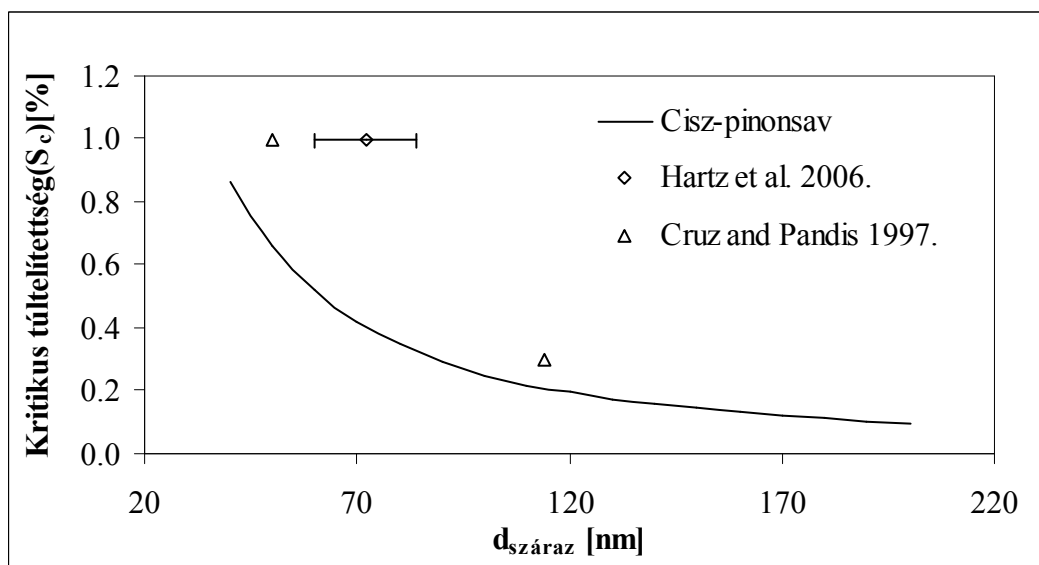


3.10. ábra Eredményeim összehasonlítása CCNC mérésekkel glutársav esetében

A 3.10. ábrán látható, hogy az általam számított görbe jó egyezést mutat Raymond és Pandis (2002) és Kumar et al. (2003) CCNC méréseivel, de szignifikánsan alacsonyabb, mint Cruz és Pandis (1998) értékei.



3.11. ábra Eredményeim összehasonlítása CCNC mérésekkel adipinsav esetében



3.12. ábra Eredményeim összehasonlítása CCNC mérésekkel cisz-pinonsav esetében

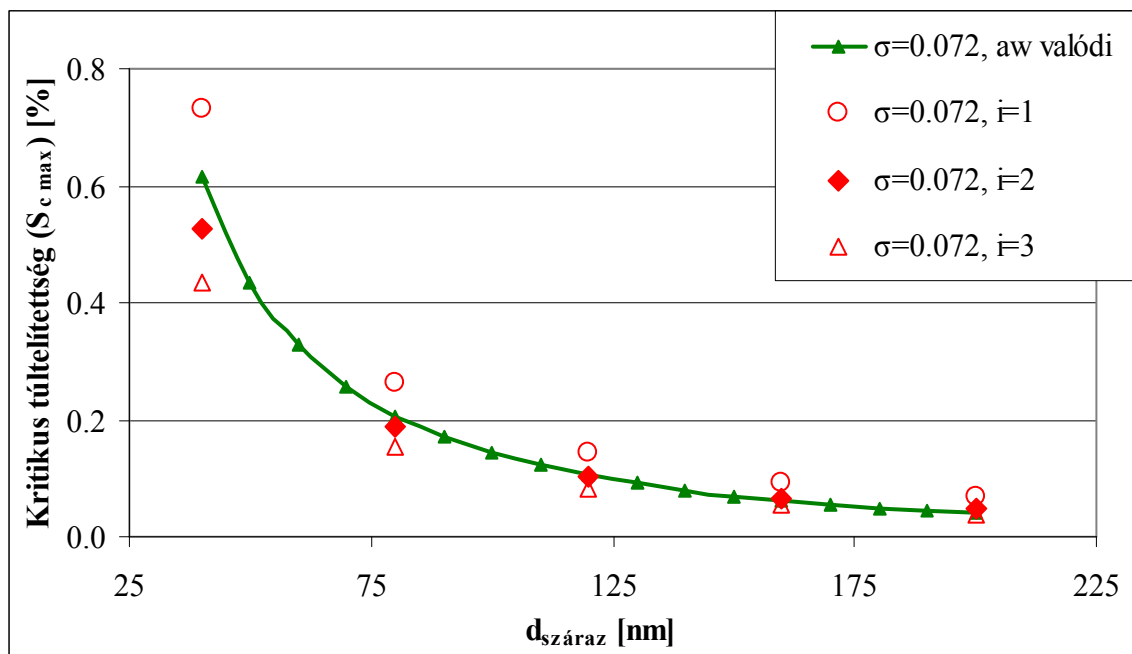
A 3.11. és 3.12. ábrákon látható, hogy az adipinsavra és cisz-pinonsavra a CCNC mérések és az általam számított görbe nem mutat jó egyezést. A vizsgált savak közül ezeknek volt a legkisebb oldhatóságuk. Ahogy Bilde és Svenningsson publikálta (2004), a kis oldhatóságú anyagok aktivációs görbéjének két lokális maximuma van: az első a magasabb (a CCNC-vel ezt az értéket mérik), míg a második (alacsonyabb) tartozik az eredeti Köhler elmélethez. Mivel a számításokhoz az eredeti Köhler egyenletet (2.1. egyenlet.) használtam, a különbség az általam számított és CCNC mérésekből származó adatok között érthetővé válik. Fontos azt

is megjegyezni, hogy a CCNC méréseknek ezekre a komponensekre nagy a bizonytalansága, például 1 % túltelítettséghez tartozó száraz átmérő 52 nm-től (Cruz és Pandis, 1997) 170±29 nm-ig változhat (Hartz et al., 2006). Így a különbség az általam számított és a mért CCNC értékek között nem nagyobb, mint a különböző csoportok által mért CCNC értékek közötti eltérés.

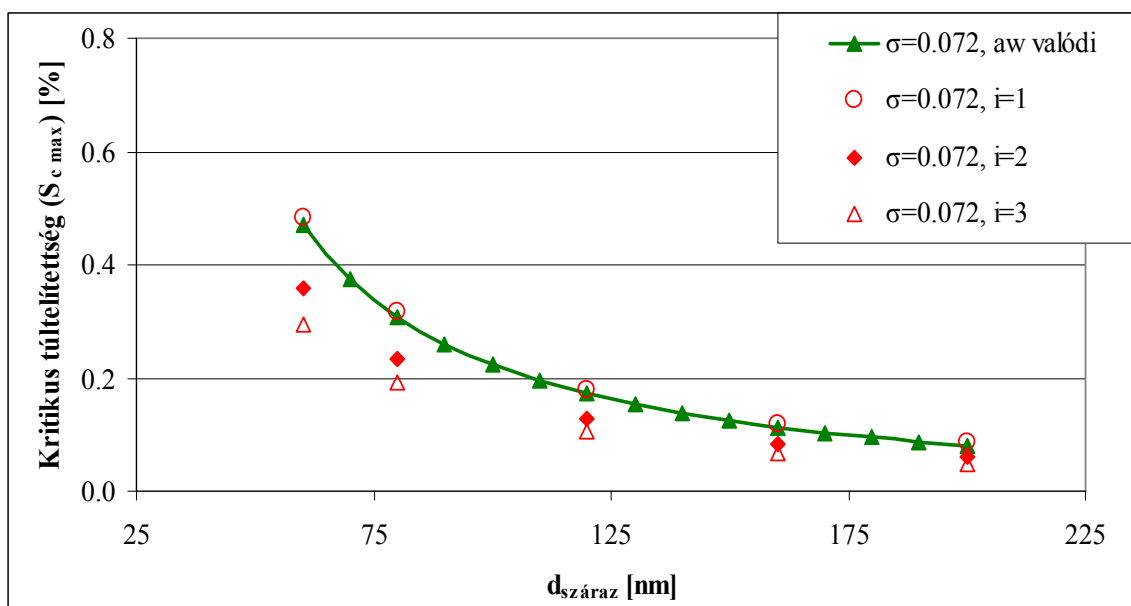
Végül összehasonlítottam a kritikus túltelítettséget – melynek számításánál a valódi felületi feszültség és vízakaktivitás értékeket használtam – becsült túltelítettség értékekkel, melyeknél néhány egyszerűsítést vezettem be:

1. A szerves vegyületek oldataira jellemző felületi feszültség helyett a víz felületi feszültségét ($0,072 \text{ N m}^{-1}$) használtam.
2. A vízakaktivitás értékek használata helyett a Raoult hatást az egyszerűsített Köhler egyenlettel (2.2. egyenlet) számítottam, $i=1, 2$ és 3 -at használva.

Ezek a görbék láthatóak a 3.13. és 3.14. ábrákon oxálsavra, illetve borostyánkősavra.



3.13. ábra Számított kritikus túltelítettség oxálsav esetében a száraz átmérő függvényében valódi vízakaktivitás értékeket, valamint 1, 2 és 3-as van't Hoff faktort feltételezve



3.14. ábra Számított kritikus túltelítettség borostyánkősav esetében a száraz átmérő függvényében valódi vízaktivitás értékeket, valamint 1, 2 és 3–as van't Hoff faktort feltételezve

Mivel mindkét sav esetében a felületi feszültség csökkentő hatás elhanyagolható volt, a Köhler görbe számításánál a víz felületi feszültségét használtam a valódi vízaktivitás adatok mellett. Az oxálsav esetében a becslések közül az mutatta a legnagyobb hasonlóságot, ahol 2–t használtam van't Hoff faktornak, különösen a nagyobb száraz átmérők esetén. A kisebb száraz magoknál ($d_{\text{száraz}} < 100 \text{ nm}$) az egyszerűsítés alulbecslést eredményezett a kritikus túltelítettségben, mivel az oldat koncentrációja a kritikus pont környékén nagyobb a kisebb száraz mag esetében, így az oxálsav kevésbé disszociál, a van't Hoff faktor is kisebb, mint 2. A borostyánkősav esetében a helyzet némileg más, az $i=1$ egyszerűsítés adja a legjobb becslést a vizsgált szárazátmérő tartományban ($60 \text{ nm} < d_{\text{száraz}} < 200 \text{ nm}$). Ezt a borostyánkősav gyengébb disszociációjával magyarázhatjuk.

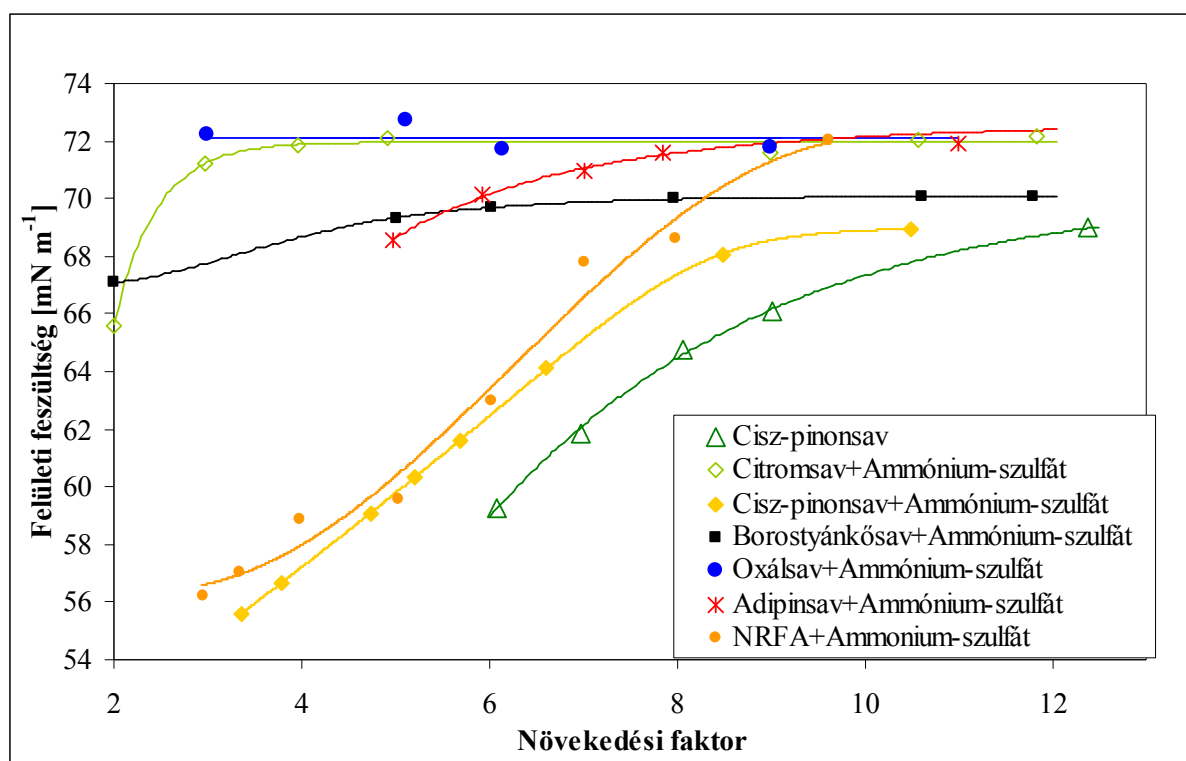
3.2 SZERVES SAVAK KEVERÉKEI SZERVETLEN SÓKKAL

3.2.1 Felületi feszültség

Amennyiben a szerves vegyületeket szervesetlen sókkal keverjük, két egymással ellentétes hatást figyelhetünk meg. Egyrészt a szervesetlen sók jelenléte az oldatban növeli a szerves vegyületek felületi feszültség csökkentő hatását azzal, hogy a szerves vegyületeket az oldat–levegő határfelületre kényszerítik. Ezt a jelenséget figyelték meg, mikor cisz–

pinonsavat, fulvósavat vagy humuszsavat oldottak 2 mólos ammónium–szulfátba (Shulman et. al., 1996; Kiss et al., 2005). Másrészt, ha egy felhőkondenzációs magban a szerves vegyületek egy részét szervesen sóval helyettesítjük, a felületaktív anyagok mennyisége egy adott növekedési faktor esetén kisebb lesz, mint tiszta szerves részecskében. Ezt a hatást vizsgáltam szerves anyagok és ammónium–szulfát 1:1 tömegarányú keverékekben.

Mint ahogy az később látható, a felhőkondenzációs magok a száraz mérettől és kémiai összetételtől függően a 4–9 növekedési faktor tartományban aktiválódnak. Négy keverék esetében (oxálsav, borostyánkősav, adipinsav, citromsav) a felületi feszültség csökkentő hatás elhanyagolható volt ebben a tartományban (3.15. ábra).



3.15. ábra A vizsgált keverékek felületi feszültsége a növekedési faktor függvényében

Ez a poláros funkciós csoportoknak (oxálsav, borostyánkősav és citromsav) és a kis oldhatóságnak (adipinsav) köszönhető. Ezekben az esetekben a víz felületi feszültségét ($0,072 \text{ N m}^{-1}$) használtam a Köhler–görbék számítása során. Ahogy az a 3.15. ábrán látható a cisz–pinonsav – ammónium szulfát és NRFA – ammónium–szulfát keverékek esetében van jelentősebb felületi feszültség csökkenés, amely a szerves savak felületaktív hatásának köszönhető (Shulman et al., 1996; Kiss et al., 2005; Varga et al., 2007). Az ábrán összehasonlítás céljából feltüntettem a tiszta cisz–pinonsav felületi feszültségét is. Ahogy az ábrán látható, egy adott növekedési faktor esetén a felületi feszültség a tisztán szerves savat

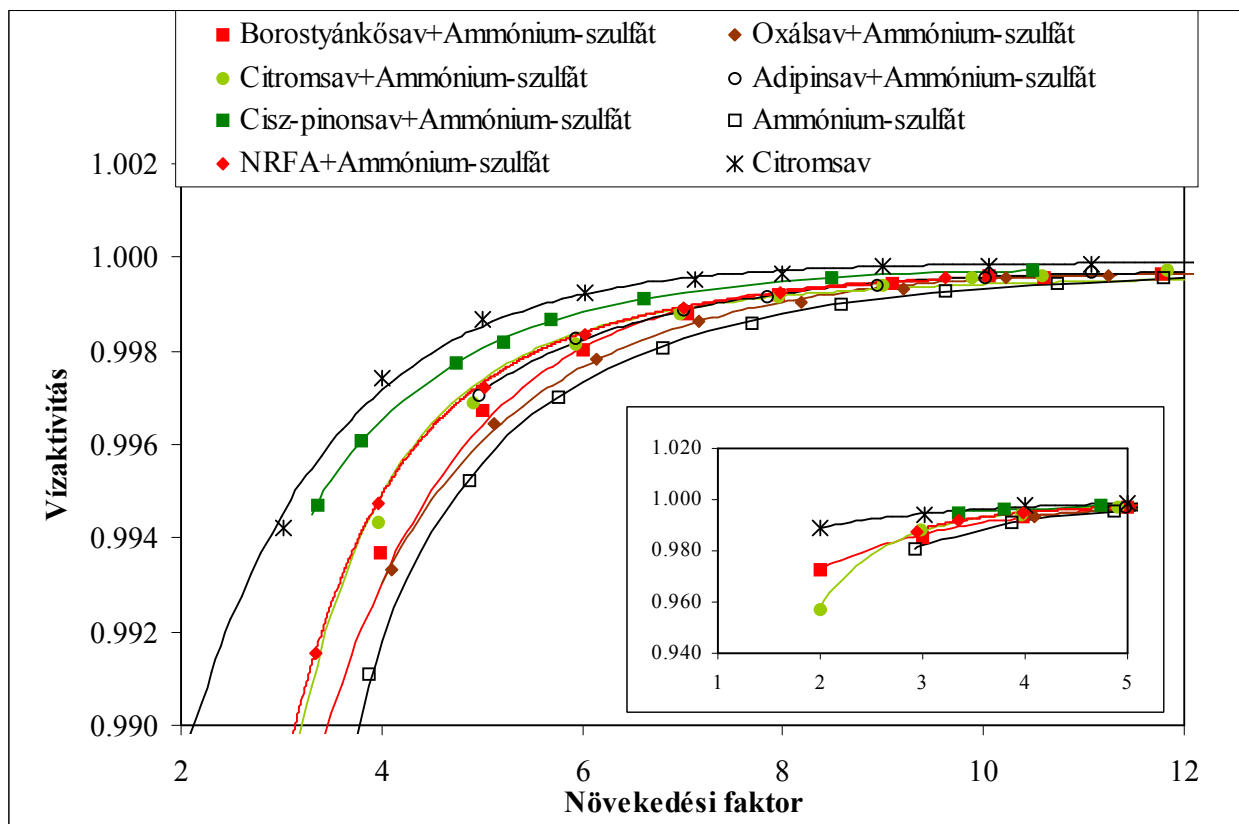
tartalmazó csepp esetében kisebb, mint a keverékeknél. Ezt a különbséget az okozza, hogy az utóbbi esetben kisebb a felületaktív anyag koncentrációja, mivel egy részét szerves sóval helyettesítettük.

Vizsgálataim kiegészíthetők Henning és társai (2005) által publikált eredményekkel. Ők olyan oldatok felületi feszültségét vizsgálták, amelyek borostyánkősavat és adipinsavat tartalmaztak különböző koncentrációban állandó NaCl (2%) koncentráció mellett. A felületi feszültséget a szerves komponensek határozták meg, míg a 2% NaCl-nak nem volt jelentősebb hatása.

Az ábrán bemutatott eredményekből az a következtetés vonható le, hogy az oldatok felületi feszültsége az 1:1 arányú keverékek esetében hozzávetőlegesen azonos (a nem felületaktív anyagoknál) vagy nagyobb (felületaktív anyagok esetén), mint a tiszta szerves komponenseknél.

3.2.2 Vízáktivitás

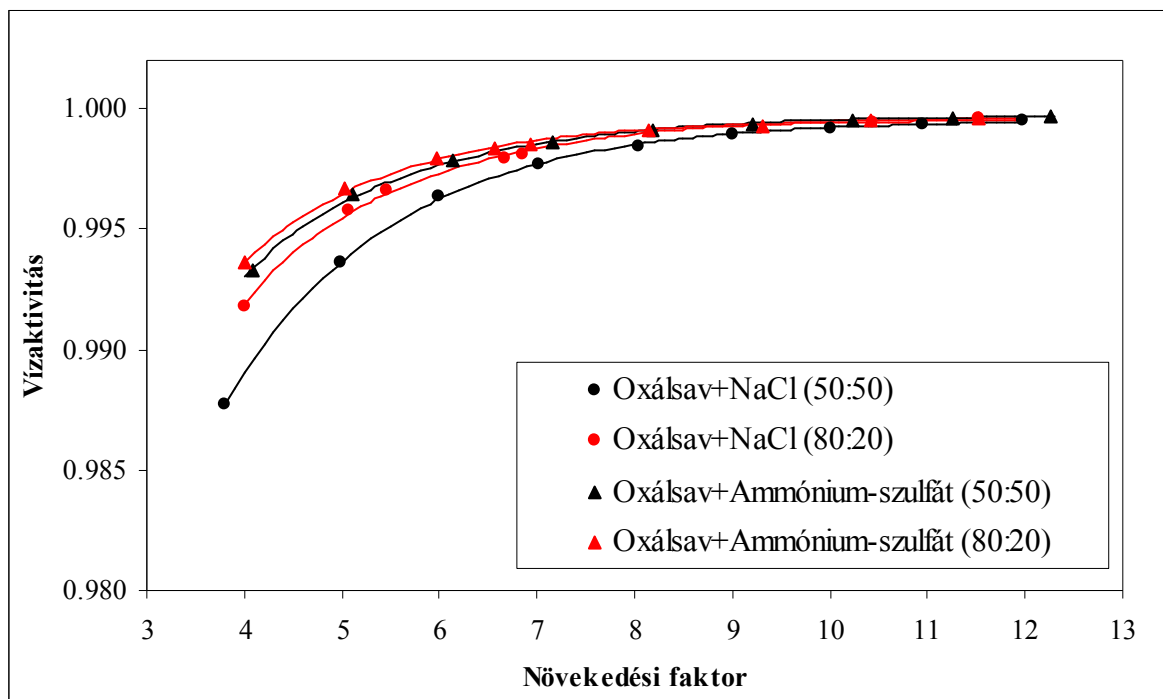
A számított vízáktivítási adatok a vizsgált keverékekre a 3.16. ábrán láthatóak. Összehasonlítás céljából feltüntettem a tiszta citromsav és ammónium-szulfát adatait is.



3.16. ábra A vízáktivitás adatok a vizsgált keverékekre a növekedési faktor függvényében

Mint arról már szó volt, a vízaktivitást három paraméter határozza meg: a molekulatömeg, a sűrűség és a disszociációs állandó. Az ammónium–szulfát erősebb elektrolit, mint a vizsgált szerves savak, ezáltal minden növekedési faktornál ennek van a legalacsonyabb vízaktivitása. Az egyetlen kivétel az oxálsav, aminek nagyobb a sűrűsége ($\rho_{\text{OxAc}}=1900 \text{ kg m}^{-3}$) és kisebb a molekulatömege ($MW_{\text{OxAc}}=90,04 \text{ g mol}^{-1}$) mint az ammónium–szulfaté ($\rho_{\text{AS}}=1769 \text{ kg m}^{-3}$, $MW_{\text{AS}}=132,1 \text{ g mol}^{-1}$) és viszonylag erős elektrolit ($pK_1=1,23$, $pK_2=4,19$). Így az oxálsav nagyon hasonlóan aktiválódik mint az ammónium–szulfát (Varga et al., 2007). (Sem az oxálsav, sem az ammónium–szulfát nem felületaktív, így az aktiválódásukat többnyire a Raoult–hatás határozza meg). Ezt tükrözi a 3.16. ábra is, ahol látható, hogy az oxálsav – ammónium–szulfát keveréknek hasonló a vízaktivitása, mint a tiszta ammónium–szulfaté. Az ábrán az is látható, hogy a tiszta citromsav vízaktivitása nagyobb, mint a citromsav–ammónium–szulfát keveréké, amely azzal magyarázható, hogy a szerves sav disszociációs állandója nagyobb, mint a szerves savé.

Az 3.17. ábrán látható az oxálsav–ammónium–szulfát, oxálsav–nátrium–klorid különböző arányú keverékeinek vízaktivitását.



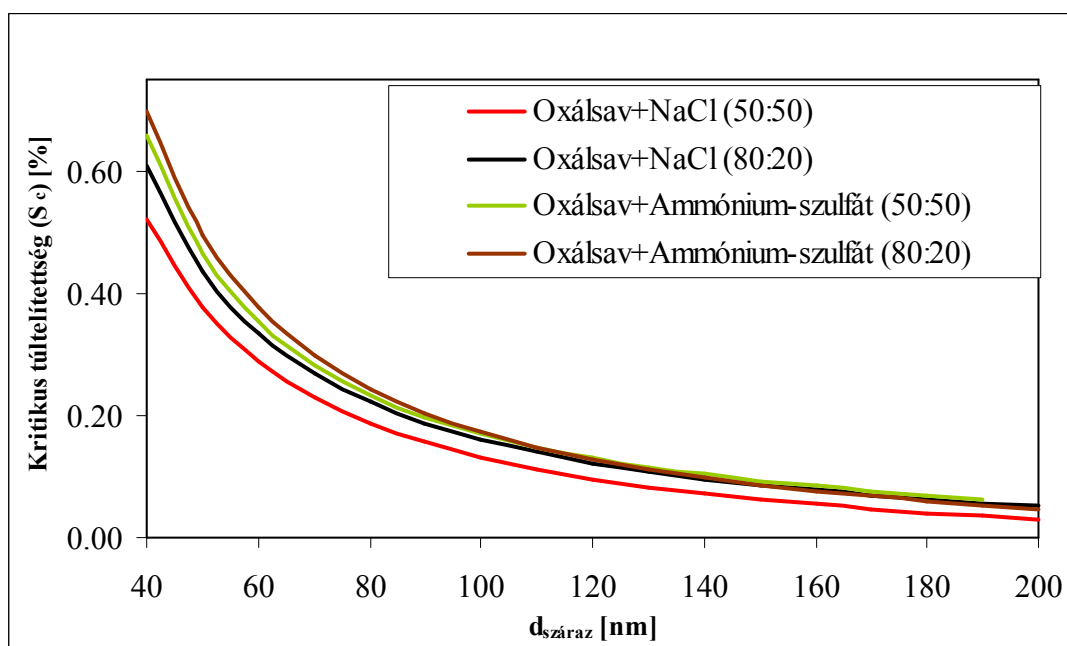
3.17. ábra Oxálsav nátrium–kloriddal és ammónium–szulfáttal alkotott keverékeinek vízaktivitása

Mivel az oxálsavnak és az ammónium–szulfátnak nagyon hasonló a vízaktivitása, így a különböző arányú keverékek vízaktivitásai sem térnek el jelentősen egymástól. A nátrium–kloriddal alkotott keverékekénél más a helyzet. Mivel a nátrium–kloridnak nagyobb a sűrűsége ($\rho_{\text{NaCl}}=2165 \text{ kg m}^{-3}$) és kisebb a molekulatömege ($MW_{\text{NaCl}}=58,44 \text{ g mol}^{-1}$), így több ion keletkezik belőle, mint az oxálsavból vagy az ammónium–szulfátból egy adott növekedési faktor esetén. Így minél több nátrium–kloridot tartalmaz az oldat, annál jobban csökken a vízaktivitás.

Felmerülhet az a kérdés, hogy a szerves sók által okozott különbség számottevő-e. Az 3.16. ábrán látható, hogy NF=4-nél a tiszta citromsav vízaktivitása $a_w=0,997$ míg a citromsav–ammónium–szulfát keveréké $a_w=0,995$. Ez a 0,2%-nyi eltérés a vízaktivításban 0,2% eltéréshez vezet a telítettség esetében, pl. 1,002 és 1,004. De ez a különbség 100%-os eltérést okoz a túltelítettség százalékban kifejezett értékében (0,2% és 0,04%). Tehát végeredményben a szerves sók a fajtájuktól és minőségüktől függően szignifikáns hatással vannak a vízaktivításra, így az aktiválódásra is. A szerves sók vízaktivitás módosító hatásai azoknál a szerves savaknál figyelhetőek meg jobban, amelyek tiszta oldataikban kevésbé csökkentik a vízaktivitást (gyenge savak, vagy kis oldhatóságúak).

3.2.3 Kritikus túltelítettség

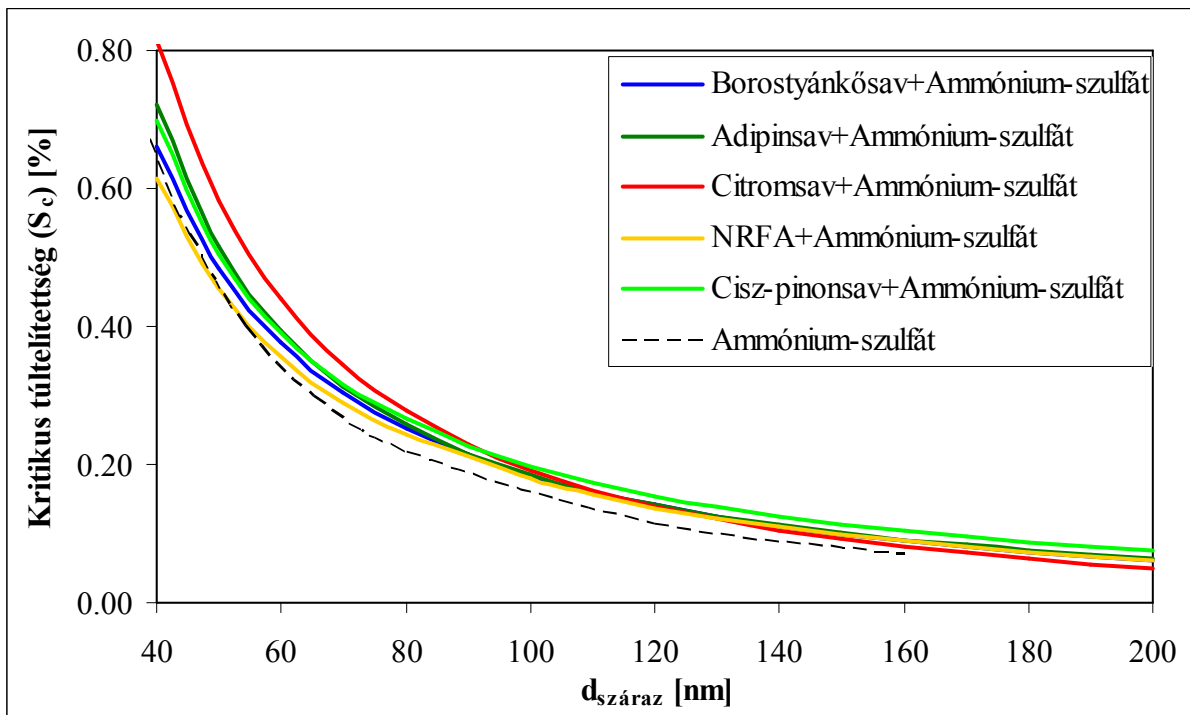
Hasonlóan a szerves savaknál leírtakhoz, a kritikus túltelítettséget itt is az eredeti Köhler egyenlettel számítottam. Az oxálsav keverékeire kapott eredményeket a 3.18.ábrán láthatóak.



3.18. ábra A kritikus túltelítettség az oxálsav keverékeire

Mivel sem az oxálsavnak, sem a szerves sóknak nincs nagy felületi feszültség csökkentő hatása, a kritikus túltelítettséget főleg a vízaktivitás határozza meg. Így az aktiválódás sorrendje a vízaktivitás értékek sorrendjét követi: az oxálsav – nátrium–klorid 50:50 arányú keveréke aktiválódik a legkönnyebben, mivel a Raoult–hatás ebben az esetben volt a legerősebb. Ezek a részecskék az ammónium–szulfátnál is kisebb túltelítettségen aktiválódnak. Az oxálsav – nátrium–klorid 80:20 arányú keveréke aktiválódik a legnehezebben, mivel ennek volt a legkisebb vízaktivitás csökkentő hatása. Az oxálsav – ammónium–szulfát keverékek közel azonos értéken aktiválódnak, csak a kis részecskénél van különbség. Ez azzal magyarázható, hogy a 40 nm átmérőjű száraz részecskénél a növekedési faktor 4,8–5, míg pl. a 170 nm–es részecskénél ez az érték 9–10. A vízaktivitás különbség nagyobb a kisebb növekedési faktorok esetén (nagyobb koncentrációknál), mint a nagyobbaknál.

A többi szerves sav keverékeire az eredmények az 3.19. ábrán láthatóak.



3.19. ábra A kritikus túltelítettség a szárazmag átmérő függvényében a vizsgált keverékekre

Az eredményekből kiderül, hogy az oxálsav szervesen sókkal alkotott keverékei aktiválódnak a legkönnyebben, a többi keverék aktiválódásához ennél nagyobb kritikus túltelítettségre van szükség. Ez utóbbi esetekben a növekedési faktor a 40 nm száraz átmérőjű mag esetén 4–5,5, míg pl. 170 nm-es részecskénél 8,1 és 9,4 között volt. Mint azt már említettem, a 4–9 növekedési faktorok között ezek a keverékek gyenge felületi feszültség csökkentő hatással rendelkeznek, leszámítva az NRFA és a cisz-pinonsav keverékeit. Így a meghatározó tényező a vízaktivitás. Az ábrán az is látható, hogy az NRFA és cisz-pinonsav keverékei könnyebben aktiválódnak, mint a többi szerves sav, nagyon kicsi részecskénél ($d_{\text{dry}}=40\text{--}50 \text{ nm}$) a kritikus túltelítettségük hasonlít a tiszta ammónium-szulfátéra, ami a szerves vegyületek erőteljes felületi feszültség csökkentő hatásának köszönhető. Másrészt a legnehezebben a citromsav – ammónium-szulfát keverék aktiválódik, ami a gyenge felületi feszültség és vízaktivitás csökkentő hatással magyarázható. A számított kritikus túltelítettségekre illesztett görbék egyenletei a 3.4 táblázatban láthatóak.

3.4 táblázat A számított kritikus túltelítettségre illesztett görbék egyenletei

	Illesztett egyenlet	r
citromsav+ammonium-szulfát	$y=1/(0,0926+0,0128x+0,0004x^2)$	0,9999
adipinsav+ammonium-szulfát	$y=1/(-0,3952+0,0354x+0,0002x^2)$	1,0000
borostyánkősav+ammónium-szulfát	$y=1/(-0,1995+0,0335x+0,0002x^2)$	1,0000
cisz-pinonsav+ammonium-szulfát	$y=1/(-0,5111+0,0437x+0,0001x^2)$	1,0000
NRFA+ammonium-szulfát	$y=1/(-0,1896+0,0369x+0,0002x^2)$	1,0000
oxálsav+ammonium-szulfát (50:50)	$y=1/(-0,5568+0,0433x+0,0002x^2)$	1,0000
oxálsav+ammonium-szulfát (80:20)	$y=1/(-0,1241+0,0250x+0,0004x^2)$	0,9999
oxalic acid+NaCl (50:50)	$y=1/(0,3077+0,0174x+0,0006x^2)$	0,9997
oxalic acid+Nacl (80:20)	$y=1/(-0,3538+0,0390x+0,0003x^2)$	0,9999

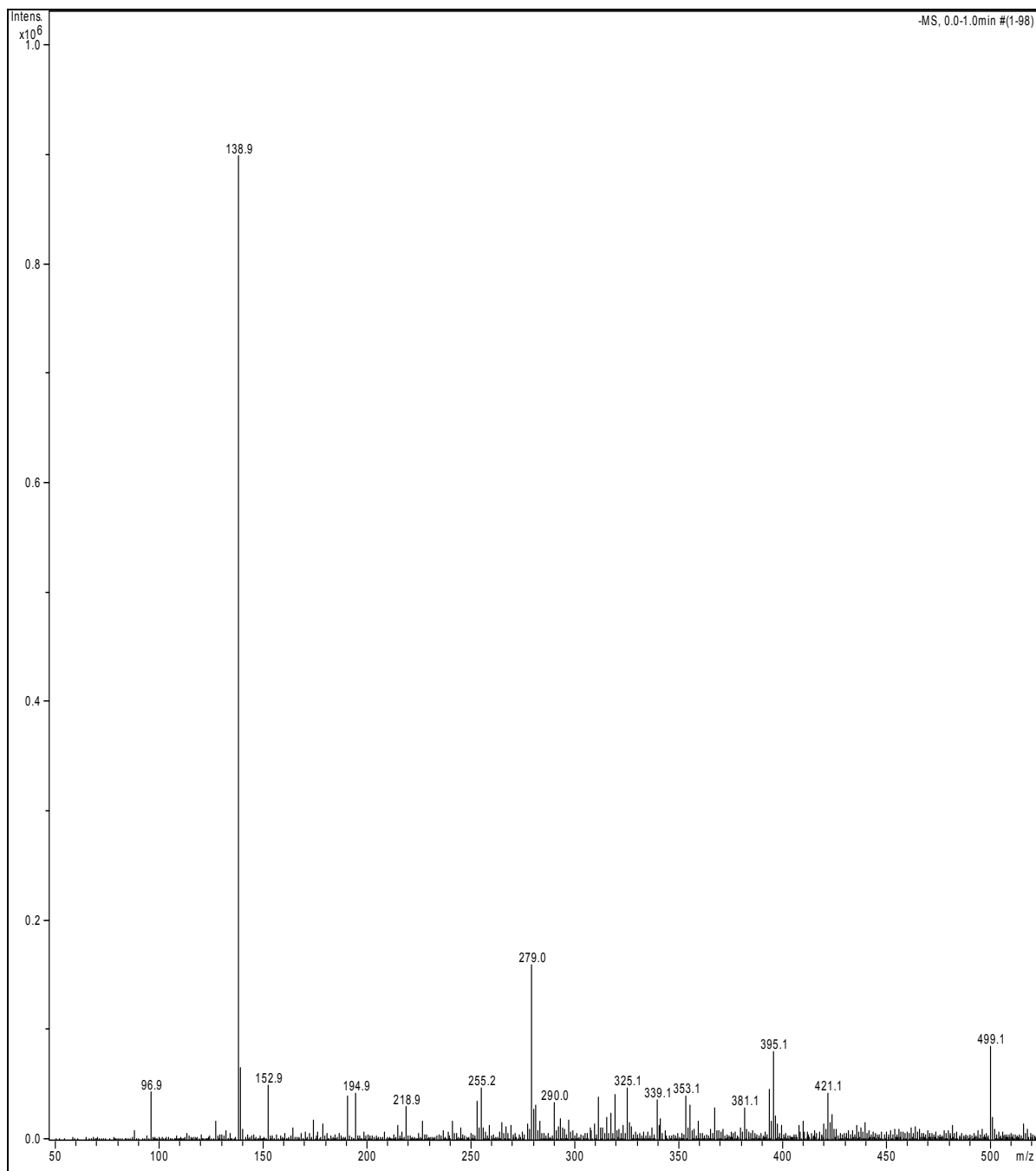
3.3 AROMÁS MODELLVEGYÜLETEK

Aromás vegyületekből oxidációs reakciók során humusszerű komplex vegyületek keletkezhetnek a felhővízben. A fejezetben tárgyalt vegyületek vizsgálatánál a cél az volt, hogy megállapítsam, a vizes közegben az oxidáció során hogyan változik meg a felületi feszültség és a vízáktivitás és ez milyen hatással van a kritikus túltelítettségre.

3.3.1 A kiindulási vegyületek átalakulása

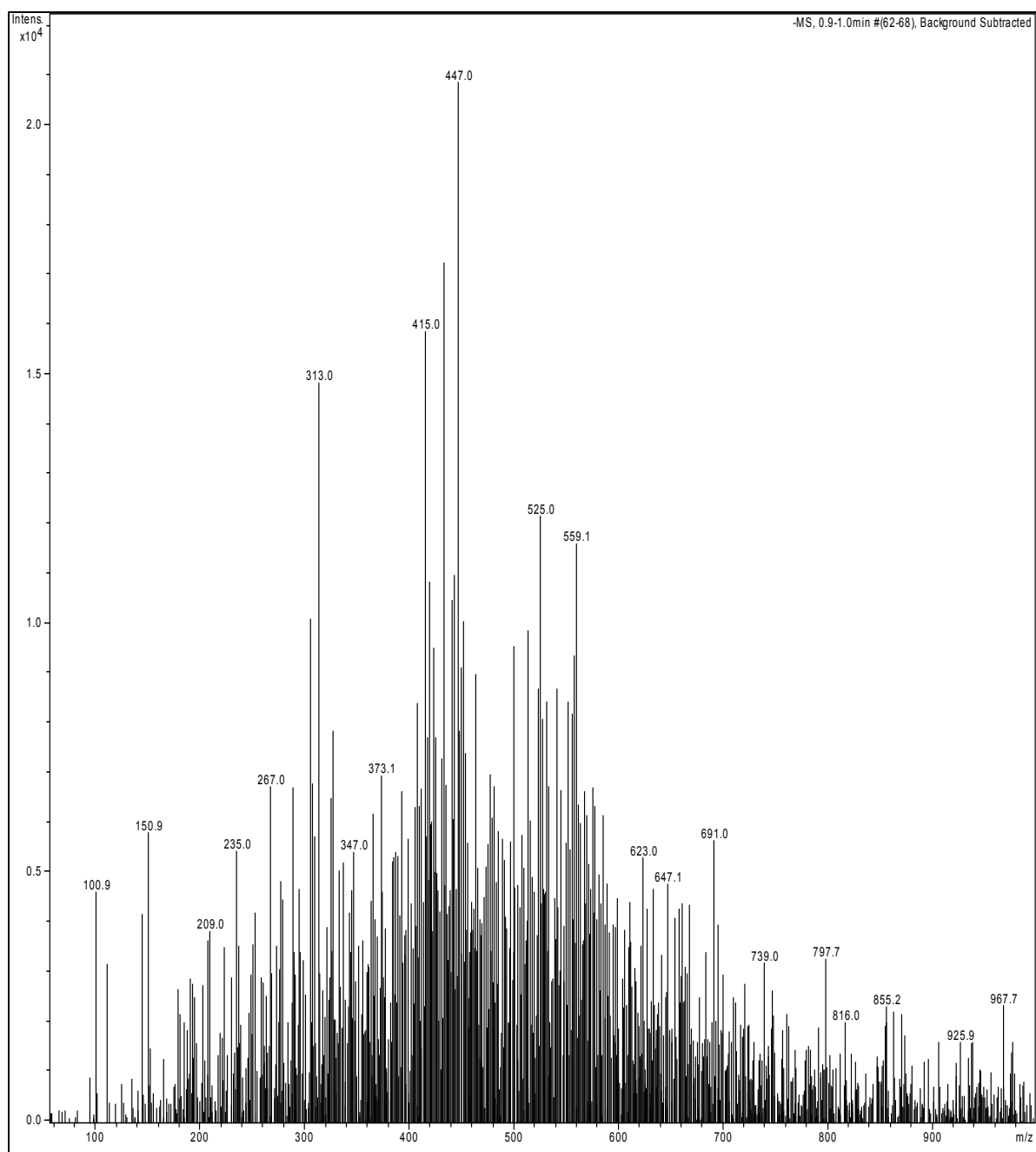
Az alábbi ábrákon bemutatom a vizsgált oldatok és a Fenton reakció után keletkezett oldatok tömegspektrumát, valamint UV–kromatogramját. A méréseket Törő Norbert végezte a Pannon Egyetem Föld- és Környezettudományi Tanszékén diódasoros detektorral (DAD) felszerelt HPLC–MS kapcsolt technikával, amely lehetőséget adott plusz információszerzésre, így pl. a retenciós időből a reakciótermékek polaritására lehetett következtetni, a diódasoros detektorral pedig spektrális információ volt nyerhető.

A következő ábrán (3. 20.) a 3,5–dihidroxi–benzil–alkohol tömegspektrumát mutatom be.



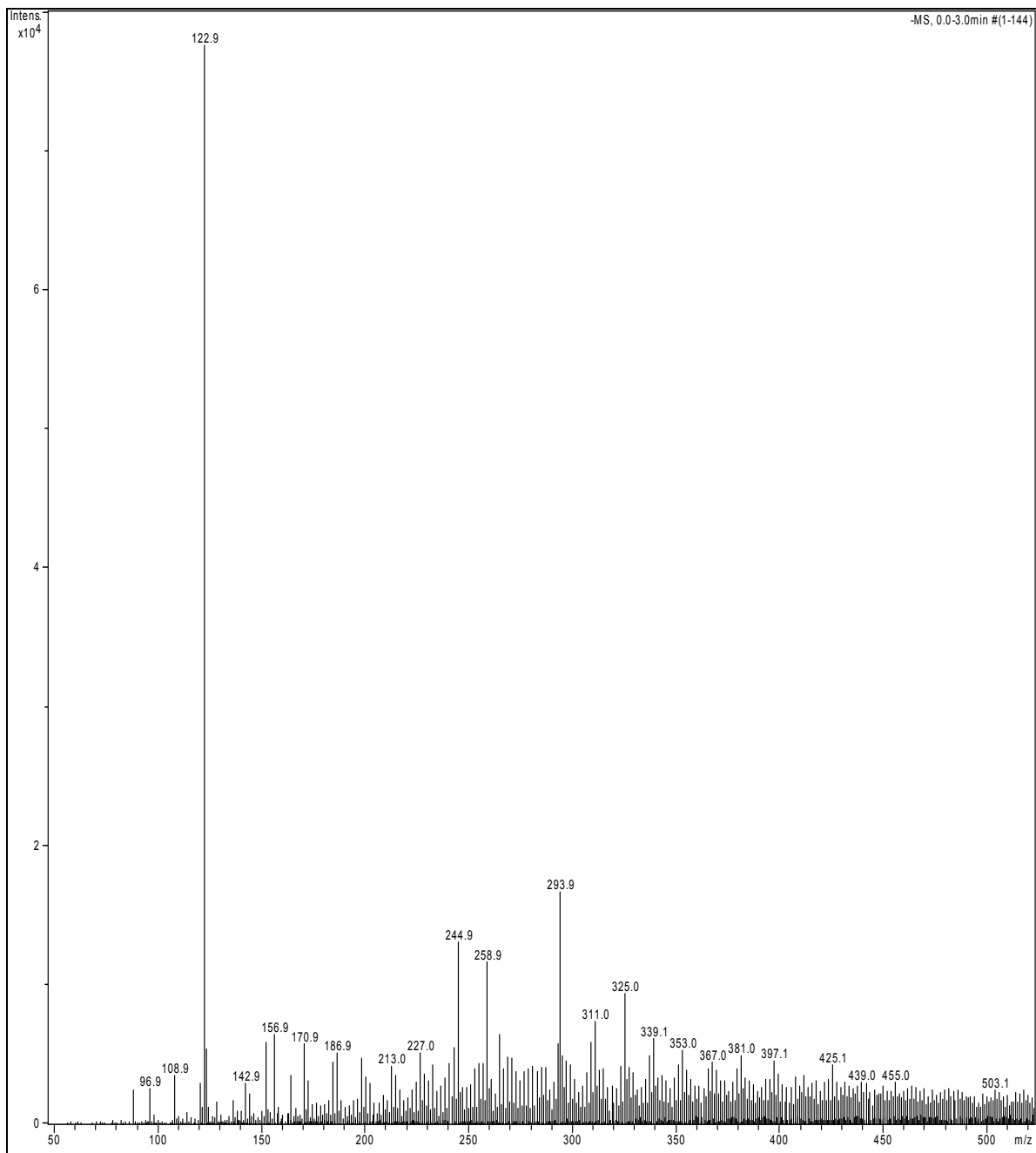
3.20. ábra A 3,5 – dihidroxi–benzil–alkohol tömegspektruma

Ebben az esetben is a kiinduló vegyület deprotonált ionja a domináns, azaz a $m/z = 139$ ion (M-H).



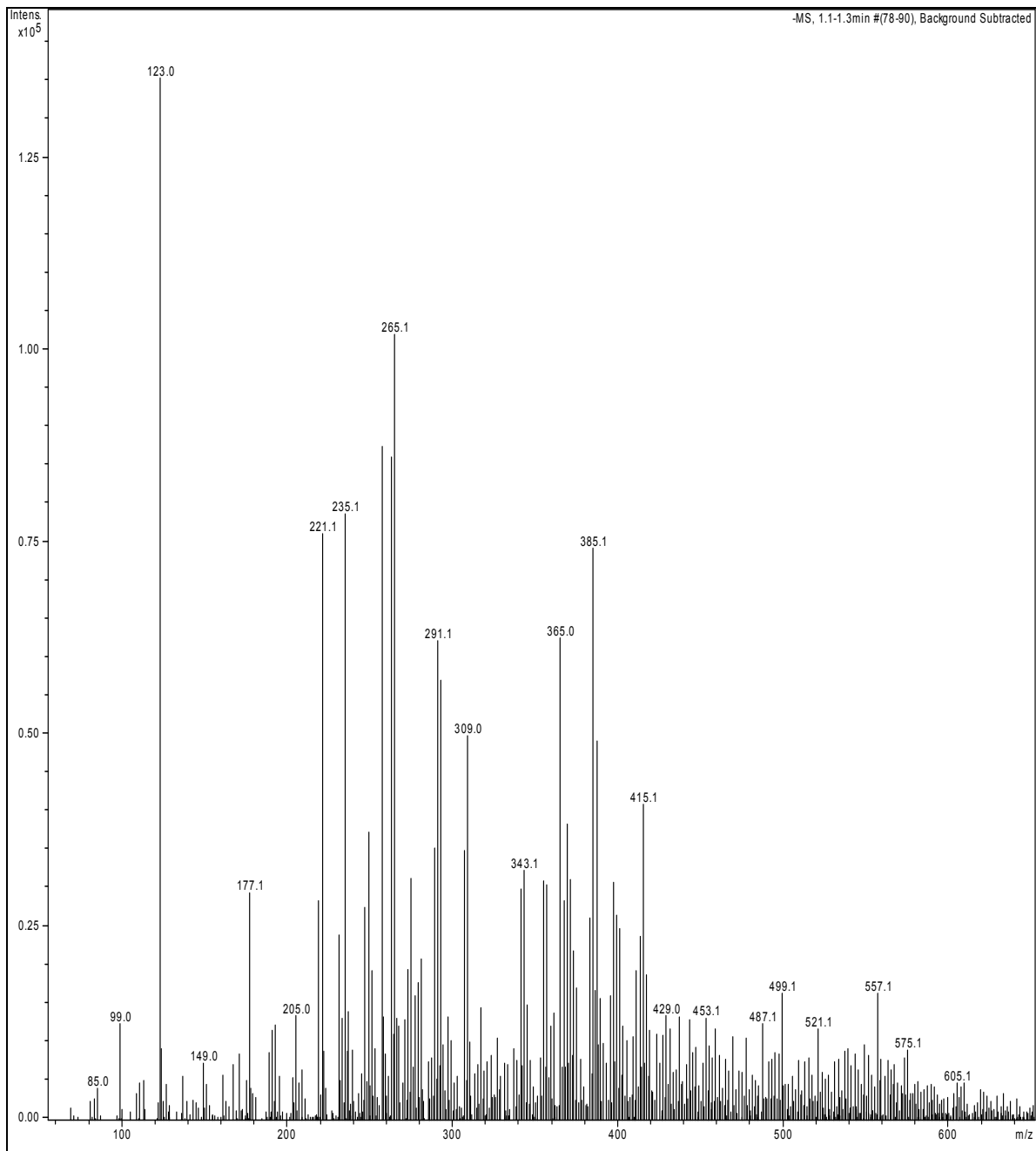
3.21. ábra: 3,5–dihidroxi benzilalkohol+Fenton reagens tömegspektruma 96 h után

A 3.21. ábrán a 3,5 dihidroxi–benzil–alkohol 96 h utáni tömegspektruma látható. Folytonos ioneloszlás figyelhető meg a $m/z = 100–800$ tartományban. Ez az ionhalmaz hasonló a légköri HULIS anyagok tömegspektrumához (Kiss et. al., 2001, Samburova et al., 2005). A 4–metil–katekol kiindulási tömegspektrumát a 3.20. ábrán mutatom be.



3.22. ábra A 4-metil-katekol tömegspektruma

A 4-metil-katekol tömegspektrumából látható, hogy a vegyület ionizációja gyenge, a domináns ion az $m/z = 123$, azaz a molekula deprotonált formája ($M-H$). A következő ábrán (3.21.) látható a Fenton-reakció utáni tömegspektrum.

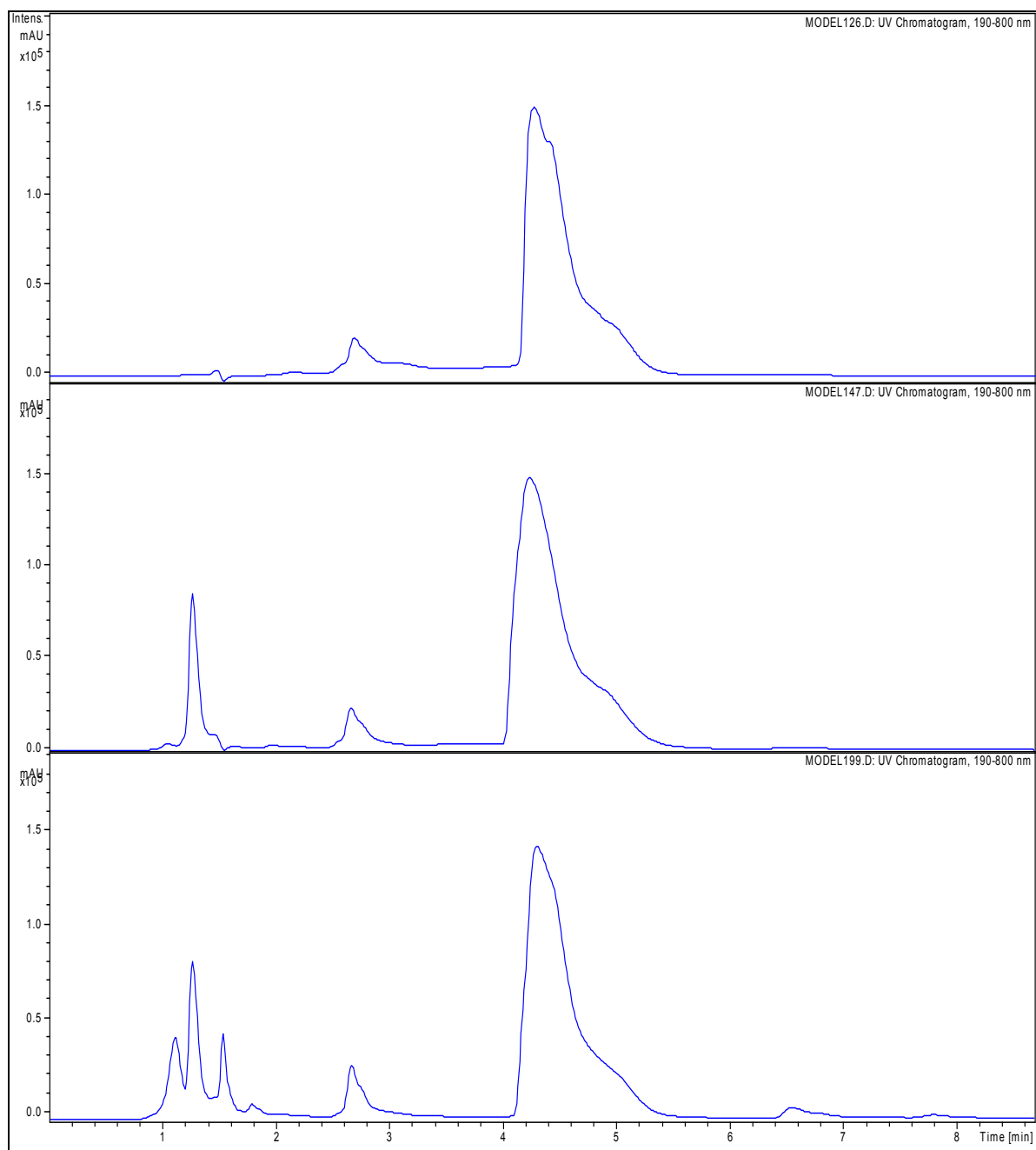


3.23.ábra: 4-metil-katekol+Fenton reagens tömegspektruma 96 h után

A 3.23.ábrából egyértelműen megállapítható, hogy a reakció a katekolnál lényegesen lassabb, mint a másik vegyület esetében. Erre utalhat a m/z 123-as ion (M-H), hiszen a 96 órás tömegspektrumban még mindig nagy intenzitással jelen van, szemben a sav és az alkohol prekursorával, amelyek már alig láthatók a 96 órás felvételeken.

A két kiindulási vegyület és a termékek UV kromatogramját a 3.24. és 3.25. ábrán mutatom be. Mindkét esetben jól látszik, hogy új csúcsok jelennek meg a kiinduló oldathoz képest, ami újabb komponensek megjelenésére utal, jelentős polaritás növekedéssel.

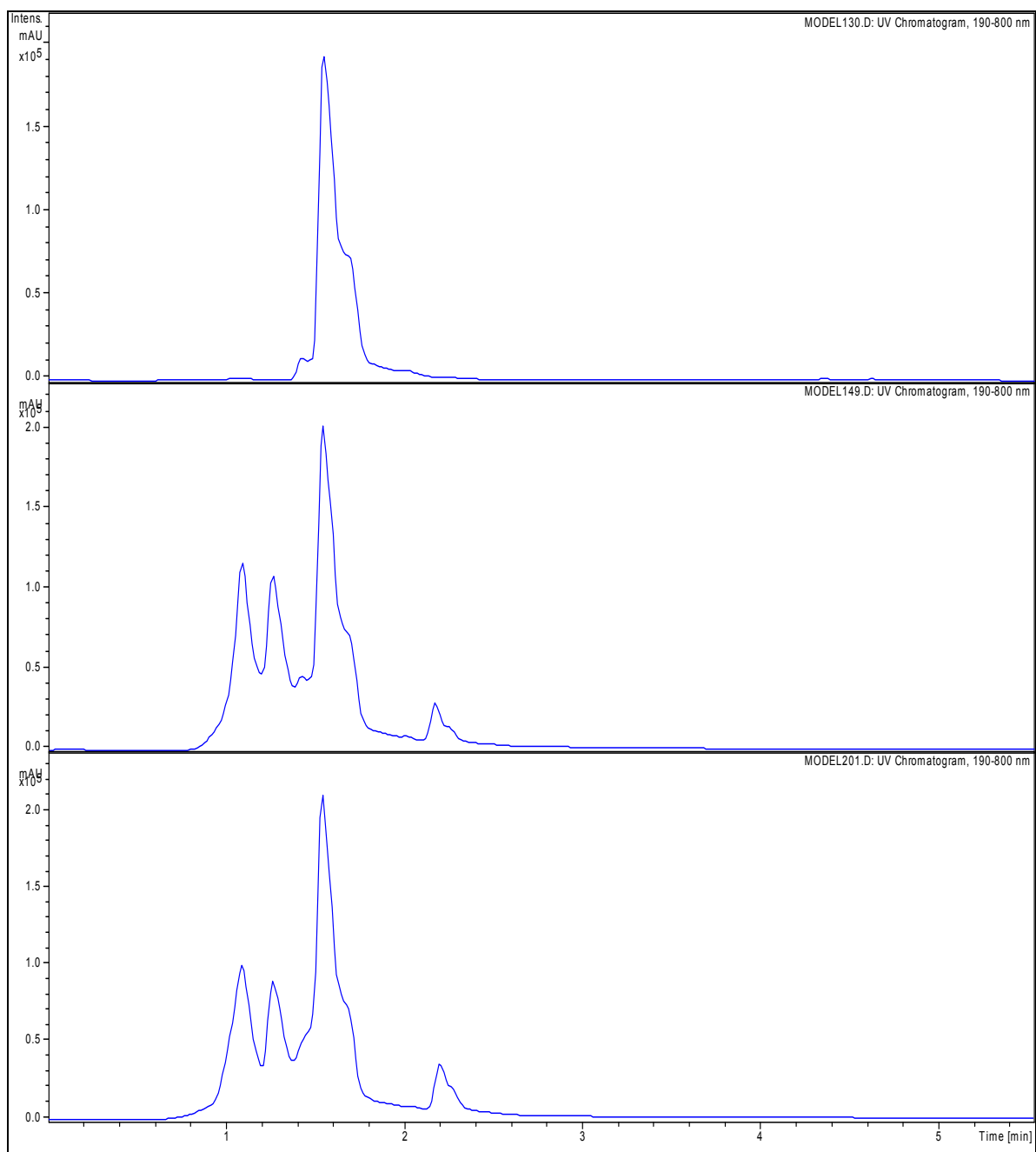
Megfigyelhető továbbá, hogy nincs számottevő különbség a 15 órás és az 1 hetes felvételek között valamint, hogy a kiinduló vegyületek is tartalmaznak szennyezést.



3.24. ábra: A 4-metil-katekol + Fenton-reagens UV kromatogramja

Időléptékben egymás alatt:

- kiinduló oldat
- 15 órás minta
- 7 napos minta



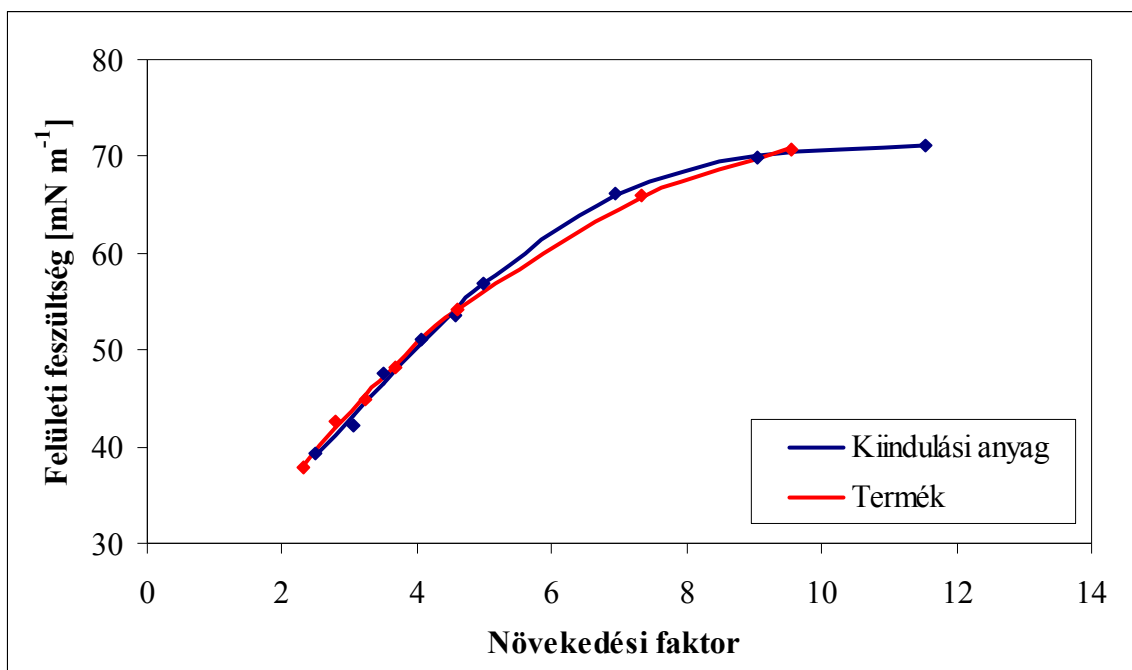
3.25. ábra: A 3,5–dihidroxi–benzilalkohol + Fenton–reagens UV kromatogramja

Időléptékben egymás alatt:

- kiinduló oldat
- 15 órás minta
- 7 napos minta

3.3.2 Felületi feszültség

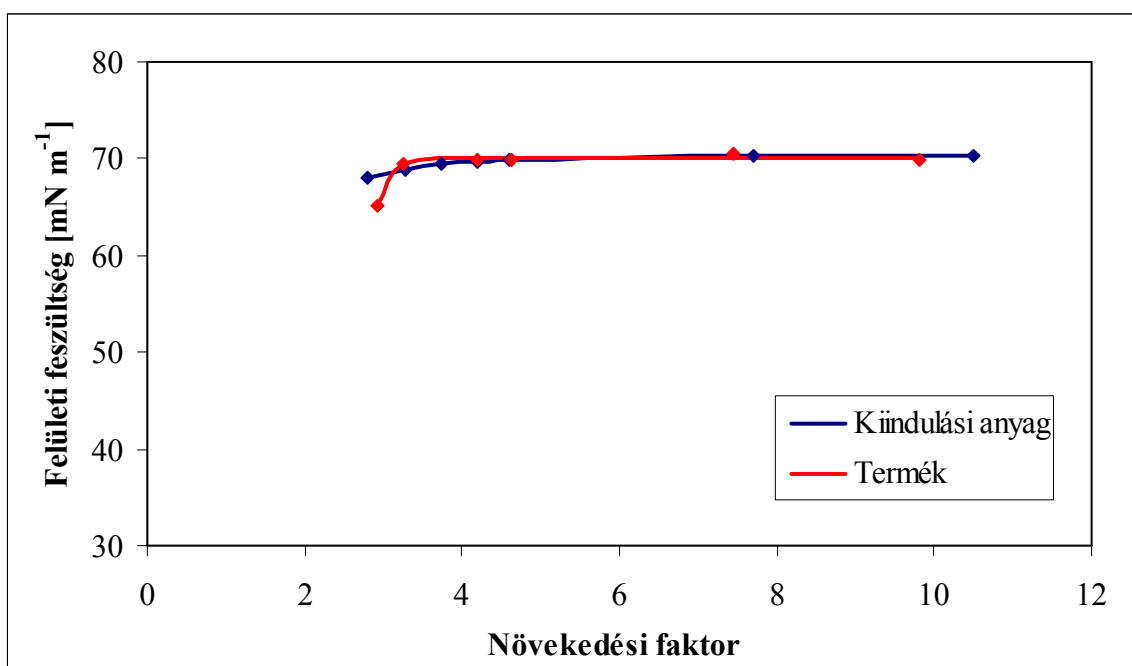
A 4–metil–katekolra és oxidációs termékére mért felületi feszültség értékek a növekedési faktor függvényében az 3.26. ábrán láthatóak.



3.26. Felületi feszültség a növekedési faktor függvényében a 4– metil katekol és oxidációs termékének esetében

Ahogy az ábrából kitűnik, a 4–metil katekol esetében mind a kiindulási anyagnál, mind pedig a termékénél erőteljes felületi feszültség csökkenés tapasztalható, amely viszont azonos mértékű a két esetben. Összevetve a kapott felületi feszültség értékeket a tiszta savaknál megfigyeltekkel megállapítható, hogy mind a prekursor, mind a termék felületaktívabbak, mint a korábban tárgyalt szerves savak, egyedül a cisz–pinonsav felületi feszültség csökkentő hatása hasonló mértékű.

A helyzet teljesen különböző a másik vizsgált vegyület esetében, ezt a 3.27. ábrán mutatom be.

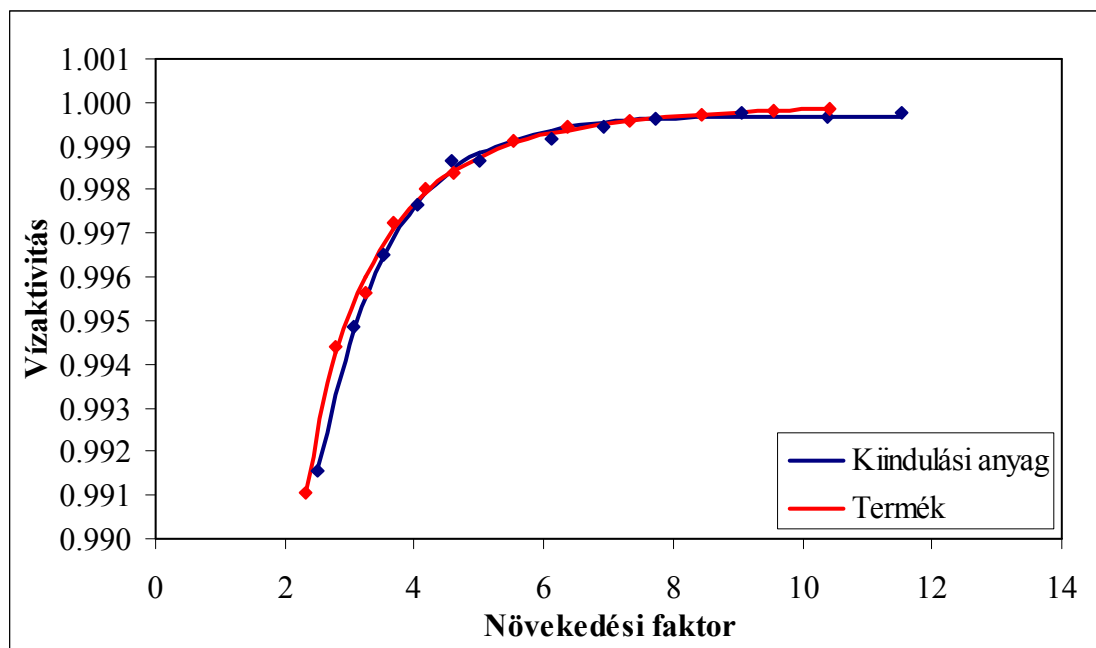


3.27. Felületi feszültség a növekedési faktor függvényében a 3,5–dihidroxi–benzil–alkohol és oxidációs termékének esetében

Ebben az esetben a termék és a kiindulási anyag felületi feszültsége azonos, csökkenés csak a nagyobb koncentrációk esetén figyelhető meg, azonban ez is csak kismértékű. A prekursor felületi feszültsége leginkább a maleinsavéhoz hasonlít, míg a termék felületi feszültség csökkentő hatása a legnagyobb mért koncentrációnál a glutársavéval vethető össze.

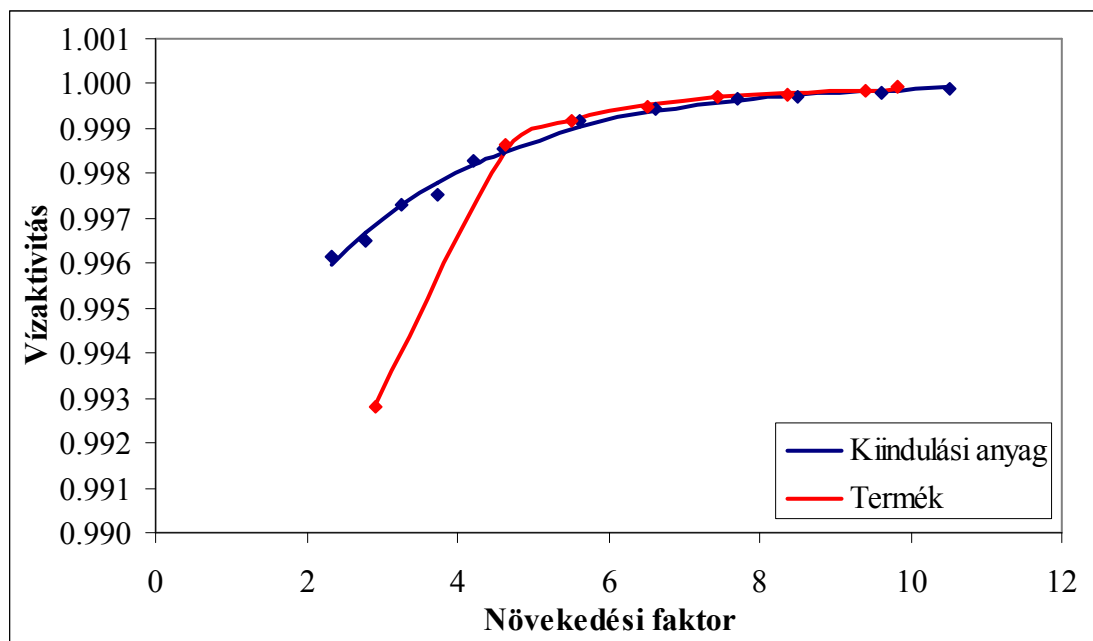
3.3.3 *Vízaktivitás*

A vízaktivitás értékei a növekedési faktor függvényében a 4–metil–katekolra és oxidációs termékére az 3.28. ábrán láthatóak.



3.28. ábra Vízaktivitás értékek a növekedési faktor függvényében a 4–metil–katekolra és oxidációs termékére

Ennél a vegyületnél erőteljes csökkenés volt megfigyelhető, amely azonos mértékű volt mind a kiindulási anyag, mind a termék esetében. A vizsgált szerves savakkal összehasonlítva azonban a csökkenés nem nagymértékű, a citromsav vízaktivitásához hasonló. Ez várható is, figyelembe véve a viszonylag nagy molekulatömeget és a kis sűrűséget.

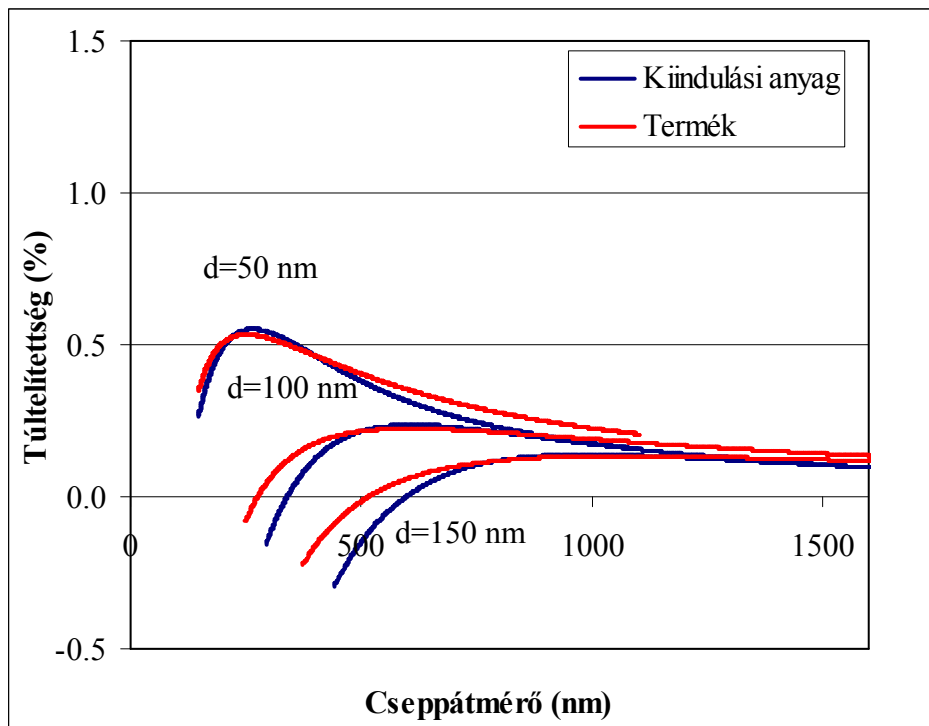


3.29. ábra Vízaktivitás értékek a növekedési faktor függvényében a 3,5–dihidroxi–benzil–alkoholra és oxidációs termékére

Ahogy az a 3.29. ábrán látható, a 3, 5–dihidroxi–benzil–alkohol csak kisebb mértékben csökkentette a vízaktivitást, még a nagyobb koncentrációknál is, hasonlóképp a cisz–pinonsavhoz, amelynél szintén igen gyenge a Raoult–hatás. Ezzel ellentétben a Fenton reakció során keletkezett termék nagyobb mértékben csökkentette a vízaktivitást, már hígabb oldatok esetében is. A csökkenés mértéke megegyezik a 4–metil–katekolnál és annak termékénél tapasztalt vízaktivitással, valamint hasonló a citromsavnál tapasztaltakhoz.

3.3.4 Köhler–görbék

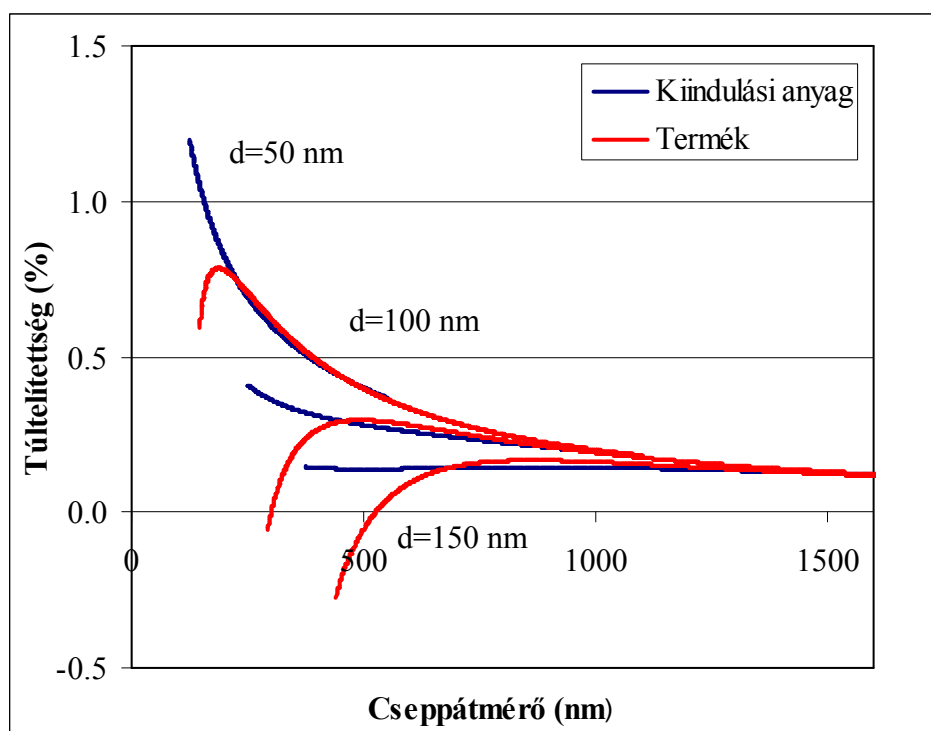
A vízaktivitás és a felületi feszültség értékek ismeretében a Köhler görbe kiszámítható. A 3.30. ábrán láthatóak a Köhler görbék a 4–metil–katekolra és annak oxidációs termékére 3 különböző szárazmag átmérő esetén.



3.30. ábra Köhler görbék különböző száraz átmérő esetén (50, 100, 150 nm) 4–metil–katekolra és oxidációs termékére

Mivel a felületi feszültség és a vízaktivitás értékek igen hasonlóak voltak a kiindulási anyagra és a termékre, nem meglepő, hogy a Köhler görbék is nagyfokú hasonlóságot mutatnak, így a kiindulási anyag és a termék szinte azonos kritikus tútelítettségen aktiválódik. A kritikus tútelítettség hasonlóképpen alakul mint a legtöbb vizsgált szerves savnál.

Más a helyzet a 3,5–dihidroxi–benzil alkohol esetén, ahogy az a 3.31. ábrán látható.



3.31. ábra Köhler görbék különböző száraz átmérő esetén (50, 100, 150 nm) 3,5 – dihidroxi – benzil – alkoholra és oxidációs termékére

Míg a termék könnyen aktiválódik – a 4-metil-katekollal és annak oxidációs termékével azonos kritikus tútelítettségen – a kiindulási anyagnak magasabb tútelítettségre van szüksége az aktiválódáshoz. Összehasonlítva ezeket az eredményeket a vizsgált szerves savakéval elmondható, hogy mindkettő aktiválódásához magasabb tútelítettség kell, mint a szerves savakéhoz. Megállapítható, hogy a Fenton – reagenssel történt oxidáció során, az utóbbi vegyületből olyan termék keletkezett, amely könnyebben aktiválódik mint a kiindulási anyag. Így a légkörben is előfordulhatnak olyan vegyületek amelyek önmagukban nem befolyásolják ugyan a felhőképződést, azonban mint kiindulási anyagból a légköri oxidáció során olyan vegyületek keletkezhetnek, amelyek már jelentősebb befolyással bírnak a felhőképződésre.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során szerves savak, valamint ezek szervesen sókkal alkotott keverékei és aromás szerves vegyületek, valamint belőlük keletkező oxidációs termékek felhőképződést befolyásoló hatását vizsgáltam. Vizsgálatomhoz a vízaktivitást ozmóméter segítségével mért értékekből számítottam, a felületi feszültséget pedig tenziométer segítségével határoztam meg. A két paraméter felhasználásával a kritikus túltelítettséget az eredeti Köhler egyenlettel számítottam. Eredményeimet az alábbiakban foglalom össze.

1. Szerves savak:

Az általam vizsgált szerves savak közül a *cisz*-pinonsavnak volt jelentősebb felületi feszültség csökkentő hatása, még a híg oldataiban is. A kettős kötés (maleinsav), valamint a hidroxilcsoport (malonsav) jelenléte növelte az oldhatóságot, így ennél a két savnál nagy koncentrációk esetében nagyobb felületi feszültség csökkenés volt megfigyelhető, mint a C4 α, ω – dikarbonsavnál (borostyánkősav). A poláris funkciócsoport jelenléte a citromsav esetében szintén felületi feszültség csökkenést eredményezett, azonban csak nagy koncentrációknál (30–40 m/m%). A vízaktivitást elsősorban a disszociációs állandó és a molekulatömeg határozta meg: kis molekulatömegű jól disszociáló savak erős vízaktivitás csökkentő hatással rendelkeznek. Így az oxálsavnak van a legkisebb vízaktivitása egy adott koncentráció esetében. Végeredményként elmondható, hogy a vizsgált szerves savak közül az oxálsav aktiválódik a legkisebb kritikus túltelítettségen, annak ellenére, hogy felületi feszültség csökkentő hatása elhanyagolható. Aktiválódása hasonló kritikus túltelítettségen megy végbe, mint az ammónium-szulfáté. Ezzel ellentétben a *cisz*-pinonsav, amely erőteljes felületi feszültség csökkentő hatással rendelkezik, nehezen aktiválódik. Ez a két példa jól mutatja, hogy a Kelvin- és Raoult-hatást együttesen kell tanulmányozni. Az általam számított eredményeket összevettem a szakirodalomban megjelent CCNC mérések eredményeivel, amikkel jó egyezést találtam. Ez bizonyítja, hogy az általam használt módszer, ami ozmolalitás és felületi feszültség méréseken alapszik felhasználható szerves savak aktiválódásának vizsgálatára.

2. Szerves savak szervesen sókkal alkotott keverékei:

Vizsgálataimat különböző szerves sav – szervesen só keverékekkel végeztem. Az adott száraz mag különböző százalékokban tartalmaz szerves és szervesen vegyületeket. Így a felületi

feszültség esetében, ha a szerves vegyület bizonyos százalékát szervetlen anyagra cseréljük, összességében a felületi feszültség csökkentő hatás kisebb lesz, mint a tiszta szerves vegyületnél. A vízakktivitás esetében a szervetlen anyag a jobb disszociáció miatt vízakktivitás csökkenést okozhat az azonos növekedési faktorú, tisztán szerves anyagot tartalmazó oldatokhoz képest. A szervetlen vegyületek különösen a vízakktivitás módosító hatásuk miatt hatással vannak az aktiválódásra is. A vízakktivitást és a felületi feszültséget a szerves savakéhoz hasonló módon vizsgáltam. A legtöbb keverék esetében a felületi feszültség csökkentő hatás elhanyagolható volt, az egyetlen kivétel a cisz-pinonsav – ammónium-szulfát keveréke. Hasonlóan a felületi feszültséghez, a Raoult-hatás is különböző volt a különböző keverékeknél. Ez több tényező függvénye: a molekulatömegé, a sűrűségé és a keveréket alkotó vegyületek van't Hoff faktoraíé. Az oxálsav– nátrium-klorid (1:1) rendelkezik a legnagyobb Raoult-hatással. A két hatás eredményeként az oxálsav – nátrium-klorid (1:1) keverék aktiválódik a legkönnyebben, hasonlóan a tiszta oxálsavhoz az aktiválódáshoz szükséges kritikus túltelítettség körülbelül megegyezik az ammónium-szulfátéval. A többi keveréknek nem volt jelentősebb hatása az aktiválódásra. Számottevő hatás a keverékek esetén akkor várható, ha a szerves komponens erős sav (jól disszociál) vagy felületaktív anyag, különösen pedig, ha mindkét feltétel teljesül.

3. Aromás vegyületek és oxidációs termékei

A harmadik részben aromás vegyületeket (4-metil-katekol és 3,5 – dihidroxi-benzoésav) illetve Fenton – reagenssel képzett oxidációs termékeiket vizsgáltam. Megállapítható volt, hogy a 4-metil-katekol esetében mind a kiindulási anyagnak, mind a terméknek erős, azonos mértékű felületi feszültség és vízakktivitás csökkentő hatása volt. A 3,5 – dihidroxi – benzoésav esetében sem a kiindulási anyag, sem a termék nem volt felületaktív. Ebben az esetben a termék vízakktivitás csökkentő hatása nagyobb volt, mint a kiindulási anyagé. Ez azt jelenti, hogy a 3,5-dihidroxi-benzoésavból képződő termék könnyebben tud aktiválódni, mint a kiindulási anyag. Az is megállapítható, hogy az ehhez szükséges kritikus túltelítettség hasonló a 4-metil-katekolnál és termékénél számítottéhoz. A mérések alapján megállapítható, hogy aromás prekursorokból képződhetnek olyan termékek oxidációs folyamatokban, amelyek könnyebben aktiválódnak, mint a kiindulási anyag.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Munkám során szerves savak különböző koncentrációjú oldatainak ozmolalítását és felületi feszültségét határoztam meg. Az ozmolalításból számított van't Hoff faktorok vizsgálata során rámutattam, hogy az aktiválódás környezetében fennálló viszonyok között az általam tanulmányozott karbonsavak van't Hoff faktora (i) jellemzően 1 és 1,5 közötti érték. Így az irodalomban időnként alkalmazott $i=2$, illetve $i=3$ értékek helytelenek és a kritikus túltelítettség jelentős alulbecslését okozzák. A meghatározott paraméterekből a kritikus túltelítettséget számítottam a Köhler egyenlet segítségével. A számított adatokat összehasonlítottam CCNC mérésekkel, melyekkel jó egyezést találtam.
2. Szerves vegyületek szerves sókkal alkotott keverékeinek oldataiban mértem a felületi feszültséget. Azokban az esetekben, ahol a szerves komponens felületaktív volt, a szerves sókkal alkotott keverékek felületi feszültség csökkentő hatása kisebb mértékű volt, mint a tiszta szerves anyagnál. Ezek alapján megállapítottam, hogy a felhőképződésnél fennálló körülmények között a szerves sók nem fokozzák a felületaktív szerves anyagok hatását, ami a szerves és szerves sók kis koncentrációjával magyarázható.
3. Szerves vegyületek szerves sókkal alkotott keverékeinek határoztam meg a vízáktivitását ozmóméter segítségével. Megállapítottam, hogy adott növekedési faktor esetén az oxálsav kivételével a tisztán szerves sóból képződött cseppekben kisebb a vízáktivitás, mint a vegyes részecskéken képződött cseppekben. A felületi feszültség és vízáktivitás adatokból meghatároztam a kritikus túltelítettséget. Az általam használt módszer előnye, hogy tetszőleges számú komponensből álló oldat vizsgálatára alkalmas, így jól használható légköri aeroszolminták esetében is.
4. Különböző aromás vegyületek és azok oxidációs termékeinek a felületi feszültségét határoztam meg tenziométer segítségével. Megállapítottam, hogy a légkörben is lejátszódó Fenton reakció során egyszerű prekursorból olyan szerves keverék keletkezhet, amely jobban csökkenti a felületi feszültséget, mint a kiindulási vegyület.

5. Ozmométer segítségével határoztam meg aromás vegyületek és azok oxidációs termékeinek a vízaktivitását. Megállapítottam, hogy a légkörben is lejátszódó Fenton reakció során egyszerű prekursorból olyan szerves keverék keletkezhet amely esetében erősebb Raoult-hatás figyelhető meg, mint a kiindulási vegyületnél.

MAJOR RESULTS

1. Osmolality and surface tension of solutions with different concentrations of organic acids were investigated. In the case of organic acids studied the van't Hoff factors calculated from osmolality data were between 1 and 1.5 under the conditions of activation. So the values $i=2$ and $i=3$, sometimes used in other studies, are incorrect and can lead to remarkable underestimation of the critical supersaturation. Using the osmolality and surface tension data the critical supersaturation was calculated with the original form of the Köhler equation. The calculated data were compared with CCNC measurements and good agreements were found.
2. Surface tension was measured in the solutions of mixtures of organic acids and inorganic salts. In those cases where the organic component was surface active, the mixture depressed the surface tension in a lesser degree, than the pure organic acid solution. So under the conditions of cloud formation inorganic salts do not enhance the effect of surface active organic acids, which can be explained with the low concentration of organic and inorganic compounds.
3. Water activity of mixtures of organic acids and inorganic salts was determined by using osmometry. At a given growth factor, the water activity value is lower in pure inorganic solution than that in the solution of the mixtures. Using the surface tension and water activity data I calculated the critical supersaturation. The advantage of this method is that it can be applied to solutions with many components, so it is applicable to aerosol samples as well.
4. Surface tension of different aromatic precursors and their oxidation products were measured by a tensiometer. During the Fenton reaction, which can take place in the atmosphere too, a mixture of organic compounds can arise which can depress the surface tension in higher degree than the aromatic precursor.
5. Water activity of aromatic precursors and their oxidation products was calculated from osmolality data measured by an osmometer. During the Fenton reaction which can take place in the atmosphere too, a mixture of organic compounds can arise which has stronger Raoult-effect than the precursor.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsőként szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek Dr. Kiss Gyulának értékes szakmai tanácsaiért és segítségéért.

Köszönet illeti Törő Norbertet a HPLC–s kísérletek elvégzéséért.

Köszönöm Gallóné Békefi Katalinnak és Janitsek Szilviának hogy segítséget nyújtottak a kísérletek elvégzésében.

Köszönöm Gelencsér Andrásnak, hogy diplomamunkám témavezetőjeként megismertette és megszerettette velem a levegőkémiát.

Köszönet illeti Szauer Mihályt, Királykúti Ildikót és Szentes Gabriellát, akik nem csak kollégaként, hanem barátként is mellettem álltak az elmúlt időszakban.

Köszönöm a Föld- és Környezettudományi Tanszék valamennyi dolgozójának a munkámhoz nyújtott segítségüket.

Végül köszönöm családomnak, hogy mindvégig segítettek és támaszt nyújtottak.

2009. július

Varga Zsófia

IRODALOMJEGYZÉK

Bilde, M. and Svenningsson, B.: CCN activation of slightly soluble organics: the importance of small amounts of inorganic salt and particle phase, *Tellus Series b–Chemical and Physical Meteorology* 56 (2): 128–134, apr 2004

Capel, P. D., Gunde, R., Zurcher, F. and Giger, W.: Carbon speciation and surface tension of fog, *Environmental Science Technology*, 24, 722–727, 1990

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

Cruz, C. N. and Pandis, S. N.: A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmospheric environment* Vol. 31. No. 15. pp. 2205–2214, 1997

Cruz, C. N. and Pandis, S. N.: The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol, *Journal of geophysical research*, vol.103, No. D11, Pages 13, 111–13,123, June 20, 1998

Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Mcfiggans, G. B., Coe, H., Bower, K. N.: The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet deposition from Jeju island during ACE–Asia, *Atmospheric Environment* 39, 211–222, 2005

Ervens, B., Feingold, G., Clegg, S. L., and Kreidenweis, S. M.: A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 2. Implication for cloud microphysics, *Journal of geophysical research* 109, D15206, 2004

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

Gaman, A. I., Kulmala, M., Vehkamäki, H., Napari, I., Mircea, M., Facchini, M. C., Laaksonen, A.: Binary homogeneous nucleation in water–succinic acid and water–glutaric acid system, *Journal of Chemistry and physics*, 120 (1), 282–291, 2004

Gelencsér, A., Hoffer, A., Kiss, Gy., Tombácz, E., Krudi, R., Bencze, L. In-situ Formation of Light-Absorbing Organic Matter in Cloud Water *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2003

Giebl, H., Berner, A., Reischl, G., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Hitzenberger, R.: CCN activation of oxalic and malonic acid test aerosols with the University of Vienna cloud condensation nuclei counter, *Journal of Aerosol Science*, 33, 1623 – 1634, 2002

Gunz, D. W. and Hoffmann, M. R., *Atmospheric chemistry of peroxides: a review. Atmospheric Environment* 24A, 1601–1633, 1990

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

Hartz, K. E. H., Tischuk, J. E., Chan, M. N., Chan, C. K., Donahue, N. M., Pandis, S. N.: Cloud condensation nuclei activation of limited solubility organic aerosol, *Atmospheric Environment*, 40, 605–617, 2006

Henning, S., Rosenorn, T., Anna, B. D., Gola, A. A., Svanningsson, B. and Bilde, M.: Cloud droplet activation and surface tension of mixtures of slightly soluble organics and inorganic salt, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 575 – 582, 2005

Hermann, H., Ervens, B., Jacobi, H.–W., Wolke, R., Nowacki, P., Zellner, R. Capram2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry* **36**, 231–284, 2000

Hitzenberger, R., Berner, A., Kasper–Giebl, A., Loflund, M., Puxbaum, H.: Surface tension of Rax cloud water and its relation to the concentration of organic material, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D24), art. No. 4752, 2002

Hoffer, A., Kiss, Gy., Blazso, M., and Gelencsér, A., Chemical characterization of humic–like substances (HULIS) formed from a lignin–type precursor in model cloud water, *Geophys. Res. Lett.*, 31, 2004

Hori, M., Ohta, S., Murao, N., Yamagata, S.: Activation capability of water soluble organic substances as CCN, *Aerosol Science*, 34, 419–448, 2003

Kiss, G., Hansson, H.–C.: Application of osmolality for the determination of water activity and the modelling of cloud formation, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 4, 1 – 23, 2004

Kiss, G., Tombácz, E., Hansson, H.–C.: Surface tension effects of humic–like substances in aqueous extract of tropospheric fine aerosol, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50, 279–294, doi:10.1007/s10874–005–5079–5, 2005

Koehler, K.A., Kreidenweis, S.M., DeMott, P.J., Prenni, A.J., Carrico, C.M., Ervens, B. and Feingold, G.: Water activity and activation diameters from hygroscopicity data–Part II.: Application to organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 5, 10881 – 10924, 2005

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

Kumar, P.P. , Broekhuizen, K., Abbat, J.P.D.: Organic acid as cloud condensation nuclei: laboratory study of soluble and insoluble species, *Atmospheric chemistry and physics*, 3, 509 – 520, 2003

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

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

Mircea, M.; Facchini, M. C.; Decesari, S.; Cavalli, F.; Emblico, L.; Fuzzi, S.; Vestin, A.; Rissler, J.; Swietlicki, E.; Frank, G.; Andreae, M. O.; Maenhaur, W.; Rudlich, Y and Artaxo, P.: Importance of the organic aerosol fraction for modeling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin

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

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

Prenni, A. J., De Mott, P. J., Kreidenweis, S. M., Sherman D. E., Russell L. M., Ming, Y.: The effects of low molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation, *J. Phys. Chem. A*, 105, 11240–11248, 2001

Raymond,T. M. and Pandis, S. N.: Cloud activation of single–component organic aerosol particles, *J.Geophys. Res.–Atmos.*, 107 (D24), 4787, doi:10.1029/2002JD002159,2002

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

Rood, M. J., Williams, A. L., 2001: Comments on “Influence of soluble surfactant properties on the activation of aerosol particles containing inorganic solute” – Reply, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 58, 1468–1473., 2000

Rosenørn, T., Kiss G. and Bilde, M.: Cloud droplet activation of saccharides and levoglucosan particles, *Atmospheric Environment*, 40, 1794–1802, 2006

Salma, I.; Ocskay, R.; Varga, I.; Maenhaut, W.: Surface tension of atmospheric humic-like substances in connection with relaxation, dilution, and solution pH, *Journal of Geophysical Research*, vol. 111, D23205, doi:10.1029/2005JD007015, 2006

Saxena, P.; Hildemann, L. M.; McMurry, P.H., Seinfeld, J. H.: Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *Journal of Geophysical Research*, vol. 100, No. D9, Pages 18775–18770, september 20, 1995

Seidl, W. and Hänel, G.: Surface-active substances on rainwater and atmospheric particles, *Pure Appl. Geophys.* 121, 1077–1093., 1983

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

Shulman, M. L., Jacobson, M. C., Carlson, R. J., Synovec, R. E., Young, T. E.: Dissolution behaviour and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets, *Geophysical Research Letters*, Vol.23, No.3, 277–280, 1996

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

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

Wise, M. E., Surrat, J.D. Curtis, D. B., Shilling, J. E., and Tolbert, M. A.: Hygroscopic growth of ammonium sulfate/dicarboxylic acid, *Journal of geophysical research–atmosphere*, 108 (D20), 2003

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁBAN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

Z. Varga, G. Kiss, H-C. Hansson: Modelling the cloud condensation nucleus activity of organic acids on the basis of surface tension and osmolality, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4601-4611, 2007. (Impakt faktor = 4,865)

D. O. Topping, G. B. McFiggans, G. Kiss, **Z. Varga**, M. C. Facchini, S. Decesari, and M. Mircea: Surface tension of multi-component mixed inorganic/organic aqueous systems of atmospheric significance: measurements, model predictions and importance for cloud activation predictions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2371-2398, 2007. (Impakt faktor = 4,865)

Zsófia Varga, Gyula Kiss, Hans-Christen Hansson: Joint effect of organic acids and inorganic salts on cloud droplet activation, *The changing chemical climate of the atmosphere*, CD melléklet, ISBN 88-548-0851-2, November 2006.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁBAN TARTOTT ELŐADÁSOK

Előadások

Kiss Gyula, **Varga Zsófia**, Janitsek Szilvia: A légköri aeroszol kémiai összetételének hatása a higroszkóposásra és a légköri kondenzációs folyamatokra, 2007. november 22-23. MTA Meteorológiai Tudományos Napok, Budapest

Varga Zsófia, Janitsek Szilvia, Kiss Gyula: A légköri aeroszol szerves alkotóinak szerepe a felhőképződésben, 2006. május 25-26., Magyar Aeroszol Konferencia, Siófok

Gyula Kiss, **Zsófia Varga** and Hans-Christen Hansson: Modelling the effect of organic compounds on cloud formation, 28 August – 2 September 2005. European Aerosol Conference 2005, Ghent, Belgium

Poszter-előadások

Zsófia Varga, Gyula Kiss, Hans-Christen Hansson: Modelling the cloud condensation nucleus activity of organic acids on the basis of surface tension and osmolality measurements, 9-17. September 2007. European Aerosol Conference, Salzburg Austria

Zsófia Varga, Szilvia Janitsek, Norbert Törő, Gyula Kiss: CCN ability of low molecular weight aromatic compounds and their aqueous phase oxidation products, 23-24. November 2006. Joint INTROP – ACCENT – EUROCHAMP workshop on „Humic – like substances and their role in the atmosphere”, Budapest

Zsófia Varga, Gyula Kiss, Hans-Christen Hansson: Joint effect of organic acids and inorganic salts on cloud droplet activation, 12-16. September 2005. 1st ACCENT Symposium, The changing chemical Climate of the Atmosphere, Urbino