

Veszprémi Egyetem
Mérnöki Kar
Föld- és Környezettudományi Tanszék



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

LÉGKÖRI AEROSZOL HUMUSZSZERŰ ANYAGAINAK KÉPZŐDÉSE ÉS TULAJDONSÁGAI

Készítette:

Hoffer András

Környezettudományi Doktori Iskola
Levegőkémia; a légköri aeroszol fizikája és kémiája alprogram

Témavezető:

Gelencsér András, *tudományos főmunkatárs*
MTA Levegőkémia Kutatócsoport

Veszprém, 2002

LÉGKÖRI AEROSZOL HUMUSZSZERŰ ANYAGAINAK KÉPZŐDÉSE ÉS
TULAJDONSÁGAI

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

Írta:
Hoffer András

Készült a Veszprémi Egyetem Környezettudomány Doktori Iskola,
Levegőkémia; a légköri aeroszol fizikája és kémiája alprogram keretében

Témavezető: Dr. Gelencsér András

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Veszprém,

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

(aláírás)

Bíráló neve:) igen /nem

(aláírás)

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

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

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

.....
Az EDT elnöke

Kivonat

A légköri aeroszol széntartalmú anyagainak vizsgálata kiemelkedő fontosságú, mivel e vegyületekre vonatkozó információink nagyon hiányosak. A szerző munkája során a légköri aeroszol egyedileg nem azonosítható szénvegyületeinek termikus-oxidációs tulajdonságait, forrásmechanizmusát, a másodlagos folyamatokban keletkező szerves anyag tulajdonságait vizsgálja, valamint utal e vegyületek abszorpciós tulajdonságainak jelentőségére is.

A regionális finom aeroszol és a kontinentális háttéraeroszol széntartalmú anyagainak termikus-oxidációs tulajdonságai alapján megállapítható, hogy a kontinentális aeroszol felépítésében az egyedileg nem azonosítható szerves anyagok, melyek tulajdonságai a természetes humuszanyagokéhoz hasonlóak, a kontinentális aeroszol meghatározó alkotói. Az eredmények alapján feltételezhető, hogy másodlagos folyamatok jelentős szerepet töltenek be a kontinentális aeroszol kialakulása során.

Korábbi feltételezésből kiindulva a szerző megvizsgálta a másodlagos aeroszolképződésben is feltehetőleg részt vevő, a növényi anyag talajban történő lebomlása során keletkező kis molekulatömegű vegyületek átalakulási, valamint migrációs folyamatait. Irodalmi adatokat felhasználva a talajoldatban egyedileg azonosított anyagok koncentrációjának, valamint fizikai-kémiai paramétereinek ismeretében, a közepesen illékony anyagokra alkalmazott összefüggések, valamint a víz diffúzióforézisére vonatkozó kísérleti megfigyelések segítségével az egyes komponensek talajból a légkörbe irányuló fluxusát különböző környezeti paraméterek mellett számította.

Spektrofotometriás módszerrel mérései azt mutatták, hogy a felhővíz koncentrációviszonyainak megfelelő modelloldatban Fenton-típusú reakciókban a látható fényt abszorbeáló anyag keletkezik. A reakciótermék molekulatömeg eloszlását tömegspektrométerrel vizsgálta. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a reakció során nagyobb molekulatömegű anyagok keletkeznek, melyek molekulatömeg eloszlása a humuszanyagok molekulatömeg eloszlásához hasonlít. Folyadékkromatográfiás mérései megerősítették, hogy a reakcióban több vegyület keletkezik. A keletkező szerves anyag szerkezetére a fentiekén kívül pirolízis-gázkromatográfiatömegspektrometriával végzett mérések és termikus-oxidációs vizsgálatok eredményei alapján következtetett. Abszorpciós tulajdonságainak ismeretében pedig a felhővíz abszorpciójának változását becsülte meg.

Abstract

In this work the author studies the bulk organic compounds of tropospheric aerosol which possibly originate from secondary processes. As part of a hypothesised formation mechanism the decomposition of organic debris in the soil is also considered. Using up to date analytical instruments (spectrophotometry, mass spectrometry, liquid chromatography, pyrolysis-gas chromatograph-mass spectrometry, and total organic carbon analyser) the author demonstrates that the reactions of aromatic hydroxy acids and OH radicals yield humic-like substances in model solutions of cloud water. Such compounds can also be found in continental fine aerosol. The OH radicals were produced in Fenton-type reactions which are relevant in cloud processes. The author elaborates on the excess light absorption caused by the presence of humic matter dissolved in the cloud droplets.

Aufzug

Der Verfasser analysiert in seiner Arbeit die thermischen und oxidationseigenschaften der wahrscheinlich in sekundären Prozessen entstehenden, alleine nicht identifizierbaren Kohlenverbindungen des atmosphärischen Aerosols. Er untersucht die im Boden vor sich gehenden Abbau- und Modifizierungsprozesse der pflanzlichen Stoffe. Er zeigt aufgrund der Ergebnisse der mit Spektrophotometer, Gewichtsspektrometer, Flüssigkeitschromatograph, Pyrolyse-Gaskromatographie-Gewichtsspektrometrie und Abbaugasanalyse gemachten Experimenten, dass mit Anwendung einer Modellverbindung (aromatische hydroxikarbonsäure) in den Konzentrationsverhältnissen des Wolkenwassers entsprechenden Lösungen, in mit OH-Stammen, die mit Reaktionen von Typ Fenton zustandegebracht wurden, vor sich gehenden Reaktionen, auch die im atmosphärischen Aerosol präsenten humusartigen stoffe zustandekommen. Er verweist auch auf die in den Absorptionseigenschaften des Wolkenwassers von statt gehenden, wegen der Präsenz der entstehenden organischen Stoffe verursachten Modifizierungen.

Tartalomjegyzék

KIVONAT.....	3
ABSTRACT	4
AUFZUG.....	4
TARTALOMJEGYZÉK	5
BEVEZETÉS.....	7
1. A LÉGKÖRI AEROSZOL MÉRET SZERINTI ELOSZLÁSA	8
2. A LÉGKÖRI AEROSZOL KELETKEZÉSE	9
2.1. ELSŐDLEGES FORRÁSOK.....	9
2.2. MÁSODLAGOS FORRÁSOK	11
2.2.1. <i>A másodlagos aeroszolképződés homogén fázisú reakciói</i>	14
2.2.2. <i>Heterogén fázisú reakciók</i>	17
3. A LÉGKÖRI AEROSZOLT FELÉPÍTŐ VEGYÜLETEK	20
3.1. EGYEDILEG AZONOSÍTHATÓ KOMPONENSEK	20
3.2. EGYEDILEG NEM AZONOSÍTHATÓ KOMPONENSEK	27
3.2.1. <i>Az egyedileg nem azonosítható szén feltételezett forrásai</i>	30
4. A LÉGKÖRI AEROSZOL HATÁSAI.....	32
4.1. AZ AEROSZOL RÉSZECSKÉK KÖZVETLEN HATÁSA AZ ÉGHAJLATRA	32
4.2. AZ AEROSZOL RÉSZECSKÉK KÖZVETETT HATÁSA AZ ÉGHAJLATRA	33
4.3. EGYÉB HATÁSOK.....	34
5. CÉLKITŰZÉS.....	36
6. A LÉGKÖRI AEROSZOL TERMIKUS-OXIDÁCIÓS TULAJDONSÁGAI	38
6.1. KÍSÉRLETI PARAMÉTEREK	38
6.1.1. <i>Mintavétel</i>	38
6.1.2. <i>Alkalmazott mérési módszer</i>	39
6.1.3. <i>Mintaelőkészítési módszerek</i>	40
6.2. A LÉGKÖRI AEROSZOL SZÉNTARTALMÁNAK MÉRET SZERINTI ELOSZLÁSA	40
6.3. A REGIONÁLIS FINOM AEROSZOL TERMIKUS-OXIDÁCIÓS TULAJDONSÁGAI	42
6.4. KONTINENTÁLIS HÁTTÉRAEROSZOL TERMIKUS-OXIDÁCIÓS TULAJDONSÁGAI	46
7. A FINOM AEROSZOLBAN TALÁLHATÓ HUMUSZSZERŰ ANYAGOK EREDETE.....	49
8. A HUMUSZSZERŰ ANYAG TALAJEREDETŰ ELŐVEGYÜLETEINEK FORRÁSMECHANIZMUSA	51
8.1. A LEBOMLÁS SORÁN KELETKEZŐ LEHETSÉGES ELŐVEGYÜLETEK.....	51
8.2. AZ ELŐVEGYÜLETEK TALAJBÓL A LÉGKÖRBE IRÁNYULÓ FLUXUSÁNAK BECSLÉSE	53
8.2.1. <i>A kis molekulatömegű vegyületek migrációja a talajban</i>	53
8.2.2. <i>A kis molekulatömegű alkotók légkörbe kerülése</i>	55
8.2.3. <i>A talajból a légkörbe irányuló fluxust befolyásoló paraméterek</i>	57
8.2.4. <i>A kis molekulasúlyú komponensek számított fluxusa</i>	58
9. AZ ELŐVEGYÜLETEK HETEROGÉN FÁZISÚ ÁTALAKULÁSA	64
9.1. A VIZSGÁLATOKHOZ HASZNÁLT MODELL OLDAT	64
9.2. A FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS MŰSZEREK.....	65
9.3. ABSZORPCIÓS TULAJDONSÁGOK	66
9.4. A KELETKEZŐ TERMÉK MOLEKULATÖMEG ELOSZLÁSA	70
9.5. A KELETKEZŐ TERMÉKEK POLARITÁSÁNAK VIZSGÁLATA	74

9.6. A KELETKEZŐ REAKCIÓTERMÉK KÉMIAI SZERKEZETE	77
9.7. A KELETKEZŐ HUMUSZSZERŰ ANYAG TERMIKUS-OXIDÁCIÓS TULAJDONSÁGAI	80
10. A FELHŐVÍZ ABSZORPCIÓJÁNAK BECSLÉSE	82
10.1. A FELHŐK ABSZORPCIÓJA.....	82
10.2. A MODELL FELHŐVÍZ ABSZORPCIÓJA.....	82
ÖSSZEFOGLALÁS.....	86
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	89
IRODALOMJEGYZÉK.....	91

Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a légköri aeroszolkutatás területén a figyelem egyre inkább a szerves összetevők vizsgálatának irányába fordult. Ennek oka egyrészt az, hogy a szerves anyagok vizsgálata nagyobb múltra tekint vissza, s így ismereteink is gazdagabbak e tekintetben. Másrészt az utóbbi években vált nyilvánvalóvá, hogy az aeroszol szerves vegyületei mellett a szerves anyagok is jelentős szerepet játszanak a légköri folyamatokban. A légköri aeroszolt felépítő anyagokra vonatkozó eddigi ismereteink a légköri aeroszol tömegének csupán 60-70 %-ára vonatkoznak, s az azonosíthatatlan részt nagy részben szerves anyagok képviselik, így a légköri aeroszol szerves vegyületeinek vizsgálata nagy jelentőséggel bír. Az aeroszol szerves anyagai tulajdonságainak vizsgálatán túl fontos azok eredetének (forrásainak) tisztázása is. Ez irányú vizsgálatok nélkülözhetetlenek ahhoz, hogy a légköri aeroszol éghajlati hatásait, valamint az emberi tevékenység során keletkező aeroszol éghajlati hatásainak mértékét jobban megismerjük.

A légköri aeroszol szerves anyagainak csak rendkívül hiányos ismeretekkel rendelkezünk. E hiányosságok már a szerves aeroszol mérésében is megnyilvánulnak, mivel a számos egyedileg azonosított alkotó ellenére a légköri aeroszol széntartalmú anyagainak vonatkozó megbízható, mennyiségi információink az összes szén méréséhez kapcsolhatók. Ezzel szemben az aeroszolt alkotó szerves vegyületek mérése a korszerű analitikai módszerekkel könnyen megvalósítható. A légköri aeroszol szerves anyagainak nemcsak a forrásait nem ismerjük, hanem a gázfázisú folyamataikról is csak nagyon keveset tudunk. A folyadékfázisban végbemenő reakciókat pedig szinte egyáltalán nem ismerjük, bár ezek a folyamatok a gázfázisú folyamatokkal együtt a szerves aeroszolképződésében jelentős szerepet töltenek be. A szerves vegyületek forrásait és e reakcióit a több évtizedes kutatásnak köszönhetően jól ismerjük.

Munkám során azt a célt tűztem ki, hogy az egyedileg nem azonosítható szerves aeroszol anyagainak eddigi ismeretlen forrását, illetve keletkezési mechanizmusát megismerjem. Választ kerestem arra a kérdésre, hogy az ismeretlen forrásból származó szerves anyag milyen éghajlati hatással bír.

1. A légköri aeroszol méret szerinti eloszlása

A légkörben a gázok mellett szilárd vagy folyékony részecskék is megtalálhatók, amelyeknek a levegővel alkotott kolloid diszperz rendszerét légköri aeroszolnak nevezzük (Mészáros, 1999). A légköri aeroszol részecskék nagysága a tág határok között változik, a molekulacsoportoktól egészen a 100 μm -es nagyságig terjed. A légköri aeroszolt így egy kolloid és egy durva diszperziójú rendszer folytonos átmenetének tekinthetjük. Az aeroszol részecskék nagyság szerinti eloszlása három logaritmikus-normál eloszlásból tevődik össze: nukleációs, akkumulációs és durva eloszlásból.

A nukleációs eloszlást (módust) a gőzök nukleációjával keletkező részecskék alkotják. Ezek a kisméretű részecskék, melyeknek átmérője néhány nm, gyorsan koagulálnak, melynek során méretük megnő. A koaguláció hatékonysága a részecskék méretének növekedésével csökken, ~100 nm-es részecskékénél már elhanyagolható.

Az akkumulációs tartományban a részecskék nagyságát tovább növeli a közvetlen gőzkondenzáció. A részecskék átmérője ebben a tartományban 0,1-1,0 μm . A nukleációs és akkumulációs eloszlást alkotó részecskéket együttesen finom részecskéknek nevezzük. A fő szerves alkotók (főleg szulfát) mellett ebben a frakcióban található a szerves anyag nagyobb hányada. Mivel az egyes részecskék tartózkodási ideje ebben a módban a leghosszabb (~7 nap), a légköri folyamatokban jelentős szerepet töltenek be. A légköri folyamatokban betöltött szerepüket kémiai összetételük és méretük is meghatározza, koncentrációjuk a hatás mértékéért felelős. A finom részecskéket a levegőből főleg a nedves ülepedés távolítja el.

A durva eloszlás főleg felszíni eredetű részecskék közvetlen emissziójának következménye, a részecskék átmérője rendszerint az 1-10 μm tartományba esik. Kémiai összetételükre a szerves anyagok domináns jelenléte jellemző, a szerves anyagok mennyisége ebben a mérettartományban csekély. A durva eloszlást alkotó részecskék elsősorban gravitációs ülepedéssel hagyják el a légkört.

2. A légköri aeroszol keletkezése

Láttuk, hogy az aeroszol kémiai összetételét és a méreteloszlását az aeroszol forrása határozza meg. Aeroszol részecskék elsődleges forrásokból közvetlenül a légkörbe kerülhetnek, vagy gázfázisú komponensekből a légkörben keletkeznek (másodlagos források). Elsődleges és másodlagos forrásból származó aeroszol antropogén és természetes eredetű is lehet.

2.1. Elsődleges források

Régóta ismert, hogy az óceánok az aeroszol részecskék elsődleges forrásai lehetnek. A tengervízben a hullámozgás hatására légbuborékok keletkeznek, melyek a felszínen szétpattannak. Ekkor apró cseppek jutnak a légkörbe, melyek elpárolgása után elsődleges aeroszol marad vissza (Woodcock, 1953). Ez az aeroszolforrás jelentősen függ a szélességtől. Az így keletkező tengeri só részecskék méretüknél fogva kölcsönhatásba lépnek a hosszuhullámú sugárzással, valamint felhőkondenzációs magokat alkothatnak. A tengeri só részecskék átmérője 0,05-10 μm -ig terjedhet, következésképpen légköri tartózkodási idejük nagyon eltérő lehet. Globálisan 1000-2000 Tg sórészecske kerül a légkörbe évente (Jaenicke, 1993).

Légköri aeroszol részecskéket a földfelszín mechanikai porlódása is eredményezhet. Az így keletkező aeroszol részecskék tömegének nagyobb hányada a durva frakcióban található. Talajeredetű részecskék a talaj és a szél kölcsönhatása révén kerülnek a légkörbe, azonban ehhez más mechanikai hatások is hozzájárulhatnak (állatok, gépjárművek, már mozgásban levő nagyobb részecskék). Ezek az aeroszol részecskék főként a sivatagi területekről, száraz tómedrekből, valamint olyan területekről származnak, ahol az emberi beavatkozás hatására a növényzet mennyisége lecsökkent, illetve a talajfelszín művelés alatt áll. A jelenlegi becslések szerint a talajeredetű részecskék eredetét tekintve az összes mennyiség 50 %-a talajműveléssel kapcsolatban keletkezik, így antropogén eredetűnek tekinthető, bár ez a feltételezés nagyon bizonytalan (Tegen és Fung, 1995). A talajeredetű aeroszol részecskék tartózkodási ideje a részecskék méretétől függ. A nagyobb részecskék a gravitációs ülepedéssel gyorsan elhagyják a légkört, míg az 1 mikrométernél kisebb átmérőjűek

tartózkodási ideje a szabad troposzférában néhány hét is lehet. Ezek a kis részecskék azonban kisebb mennyiségben fordulnak elő, az átlagos térfogathoz tartozó átmérő ugyanis 2-4 μm (IPCC, 2001). A légköri aeroszol durva frakciójának kémiai elemzése során elsősorban a szervesetlen alkotókat, ezen belül is a fémeket vizsgálják. Koncentrációjukat a talaj átlagos összetételéhez viszonyítva, a dúsulási tényezővel jellemzik. Évenként megközelítőleg 1000-5000 Tg aeroszol kerül a légkörbe talajeredetű folyamatokból (Duce, 1995).

A biomassa és a fosszilis tüzelőanyagok égetése a kontinensek felett jelentős elsődleges aeroszolforrás. Trópusi területeken évente kiterjedt erdőirtást végeznek főleg égetési technikával, ami nagy mennyiségben juttat különböző gázokat és aeroszol részecskéket a légkörbe. Az ilyen területek közül legjelentősebb a braziliai Amazonas területe, mivel itt találhatók a Föld legnagyobb erdőterületei (4 millió km^2) és az erdőégetés is itt a legnagyobb mértékű ($1,5\text{-}2 \cdot 10^6 \text{ ha év}^{-1}$) (Skole *et al.*, 1994). A természetben végbemenő égési folyamatok körülményei általában különböznek az ideálistól. Az égés során a CO_2 és H_2O mellett olyan anyagok is keletkeznek, melyek csak részlegesen oxidált állapotban vannak. Ezeket az anyagokat aeroszolfázisban, a finom módusban is megtalálhatjuk. A biomassa és a fosszilis tüzelőanyagok égetéséből származó szerves elsődleges aeroszol globális emissziója 45-80 Tg év^{-1} illetve 10-30 Tg év^{-1} (IPCC, 2001). Az égési folyamatok jelentik a korom egyetlen forrását. A biomassa égetés során évente 6-9 Tg korom keletkezik, a fosszilis tüzelőanyagok égetése során 6-8 Tg (Liousse *et al.*, 1996).

Az antropogén elsődleges aeroszol részecskék a közlekedés, szénégetés, cementipar, fémkohászat, hulladékégetés során keletkeznek. Az ilyen forrásokból a jelenlegi becslések szerint $\sim 100 \text{ Tg év}^{-1}$ (Andreae, 1995), $\sim 200 \text{ Tg év}^{-1}$ (Wolf és Hidy, 1997) aeroszol keletkezik, melyek átmérője nagyobb, mint 1 μm .

Vulkánkitörésekkor nagyobb mennyiségben - évente átlagosan $\sim 33 \text{ Tg}$ - hamu jut a légkörbe (esetenként a sztratoszférába) (IPCC, 2001).

A természetes eredetű elsődleges aeroszol egyik forrása a növényi anyagok légkörbe kerülése. A növényi viaszok szél hatására juthatnak a légkörbe. A levelek elektronmikroszkópos vizsgálata azt mutatta, hogy a viaszok a levél felületén kis kiemelkedéseket képeznek. A viasz-kiemelkedések mérete a mikrométer alattitól a mikrométeresig terjedhet, és különböző formájú lehet. Hall és Donaldson (1963) azt találták, hogy erős szélben ($>15 \text{ m s}^{-1}$) a levélen található növényi viaszok 50 %-a is a légkörbe juthat, melyek formája és mérete egy adott fajra jellemző. Kémiai

összetételükre a páratlan szénatomszámú n-alkánok (C_{27} - C_{33}) domináns jelenléte jellemző. Hildemann és munkatársai (1996) városi aeroszolt vizsgáltak, és azt találták, hogy a teljes aeroszoltömegnek kevesebb, mint 3 %-a származik ilyen elsődleges forrásokból. Vidéki aeroszólnál ez az érték természetesen nagyobb.

Elsődleges forrásokból származnak a biológiai részecskék is, mint a baktériumok, vírusok, gomba spórák, amelyek mindenhol jelen vannak a légkörben. Ezek mérete tág határok közt változik (Duce *et al.*, 1983), de legnagyobb mennyiségben a durva aeroszolfrakcióban fordulnak elő.

2.2. Másodlagos források

A másodlagos aeroszol részecskék a gőzhalmazállapotú vegyületekből a légkörben keletkeznek. A kémiai reakciókat követő gáz-részecske átalakulás heterogén, vagy homogén nukleációval történhet. A heterogén nukleáció során a felület nagyság szerinti eloszlásának maximumánál található részecskék tömege növekszik meg. Ehhez a folyamathoz a kondenzálódó gázfázisú anyagok kis túltelítettsége is elegendő. A homogén nukleáció során új részecskék képződnek, azonban ehhez rendkívül nagy túltelítettség szükséges. Ha a folyamatban két különböző anyagi minőségű komponens vesz részt a folyamat jóval kisebb túltelítettségen is végbemegy (Hegg *et al.*, 1993). A másodlagos aeroszol keletkezése szempontjából a felhőkben lejátszódó folyamatokat sem szabad elhanyagolni. A felhővízben lejátszódó folyadékfázisú kémiai reakciók során a felhővízben oldott anyagok reakcióba léphetnek egymással, melynek eredményeként a felhőcsepp elpárolgása után keletkező aeroszol részecske kémiai összetétele jelentősen megváltozhat (Stemmler és Gunten, 2000).

A légkörben legnagyobb koncentrációban előforduló kondenzációra képes alkotórész a vízgőz, mely a nyomgázokkal együtt homogén nukleációra képes. Kondenzációja a részecskék méretének függvényében, a homogén nukleációhoz képest már jóval kisebb túltelítettség értékeknél is bekövetkezik.

A másodlagos forrásokból származó aeroszol szervesen összetevőjének kiindulási vegyületei természetes és antropogén forrásokból származnak. A légköri aeroszolban található ammóniumion fő forrása a természetes eredetű ammónia, mely a

talajból és az állatok anyagcseréjének közvetítésével jut a légkörbe. Globálisan az ammónia forrása $\sim 55 \text{ Tg év}^{-1}$ nagyságú (Warneck, 1988.).

A nitrogén-oxidok (NO_x , N_2O) a nitrifikációs, denitrifikációs folyamatok során keletkeznek, és juthatnak a talajból a légkörbe. Az ily módon légkörbe kerülő nitrogén mennyisége évente $5,5\text{-}8 \text{ Tg}$ (Warneck, 1988). Globálisan másodpercenként ~ 100 villámlás következik be, melyek során NO képződik. Ebből a forrásból évente $5\text{-}8 \text{ TgN}$ jut a légkörbe (*ibid.*). A NO_x forrásokhoz az égési folyamatok (fosszilis tüzelőanyagok, biomassza égetés is hozzájárulnak (Mészáros 1999). Fosszilis tüzelőanyagok égése során $14\text{-}20 \text{ TgN}$, biomassza égetés során $\sim 12 \text{ TgN}$ jut évente a légkörbe (Warneck, 1988). Az ammónia oxidációjából $\sim 3 \text{ TgN}$ keletkezik. Globálisan a NO_x forrásai nitrogén egyenértékben kifejezve évente $39\text{-}48 \text{ Tg}$ (*ibid.*).

A légköri aeroszol szervesetlen alkotói közül a szulfátion is másodlagos folyamatokban keletkezik. A szulfát aeroszol kiindulási vegyületei az antropogén forrásból származó kén-dioxid, valamint a természetes forrásokból származó redukált kénvegyületek, főként dimetil-szulfid (DMS). Az antropogén és természetes forrásokat viszonylag jól ismerjük, az antropogén forrásokból évente globálisan, $\sim 100 \text{ Tg}$ a természetes forrásokból $\sim 140 \text{ Tg}$ szulfátrészecske származik (Andreae, 1995).

A másodlagos szerves aeroszol keletkezésében résztvevő gázfázisú szerves alkotók természetes és antropogén forrásokból egyaránt származhatnak. A növényekből több ezer egyedi vegyület szabadul fel, azonban kevesebb, mint 40 olyan vegyület van, melyek forrásának erőssége a légkör összetételét befolyásolhatja. Ezek közül főként a terpének vehetnek részt a másodlagos aeroszolképződésben, az izoprén fotooxidációja során elhanyagolható mennyiségben képződik aeroszol. (Guenther *et al.*, 2000, Pandis *et al.*, 1991). A terpének a természetben nagyon elterjedt aliciklusos vegyületek, melyek szénvázában több izoprénváz (C_5H_8) kapcsolódik össze. A monoterpének két, a szeszkviterpének három, a diterpének négy izoprénegységből épülnek fel. Terpéneket a növények illóolaja, valamint gyantája tartalmaz. Főbb képviselőik a limonén, fellandrén, mentán (monociklusos monoterpének), borneol, α -pinén (biciklusos monoterpének), cingiberén (monociklusos szeszkviterpén), abietinsav (biciklusos diterpén), oleanolsav (pentaciklusos triterpén). A monoterpének forrását $40\text{-}400 \text{ TgC év}^{-1}$ nagyságúra becsülik (IPCC, 2001).

Városi területeken az illékony szerves anyag emissziója jelentős. Az itt azonosítható anyagok főként a fosszilis tüzelőanyagok égése során jutnak a légkörbe, de természetes forrásból származó alkotókat is találhatunk. Legnagyobb mennyiségben

alifás karbonsavakat, alifás dikarbonsavakat és alifás polikarbonsavakat találhatunk (Rogge *et al.*, 1993). A biomassza égetés során is számos egyedileg azonosítható komponens kerül a légkörbe, melyek az égési körülmények között illékonná válnak, majd aeroszolfázisba kerülnek. A biomassza égetés területén gyűjtött aeroszolban azonosított szénhidrátok, anhidrocukrok, cukoralkoholok a cellulóz oxidációja során keletkeznek, a di- és trikarbonsavak, az oxo- és hidroxikarbonsavak, valamint aromás komponensek a fát felépítő lignin építőegységei, illetve azok származékai (Graham *et al.*, 2002). Az illékony anyagok forrásairól mennyiségi információink nagy bizonytalansággal jellemezhetők, ennek oka az illékony szerves anyagok többségének rövid légköri tartózkodási ideje, valamint földrajzilag változó forrásai (IPCC, 2001). Modellszámításokhoz javasolt emissziós értékek a 2000-es évre a fosszilis tüzelőanyag égéséből származó illékony szerves anyagra $\sim 161 \text{ TgC év}^{-1}$, a biomassza égetésre vonatkozóan $\sim 33 \text{ TgC év}^{-1}$, a vegetációból származó forrásokra $\sim 377 \text{ TgC év}^{-1}$ (IPCC, 2001). Meg kell jegyezni azonban, hogy a légkörbe kerülő illékony anyagok csak egy részéből lesz másodlagos aeroszol. Andreae és Crutzen (1997) szerint $300\text{-}500 \text{ TgC év}^{-1}$ illékony szerves anyag emissziót feltételezve, globálisan a biogén elővegyületekből képződő aeroszol mennyisége évente $30\text{-}270 \text{ Tg}$.

A másodlagos aeroszolképződés során oxidáló ágensként a hidroxilgyökök, az ózon, és a nitrátgyökök szerepelhet. Mivel forrásuk és nyelőjük fotokémiai, ezért napszaktól függően létezhetnek. A nitrátgyökök csak éjjel van jelen számottevő koncentrációban, mivel napfény hatására fotolizál, az O_3 koncentrációja a délutáni órákban a legmagasabb, míg a hidroxilgyökök számottevő koncentrációban csak nappal van jelen, mivel főleg az ózon fotolízisével keletkező szinglet oxigén és víz reakciójában keletkezik:



A biogén eredetű alkotók aeroszolképző képességét vizsgálva azt találták, hogy O_3 -nal, NO_3 -tal történő oxidáció több aeroszolt eredményez, mint az OH gyökkel történő oxidáció (Hoffmann *et al.*, 1997). Azonban a szennyezett területeken kívül az O_3 és NO_3 koncentrációja kicsi, így globálisan az illékony szerves anyagok oxidációja az OH gyökökkel megy végbe (IPCC, 2001).

Gázfázisú reakciói során az OH gyök majdnem minden szerves anyaggal reakcióba lép, csak azokkal a halogéntartalmú szerves anyagokkal nem, melyek nem

tartalmaznak hidrogénatomot. (Atkinson, 2000). Felhőkben az OH gyök homogén fázisú (gázfázisú) reakciói nagy jelentőségűek a heterogén fázisú reakciókhoz képest, ugyanis az aeroszol részecskék OH gyök felvételi sebessége perc nagyságrendű, míg a gázfázisban az élettartam ~ 1 s a gyors kémiai folyamatok miatt (Jakob, 2000). A gázfázisú folyamatokban olyan anyagok keletkezhetnek, melyek vízdoldhatósága megnövekszik, így ezek az anyagok a felhővízbe kerülhetnek, ahol másodlagos aeroszolképződési folyamatokban vehetnek részt (Blando és Turpin, 2000). A gőzhalmazállapotú anyagokból keletkezett oxidált forma gőznyomása általában sokkal alacsonyabb, mint a redukált komponensé. Ahhoz viszont, hogy gőzfázisból nukleációval másodlagos aeroszol képződjön, az oxidációs reakcióban keletkező gőzhalmazállapotú anyagok koncentrációjának elég nagynek kell lennie. Másodlagos aeroszol általában nem képződik, ha az oxidációs reakció lassú, vagy ha az oxidált forma gőznyomása nagyobb, mint a redukált formáé.

2.2.1. A másodlagos aeroszolképződés homogén fázisú reakciói

A szervesetlen vegyületek másodlagos aeroszolképződésben betöltött szerepét jól ismerjük. A kéntartalmú elővegyületekből kiinduló gázfázisú szulfátképződés (kénsavképződés) többlépcsős folyamat. Az óceánok felett a biológiai forrásból származó dimetil-szulfid légköri reakcióiban OH gyökkel reagál, a reakcióban nagyobb mennyiségben CH_3S gyök, kisebb mennyiségben $\text{CH}_3\text{S}(\text{OH})\text{CH}_3$ addukt keletkezik. A CH_3S gyök további reakcióiban molekuláris oxigénnel reagál metilgyök és kén-dioxid képződése közben. Az így keletkező, illetve a kontinensek felett főleg antropogén forrásból származó kén-dioxid szulfáttá oxidálódásának első lépésében OH gyökkel reagál. A folyamatban HSO_3 gyök keletkezik, mely O_2 -nel reagálva hidroperoxilgyöket és kén-trioxidot eredményez. A keletkező kén-trioxid vízgőzzel kénsavat alkot, mely a vízgőzzel gyorsan kondenzál kis folyadékcseppeket képezve. A kén-dioxid gázfázisú oxidációját tekintve az első folyamat (reakció OH gyökkel) a sebességmeghatározó (Warneck, 1988; Mészáros, 1999).

A nitrogén-dioxidból gázfázisban nitrát képződhet, mely a szulfát mellett jelentős alkotója a légköri aeroszolnak. A nitrogén-monoxid a szénhidrogének és az OH gyök között végbemenő reakcióban képződő alkilgyök molekuláris oxigénnel lejátszódó reakciójában keletkező alkilperoxi gyökkel reagálhat. A reakció eredményeként

nitrogén-dioxid képződik. A gázfázisban a nitrát a nitrogén-dioxid és az ózon reakciójában jön létre (Mészáros, 1999).

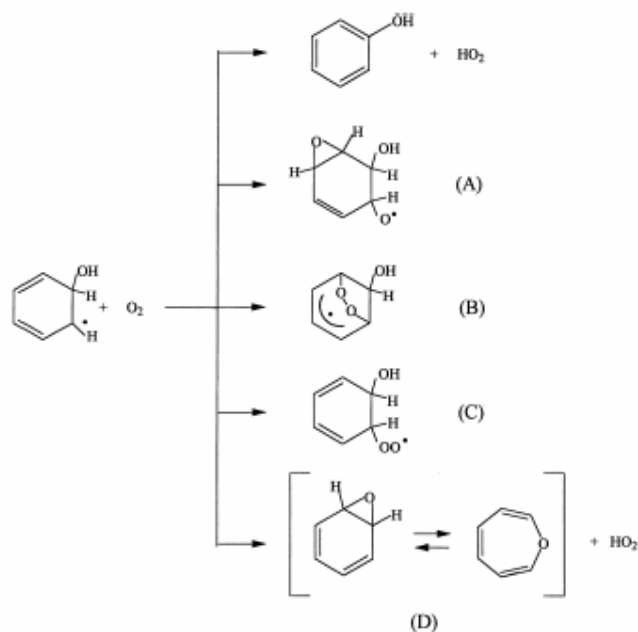
A légkörben az ammónia az egyetlen komponens, amely képes a kénsav és a salétromsav közömbösítésére. A folyamat eredményeként az ammónia ammóniumionként az aeroszolfázisba kerül (Warneck, 1988).

A fontosabb szerves aeroszolalkotó vegyületek képződése már régóta vizsgált, ismert terület. Látható, hogy a szerves alkotók másodlagos aeroszolképződésben jelentős szerepet töltenek be, azonban az aeroszolképződés során lejátszódó reakciók, a szerves vegyületekkel ellentétben alig ismertek. Az egyes vegyületcsoportok reakciói közül legfeljebb a kezdeti néhány lépést ismerjük.

Az alkánok, alkének (terpének), alifás aldehidek, alkoholok, ketonok, alifás és ciklikus éterek, glioxálok, acetálok, telítetlen α,β -karbonilok, alifás észterek gázfázisú koncentrációját az OH gyökkel történő reakciójuk határozza meg. A reakció főként H-atom absztrakcióval jár. Alkének esetében az OH gyök a kettőskötésre addicionálódik. Aldehidek esetén a reakció a CHO csoporton játszódik le, alkoholok esetében 90 %-os valószínűséggel az OH csoport melletti metilénecsopotról történik H-atom absztrakció. A keletkező gyökök további reakciójukban O_2 -nel reagálnak peroxigyököket képezve (Atkinson, 2000). Meg kell jegyezni, hogy az izoprén fotooxidációja során keletkező aeroszol mennyisége a reagáltatott komponens mennyiségéhez képest (aeroszol hozam) elhanyagolható. (Pandis *et al.*, 1991) Ezzel szemben terpének esetében az aeroszol hozam 30-100 % is lehet (Atkinson, 2000). Calogriou és munkatársai összefoglaló cikkükben számos terpén ismert oxidációs termékét mutatják be. A monoterpének oxidációját nappal az OH gyök és az ózon végzi, míg éjszaka az ózon mellett a NO_3 gyök jut szerephez. A folyamatok egymáshoz viszonyított jelentősége erősen függ az oxidáló ágens koncentrációjától és a monoterpén reakcióképességétől.

Az aromás vegyületek fotooxidációja során bekövetkező aeroszolképződést többen tanulmányozták. Forstner és munkatársai (1997), valamint Odum és munkatársai (1997) arra a következtetésre jutottak, hogy az aromás szénhidrogének jelentős és feltehetően meghatározó szerepet játszanak a másodlagos aeroszolképződésben városi területeken. A benzol és az alkilszubsztituált aromás komponensek reakcióját a OH gyökkel történő reakció határozza meg, melynek során az alkilszubsztituensből H-atom elvonás történik (a benzol esetében a gyűrű C-H kötéséből történik az absztrakció). Az alkilszubsztituált anyagok H-atom absztrakciója utáni reakciók az alkilgyök reakcióihoz hasonlóak. A meghatározó folyamat azonban a OH gyök aromás gyűrűre történő

addicionálódása, mely OH-aromás addukt keletkezéséhez vezet (hidroxihexadienilgyök, illetve ennek alkilszubsztituált származéka). A reakció egyensúlyi folyamat, az addukt élettartama 298 K-en 0,2-0,3 s. Ez a reakció az összes reakció 90 %-át adja. A képződő addukt O_2 -nel és NO_2 -dal reagálhat, a meghatározó reakció az oxigénnel játszódik le. Ezeket a reakciókat az alábbi ábra mutatja.



1. ábra. Az OH-aromás addukt oxigénnel lejátszódó reakcióinak termékei
(Atkinson, 2000).

Az A-D jelű anyagok további reakcióiban a gyűrűs szerkezet felhasadásával telítetlen karbonilok, dikarbonilok és epoxi-karbonilok keletkeznek.

A telítetlen oldalláncot tartalmazó aromás vegyületek (sztirén) OH gyökkel történő reakciójának első lépésében a reagens a kettőskötésre adicionálódik. A benzaldehid az alifás aldehidekhez hasonlóan viselkedik, a reakciók kizárólag a CHO csoporton játszódnak le. A dimetil származékoknál azonban az OH addíció is jelentős. A fenolos komponensek (fenol, krezolok, dimetilfenolok, trimetilfenolok) meghatározó reakciói OH gyökkel és NO_3 gyökkel történnek. Az OH gyökkel történő reakció analóg az aromás szénhidrogének reakciójával, a meghatározó reakcióút az OH-fenol addukt képződése. A keletkező reakciótermék kizárólag O_2 -nel reagál a troposzférában, a képződő termékek és a reakció mechanizmusa azonban nem ismert (Atkinson, 2000).

2.2.2. Heterogén fázisú reakciók

A szerves vegyületek gázfázisú reakcióihoz hasonlóan a heterogén fázisban lejátszódó reakciók is jól ismertek. A levegőkémia irodalmában heterogén fázisú reakciók alatt az aeroszol fázisban (folyadék és szilárd fázisban) végbemenő reakciókat is értik.

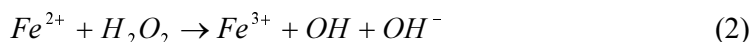
Gázfázisban a nitrogén-dioxid és ózon reakciójában NO_3 gyök keletkezik, ami nitrogén-dioxiddal dinitrogén-pentoxidot alkot. Ez a komponens gázfázisban vízgőzzel csak lassan reagál, vizes fázisban azonban a folyamat gyorsabban lejátszódik, melynek eredményeként salétromsav képződik, amit az ammónia semlegesít (Warneck, 1988).

A kéntartalmú vegyületekből gázfázisban keletkező vagy közvetlenül kibocsátott kén-dioxid, vízben abszorbeálódik, majd O_2 , O_3 vagy H_2O_2 hatására oxidálódik. Az oldódás után keletkező HSO_3^- és SO_3^{2-} ion oxigénnel történő folyadékfázisú oxidációját Fe^{3+} és Mn^{2+} ionok katalizálják. Az ózonnal történő oxidáció pH=5 fölött válik számottevővé, ami különösen tengeri felhőkben jelentős. A hidrogén-peroxiddal történő reakció is gyors folyamat, a reakcióban a fémionok katalitikus szerepet játszanak. OH és HO_2 gyökök is oxidálhatják a szulfitionokat. Ezek a gyökök kimosódhatnak a gázfázisból, de keletkezhetnek a hidrogén-peroxid fotolízisével, valamint fémionok is hozzájárulhatnak keletkezésükhöz. Feltételezhető, hogy a kén-dioxid szulfáttá alakulása széntartalmú részecskéken is végbemegy.

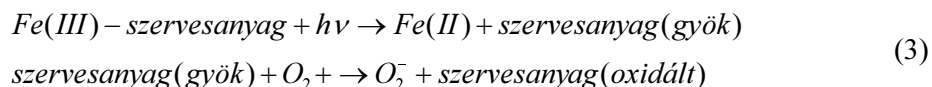
A szerves vegyületek heterogén fázisú reakciói a gázfázisú reakciókhoz képest még kevésbé ismertek. A szerves anyagok, illetve a felhővíz lehetséges heterogén fázisú oxidáló ágenseire vonatkozóan bővebb információt találhatunk az irodalomban (Jakob, 2000). A szerves anyagok oxidációja szempontjából a felhővízben szóba jöhető reagensek hasonlóan a szerves anyagokhoz az ózon és a hidrogén-peroxid, illetve az ebből képződő OH gyök. Mivel azonban az ózon oxidáló képessége csak a felhővíz átlagos pH-jánál nagyobb pH-n jelentős, a reagensek közül az OH gyök szerepe a meghatározó. Felhőkémiai modellek eredményei szerint a gázfázisú OH koncentráció felhős időszakban ~50 %-kal kisebb, mint felhőmentes környezetben. A kimosódás a OH gyökök folyadékfázisú koncentrációjának 80 %-áért felelős (Hermann *et al.*, 2000). A folyadékfázisban helyben keletkező OH gyökök főként a hidrogén-peroxid és a Fe^{2+} ion, illetve kisebb részben a Cu^{2+} ion reakciójában keletkezhetnek (Jacob 2000). Ezt a reakciót Fenton reakciónak nevezzük, melyet az alábbiakban részletezek.

A Fe^{2+} és Fe^{3+} együttes koncentrációja a légkörben $3 - 200 \text{ ng m}^{-3}$, míg a Cu^+ és Cu^{2+} koncentrációja $0,3 - 4 \text{ ng m}^{-3}$ (Pike és Moran, 2001). A felhővízben koncentrációjuk $0,1\text{-}20 \mu\text{M}$ Fe^{2+} és Fe^{3+} és $0,001\text{-}0,3 \mu\text{M}$ Cu^+ és Cu^{2+} (Anastasio *et al.*, 1994). A felhővízben a Fe^{2+} ion feltehetően szabad formában van jelen, míg a Fe^{3+} ion komplexet képezhet a OH^- , SO_4^{2-} és szerves ionokkal (pl.: oxalát) (Jakob, 2000). A rézionok jelentős része szerves komplexek formájában van jelen, így a szabad Cu^{2+} koncentráció a felhővízben csak $10^{-12}\text{-}10^{-11} \text{ M}$ (Spokes, 1996). Ilyen kis koncentrációban a rézion nem játszik meghatározó szerepet az OH gyök képződésében.

Heterogén fázisban az OH gyök potenciálisan a Fe^{2+} Fenton reakciójából származik. Ezt felhővízzel történő laboratóriumi mérések is alátámasztották. A mérések azt mutatták, hogy a $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ ciklus a heterogén fázisban *in situ* keletkező OH gyök legnagyobb forrása, az átlagos nappali képződési sebesség $10 \mu\text{M h}^{-1}$ (Arakaki és Faust, 1998). A lejátszódó reakció:

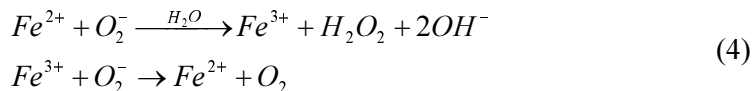


Meg kell jegyezni, hogy a reakcióban keletkező Fe^{3+} ion és az OH^- reakciójában $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ komplex képződik, melynek fotolízis hatására bekövetkező bomlása során OH gyök és Fe^{2+} keletkezik (Faust és Hoigne, 1990; Mészáros, 1999). A reakció tehát a felhővízben a Fe^{2+} ionra nézve katalitikus. A felhővízben a Fe(II) forrásához hozzájárulhat a Fe(III)-szerves anyag komplex fotolízise. Fe(III)-oxalát esetében a komplex fotolízisének sebessége 2 nagyságrenddel nagyobb, mint a $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ komplexé (Zuo és Hoigne, 1992). A fotolízishez kapcsolható folyamatok azonban nem tisztázottak. Aeroszokok vizes extraktumának fotolízisével szabad Fe^{2+} koncentrációnövekedést mutattak ki (Seifert *et al.*, 1996). Lehetséges azonban, hogy a Fe^{2+} koncentrációjának növekedéséhez más folyamatok is hozzájárulnak, például a Fe^{3+} ion szuperoxid gyökkel (O_2^-) történő reakciója. Megvilágított felhővíz mintákban a HO_x koncentrációja kismértékű korrelációt mutat az összes vasion koncentrációjával (Anastasio *et al.*, 1994). A lejátszódó reakciók:

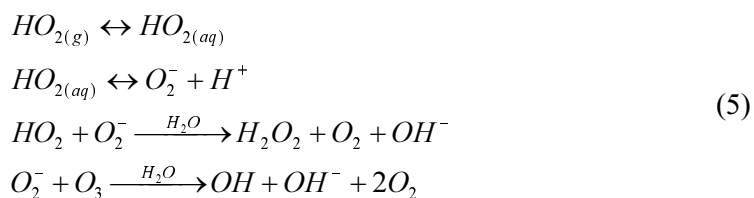


Fényelnyelő tulajdonsággal rendelkező szerves anyagok is hozzájárulhatnak az OH gyök képződéséhez. Saxena és Hildemann (1996) a felhővízben oldott szerves anyagok közül számos ilyen tulajdonsággal rendelkező karbonilt és ketokarbonsavat azonosított.

A Fe^{3+} ion szuperoxid ionnal gyökkel is reagálhat, a folyamatban Fe^{2+} képződik. Szuperoxid gyökkel a Fe^{2+} ion is reagálhat. A folyamat során keletkező hidrogén peroxiddal azonban tovább reagálhat a már ismert reakcióúton. A feltételezhetően lejátszódó reakciók (Jakob, 2000):



A szuperoxid gyök a hidroperoxil gyökből keletkezhet, a két komponens reakciójából viszont hidrogén-peroxid jöhet létre. Érdemes megjegyezni, hogy OH gyök a szuperoxid gyök és az ózon reakciójában is keletkezhet. A lejátszódó reakciók (Jakob, 2000):



Faust és Allen (1992, 1993) valamint Anastasio és munkatársai (1994) azt találták, hogy a felhővíz besugárzásával is képződik az oldott szerves szén koncentrációjának arányában HO_x és H_2O_2 . A szerzők szerint a légkörben ez a folyamat határozza meg a HO_x és a H_2O_2 forrását.

3. A légköri aeroszolt felépítő vegyületek

A légköri aeroszol szervesetlen anyagait a kontinensek felett a szulfát, ammónium, nitrát, valamint fémek alkotják, óceánok felett főként nátrium, klorid és szulfácion képviseli a szervesetlen anyagokat. Az elsődleges szénvegyületek közvetlenül a forrásokból származnak, ebbe a csoportba tartozik az égési folyamatokban keletkező korom is. A másodlagos szén képvisező komponensek gőzhalmazállapotú anyagokból keletkeznek a légkörben lejátszódó reakciók során. A légköri aeroszol összetétele függ az aeroszol forrásaitól és az öregedési folyamatoktól, mivel a bennük levő szerves vegyületek a légkörben különböző fotokémiai reakciókban vesznek részt.

A légköri aeroszol vizsgálatát általában szűrőre gyűjtött mintából végzik. Ilyen mérések több mintavételi hibát foglalnak magukba. A mintavétel során az illékonyabb komponensek eltávozhatnak, illetve gázfázisú vegyületek kondenzálódhatnak. A szűrőn erős oxidálószer (O₃) hatására oxidáció is történhet, így az oxigéntartalmú vegyületek mért koncentrációját a légköri koncentráció felső határának tekinthetjük.

3.1. Egyedileg azonosítható komponensek

A légköri aeroszol szervesetlen vegyületeinek egyedi azonosítása könnyen megvalósítható. A szerves anyagok egyedi azonosítása során szerves oldószerrel történő extrakciót alkalmaznak. Ilyen módszerrel a szerves vegyületek közül számos vegyületet egyedileg is sikerült azonosítani. Ezek együttes tömege szénegyenértékben kifejezve az összes szénhez képest <20 %. Pio és munkatársai (2001a) diklórmétánnal extrahált vidéki aeroszolimintából kb. 400 egyedi vegyületet azonosítottak, ami a szerves extraktum csupán 4 %-át jelentette. Az aeroszol légköri folyamatokban betöltött szerepének megértése miatt a vízoldható anyagok vizsgálata később nagyobb szerephez jutott, ám az egyedileg azonosított anyagok mennyisége ebben az esetben sem volt nagy (a vízoldható szén ~10 %-a) (Mayol-Bracero *et al.*, 2002).

A kén-dioxidból képződő kénsav fagyadékcseppeket hoz létre. A kénsavrészecskéket az ammónia részben vagy teljesen semlegesíti, így az aeroszolban található kén a hozzáférhető ammónia mennyiségétől függően ammónium-szulfát vagy ammónium-biszulfát formájában található (Mészáros, 1999).

Az ammónia a légkörben a nitrogén-oxidok oxidációja során képződött salétromsavat is képes semlegesíteni. A keletkező ammónium-nitrát az aeroszolfázisban és a gázfázisban is megtalálható, az egyensúly a hőmérséklet függvénye. A finom aeroszolban található nitrát koncentrációjának maximuma télen jelentkezik, nyáron a nitrát inkább a gázfázisban található. Ha a hőmérséklet 15-20 °C alatti, a nitrát nagyobb része aeroszolfázisban található. Az egyensúlyt a hőmérséklet mellett az egyes komponensek koncentrációi és a relatív nedvességtartalom is meghatározza (Mészáros, 1999).

Kontinentális területeken az ammónium-, szulfát- és nitrátionok mellett az aeroszolban nátrium-, kálium-, kalcium-, magnéziumionokat is találhatunk. A nátrium főként a durva módusban fordul elő, bár télen a finom tartományban is találhatunk nátriumionokat. A káliumion is főként a durva frakcióban mérhető, a finom frakcióban található káliumion forrását égési vagy biológiai folyamatok jelentik. A kalcium- és magnéziumion főként a durva mérettartományban fordul elő (Mészáros, 1999). Az Al, Mn, Si, Fe a légköri aeroszolban is viszonylag nagy koncentrációban van jelen a nyomelemekhez (V, Cr, Cu, Pd, Cd, Zn) képest. Előbbiek főleg a durva mérettartományban dúsulnak, míg utóbbiak inkább a finom aeroszolban fordulnak elő. Kis koncentrációjuk ellenére jelentős szerepet kapnak a folyadékfázisú reakciók szabályozásában aeroszolfázisban vagy a felhővízben.

A szerves anyagok közül n-alkánokat vidéki és városi aeroszolban is azonosítottak. Vidéki aeroszolban ilyen vegyületeket a C₁₃-C₄₀-es tartományban találtak, amelyen belül a koncentráció maximuma a C₂₇, C₂₉, C₃₁-es szénatomszámnál volt megfigyelhető, ami nem meglepő, hiszen a növényekben a C₂₉-es és C₃₁-es szénatomszámú alkán az összes n-alkán 90 %-át képviseli (Pio *et al.*, 2001a; Rogge *et al.*, 1993). Ezek mellett a páratlan szénatomszám dominancia is a természetes forrásokra utal. Ennek jellemzésére használják szénatomszám preferencia indexet (CPI), ami a páros vagy páratlan szénatomszámú homológok koncentrációjának aránya. A számlálóban a természetes forrásokból származó homológok szerepelnek, melyek alkánok esetében a páratlan szénatomszámúak. Vidéki mintákban a CPI értéke 2,9 körülnek adódott a C₂₁-C₃₆ szénatomszám tartományban. A nagyobb szénatomszámú alkánok a növényi viaszokból származhatnak, míg a kisebb szénatomszámúak a mikroorganizmusok, pollenek, jelenlétéhez, valamint antropogén forrásokhoz kapcsolhatók (Pio *et al.*, 2001b). N-alkánokat városi aeroszolban is kimutattak. Ilyen területeken a forrásokat, a természetes forrásokon kívül a fosszilis tüzelőanyagok

égetése, valamint a biomasza (fa, növényi hulladékok) égetése képviseli. A városi területeken az antropogén források miatt a páratlan szénatomszám dominancia nem annyira jelentős, mint vidéki minták esetében. Városi aeroszolban az antropogén források jelenléte miatt ez a mérőszám kisebb, mint vidéki aeroszol esetében, ugyanis a mineralizálódás során a szénatomszám dominancia megszűnik, így a fosszilis tüzelőanyagokban a $CPI \approx 1$. Didyk és munkatársai (2000) santiago-i aeroszolban a n-alkánokat a C_{15} - C_{34} -es tartományban mutatták ki, a CPI értéke 1,11-nek adódott. A C_{29-33} -as szénatomszámtartományban azonban városi aeroszol esetében is a páratlan szénatomszám a C_{29} és C_{31} dominál, ami a természetes forrásokra utal.

A nyílt szénláncú aldehidek, ketonok, alkoholok közül a n-aldehidek vidéki aeroszolban C_8 - C_{35} -ös tartományban találhatók, páros vagy páratlan szénatomszám dominanciát nem mutatnak. Forrásaikat illetően feltételezhető, hogy a 20-nál nagyobb szénatomszámú komponensek közvetlen természetes forrásokból származnak, míg a kisebb szénláncúak az alkánok oxidációja során jönnek létre (Pio *et al.*, 2001b). Rogge és munkatársai (1993) városi aeroszolban az alifás aldehidek közül egyedileg csak a nonanalt azonosították. Forrásaira vonatkozólag feltételezték, hogy az olajsav oxidációja során keletkezik, mely pl. sütés során jut a légkörbe. Ketonok közül a n-alkán-2-on típusú vegyületeket vidéki aeroszolban mutatták ki. Feltételezhető, hogy ilyen anyagok egyaránt származhatnak antropogén forrásokból, illetve a növényi viaszokból, de keletkezhetnek fotokémiai reakciókban is (Simoneit *et al.*, 1988). Vidéki aeroszolban e vegyületeket a C_{12} - C_{31} -es szénatomszám tartományban azonosították, ahol a CPI egynél sokkal nagyobb értéke (Ez esetben, a számlálóban a páros szénatomszámú homológok mennyisége szerepel) a természetes forrásokra utal (Pio *et al.*, 2001b). N-alkoholok a növényi viaszok révén kerülhetnek a légköri aeroszolba. Páros szénatomszám dominanciát mutatnak ($CPI=6,8-32,5$), ami a természetes eredetet erősíti meg. Vidéki mintákban a C_{10} - C_{35} -ös tartományban azonosítottak n-alkoholokat. A maximális koncentrációt a C_{26} - C_{30} -as tartományban mérték (Pio *et al.*, 2001b).

A szénhidrátok főként a biomasza égetés során kerülnek a légkörbe. A biomaszában a biopolimerek képezik a legnagyobb mennyiségű szerves anyagot, közülük a leggyakrabban cellulóz, lignin, hemicellulóz fordulnak elő. Ezekből az anyagokból égési folyamatok során illékony vegyületek szabadulhatnak fel. A cellulóz égése során a hőmérséklettől függően két különböző módon bomlik kisebb molekulatömegű alkotókra. Ha a hőmérséklet $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatti, depolimerizáció, víz kilépés, fragmentáció és oxidáció, majd végül szenesedés következik be. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ feletti

hőmérsékleten kötés-hasadás, bomlási és diszproporcionálódási folyamatok játszódnak le, melyek során kátrányos anhidrocukrok és illékony anyagok keletkeznek. A második folyamat során keletkeznek a forrásokra jellemző nyomjelző anyagok, például a levoglukozán, ami a glükóz 1,6-anhidridje. Ez a vegyület a finom aeroszolban található és 8 óra tartózkodási idő után sem alakul át (Simoneit, 2002). Graham és munkatársai biomassza égetésből származó aeroszol vízzoldható vegyületeit vizsgálták. Az elemzés során 52 egyedi vegyületet azonosítottak, melyeket 5 különböző csoportba soroltak. Az egyedileg azonosított vegyületek összes mennyisége az összes szén 4-8 %-a, a vízzoldható szén 7-13 %-a volt. Az anhidrocukrok csoportja képviselte az összes azonosított vegyület többségét. Ezen belül is a levoglukozán volt a legnagyobb mennyiségben előforduló komponens. Ez a vegyület az összes szén 1-6 %-át, a vízzoldható szén 4-8 %-át alkotta. A cukrok/cukoralkoholok csoportjába tartozó vegyületek közül glükózt, galaktózt, mannózt azonosítottak. A szerzők szerint ezeknek a vegyületeknek elsődleges biológiai forrásai is lehetnek, ám főként az égés során a poliszacharidok és egyéb növényi anyagok lebomlása során keletkeznek (Graham *et al.*, 2002).

Telített nyílt láncú karbonsavakat vidéki, városi és biomassza égetésből származó aeroszolban is találtak. Vidéki mintákban a páratlan szénatomszám dominanciát mutató karbonsavak a C_7 - C_{34} -es tartományban találhatók (Pio *et al.*, 2001a; 2001b). Zheng és munkatársai (1997) szerint a növényi viaszokból származó nyílt láncú karbonsavak a C_{20} és C_{34} -es tartományban fordulnak elő. A $C < 20$ tartományban a források részben mikrobiológiai eredetűek lehetnek (Abas és Simoneit, 1996; Simoneit és Mazurek, 1989). Kis szénatomszámú (C_{18}) nyílt láncú karbonsavak antropogén forrásokból, dízelüzemű járművekből, a gumibroncsok hulladékából is keletkezhetnek (Rogge, 1997). A zsírsavak közül a fosszilis tüzelőanyagok égése során a legnagyobb mennyiségben palmitinsav (C_{16}) keletkezik. Városi aeroszolban zsírsavakat a C_9 - C_{30} tartományban találtak (Rogge *et al.*, 1993).

A telítetlen nyílt láncú zsírsavak mikrobiológiai forrásokból, valamint növényi vagy állati alkotók égésekor keletkeznek, C_{16} , C_{18} telítetlen karbonsavak sütés során is a légkörbe kerülhetnek. Bár tudjuk, hogy számos telítetlen zsírsav kerül a légkörbe, városi aeroszolban csak az olajsavat sikerült azonosítani, ami azt mutatja, hogy a komponensek fő nyelő folyamatai a fotokémiai reakciók, melyek során aldehidek, karbonsavak, és dikarbonsavak keletkeznek (Rogge *et al.*, 1993). Pio és munkatársai

szerint (2001a) az általuk vizsgált vidéki aeroszolban azonosított oxo-karbonsavak a ciklikus olefinek és a telítetlen zsírsavak fotooxidációjának termékei.

Alifás dikarbonsavak keletkezhetnek légköri reakciókban (Grosjean és Seinfeld, 1989), valamint közvetlenül antropogén forrásokból is származhatnak: C₂-C₁₀ szénatomszámú dikarbonsavakat dízelüzemű járművek kipufogógázában is azonosítottak. A legnagyobb koncentrációban metilmaleinsavat, borostyánkőssavat, és maleinsavat találtak (Kawamura és Kaplan, 1987). Dikarbonsavak pl. hússütés során is kerülhetnek a légkörbe, ilyen forrásokból C₄-C₈ dikarbonsavak (legnagyobb mennyiségben adipinsav (C₆)) jut a légkörbe (Rogge *et al.*, 1993). Ezt a komponenst vidéki aeroszolmintákban is azonosították (Pio *et al.*, 2001b). Növények és fák, valamint a talaj szerves anyagainak pirolízise során keletkező aeroszol C₄-C₉ dikarbonsavakat tartalmaz (Pereira *et al.*, 1982). A 10-24-es szénatomszámú karbonsavak a vegetációból származó hidroxikarbonsavak lehetséges oxidációs termékei (Simoneit és Mazurek, 1982). Rogge és munkatársai városi aeroszolban a dikarbonsavak közül C₃-C₉-es tartományban azonosítottak elágazó szénláncú és szubsztituált dikarbonsavakat (Rogge *et al.*, 1993). Alifás dikarbonsavakat vidéki mintákban is azonosítottak. Yokouchi és Ambe (1986) mérései szerint a legnagyobb koncentrációban azelainsav (C₉ dikarbonsav) fordult elő, míg C₁₃-C₁₆ dikarbonsavak csak nyomokban voltak kimutathatók. A biomassa égése során alifás dikarbonsavak is képződhetnek. Graham és munkatársai (2002) biomassa égésből származó aeroszol vizes extraktumából C₃-C₆ és C₉-es dikarbonsavakat azonosítottak. Oxálsavat is detektáltak, de mennyiségileg azonosítani a származék instabilitása miatt nem sikerült. A trikarbonsavak közül a propán-1,2,3-trikarbonsavat azonosították. Biomassa égetése során ezek a vegyületek az égési folyamatban a cellulóz, hemicellulóz, lignin pirolízisével keletkezhetnek. A biomassa égetésből származó aeroszolban az oxo- és hidroxikarbonsavak az azonosított vízzeloldható szén 8-23 %-át tették ki. Ezek az anyagok feltehetően nemcsak közvetlenül a biomassa égetés során keletkeznek, hanem biológiai eredetű gázok, vagy illékony, égésből származó komponensek oxidációjával is (Graham *et al.*, 2002). Az oxosavak csoportjába 4 egyedileg azonosított komponens tartozik, melyek közül a glioxálsav volt a legjelentősebb. A hidroxikarbonsavak közül eddig csak a glikolsavat azonosították, mely feltehetően a biomassa égetése során keletkezik, de forrásaihoz a biogén emisszió is hozzájárulhat (Graham *et al.*, 2002).

A terpének oxidációs termékeinek a másodlagos aeroszolképződésben jelentős szerepük van, mivel gőznyomásuk kicsi. A légkörben legnagyobb mennyiségben

megtalálható terpén az α -pinén, melynek ózonnal lejátszódó reakciójában képződő *cis*-pinonsav gőznyomása 25 °C-on 10^{-2} Pa (Calogriou *et al.*, 1999).

Eddigi ismereteink szerint az aromás karbonsavak főként antropogén forrásokból kerülhetnek a légkörbe, kisebb arányban azonban származhatnak növényekből, pollenekből, valamint gombákból és baktériumokból is (Pio *et al.*, 2001a). Ezzel szemben meg kell jegyezni, hogy Helming és munkatársai (1999) ilyen vegyületeket növényi forrásokból nem azonosítottak. Rogge és munkatársai (1993) korábbi szerzők munkáira hivatkozva megemlítik, hogy benzoesavak mono- és polihidroxi származékai főleg biogén eredetűek. Kawamura és Kaplan (1987) dízelüzemű járművek kipufogógázaiból származó aeroszorból, üvegházak és talajminták levegőjéből ftálsavat és metilftálsavat azonosított. Az aromás karbonsavak közül vidéki mintákban benzoesavat, szalicilsavat, ftálsavat, tereftálsavat, izoftálsavat, p-hidroxibenzoesavat, p-metoxibenzoesavat (ánizssav), 3-metoxi-4-hidroxibenzoesavat (vanillinsav), 3,4-dimetoxibenzoesavat is azonosítottak (Yokouchi és Ambe, 1986). Rogge *et al.*, (1993) városi aeroszolban ftálsavat azonosított, mely műanyaglágyítóként használt ftálsavészterek formájában juthat a légkörbe, valamint a műanyagok öregedése során is felszabadulhat. Benzol-dikarbonsavak dialkil észtereit vidéki mintákban azonosítottak (Pio *et al.*, 2001b).

Biomassza égetés során a ligninből és a hemicellulózból számos aromás komponens keletkezik. A lignin pirolízis termékek a fa égéséből származó finom mérettartományú aeroszolfrakció fő komponensei. A lignin oxidációja, illetve biomassza égetés során keletkező lebomlási csoportok a lignin összetételének megfelelően fenol, 2-metoxifenol, és 2,6-dimetoxifenol para helyzetben szubsztituált származékai. A fenyőfa égése során keletkező füst főként vanillint (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehid), vanillinsavat, és kisebb mennyiségben ezek 1-es szénatomján hosszabb szénlánccal szubsztituált lignin lebomlási terméket tartalmaz, mint ahogy az várható a nyitvatermők ligninjének szerkezetéből, bár kisebb mennyiségben 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehid és előbbi savas formája éppúgy, mint ánizssav is kimutatható. A kemény fák füstjében nagyobb mennyiségben 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehidet és 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoesavat és ezek az aromás gyűrű 1-es szénatomján hosszabb szénláncot tartalmazó származékait találták. Kisebb mennyiségben vanillinhez hasonló szerkezetű termékek is azonosíthatók. A fű égéséből származó aeroszol elsődlegesen p-metoxibenzaldehidet és ánizssavat, valamint kisebb mennyiségben egyéb lignin pirolízis

termékeket (fenol, 2-metoxifenol, és 2,6-dimetoxifenol para helyzetben szubsztituált származékai) tartalmaz (Simoneit, 2002).

Simoneit saját publikációira hivatkozva megemlíti, hogy a légköri transzport során ezek az anyagok feltételezhetően átalakulnak (lebomlanak) például 1,2-dihidroxibenzollá, hidroxibenzoesavvá, dihidroxibenzoesavvá (Simoneit, 2001). Ezt a feltételezést támasztja alá, hogy Graham és munkatársai (2002) biomassza égetésből származó vízzeloldható anyagok közül a 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoesav, vanillinsav, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehid, vanillin mellett 3-hidroxibenzoesavat, 4-hidroxibenzoesavat, 3,4-dihidroxibenzoesavat, ftálsavat azonosítottak, bár a szerzők szerint ezen anyagok legfontosabb forrása a lignin égése, valamint a poliszacharidok pirolízise. A lignin lebomlásából származó többi terméket a szerzők nem azonosították, amit azok kisebb vízzeloldhatóságával magyaráztak. Az azonosított aromás anyagok mennyisége a gázkromatográfia-tömegspektrométerrel (GC-MS) azonosított anyagok 2-6 %-át képviselték. Oros és Simoneit (2001a) mérsékelt égőből származó fenyők égése során keletkező szerves anyagot vizsgálták. GC-MS technikával ~340 egyedi vegyületet sikerült azonosítani, melyek ~10 %-át a lignin lebomlási termékek csoportjába sorolták. A meghatározó biomarkerek ebben a csoportban az 1,2-dihidroxibenzol, 1,2,3-trihidroxibenzol, vanillin, 4-hidroxi-3-metoxi-fenilecetsav (homovanillinsav), vanillinsav és a 4-hidroxi-3-metoxi-feniletanol (homovanillinalkohol). A szerzők lombhullató fák égése során keletkező füstöt is vizsgálták hasonló módszerrel (Oros és Simoneit, 2001b). A több mint 200 egyedi vegyület közül a másodlagos aeroszolképződésben potenciálisan résztvevő aromás gyűrűvel rendelkező, a lignin pirolízise során keletkező anyagok száma 32 volt. A meghatározó fenolos biomarkerek a 2,6-dimetoxifenol, 1,2,3-trihidroxibenzol, homovanillinalkohol, vanillinsav, vanillin, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoesav. Simoneit és munkatársai (2000) *Pinus elliotii* fenyő égése során képződő aeroszol (füst) molekuláris azonosítását végezték el. A mintákat diklórmétánnal extrahálták, az extraktumot származékképzés után GC-FID, GC-MS rendszerrel mérték. Egyedileg 142 vegyületet azonosítottak. A lignin pirolíziséből származó anyagok relatív mennyisége az elégetett anyag tömegére vonatkozóan 3800 ng g⁻¹ volt. Ezek közül legnagyobb mennyiségben a 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)propán-1-ol, (1350 ng g⁻¹) és a vanillinsav (1080 ng g⁻¹) fordult elő.

A lignánok, a növények toxinjai és kitöltő anyagai a 3-(4-hidroxifenil)-2-propenol, 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenol és a 3-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-2-propenol dimerjei. Ezek az anyagok a puha fák égése során keletkező füstben is nagy

számban találhatók, kemény fákban azonban kevésbé jelentősek, fűfélékben pedig már nem detektálhatók (Simoneit *et al.*, 1993). Ezeket a vegyületeket nyomjelzőnek is használják, mivel a légköri transzport során nem alakulnak át.

Az égés során másodlagos dimer komponensek keletkezhetnek a fák és a fűfélék égése során a lignin pirolízis termékeinek gyökös rekombinációjából, bár az elsődleges eredet sem zárható ki (Simoneit *et al.*, 1993).

A többgyűrűs aromás szénhidrogének (PAH) fő forrása a fosszilis tüzelőanyagok vagy a biomassza égése. Az égési folyamatok során keletkező PAH-ok keletkezési mechanizmusára vonatkozóan két eltérő mechanizmus érvényes: a pirolízis és a piroszintézis. Az utóbbi folyamatra jellemző, hogy a nagy hőmérsékletű égés során és relatíve kis oxigéntartalomnál a szerves anyag részben kis molekulafragmentumokra töredezik szét, legtöbbször szabad gyökökre, amelyek rekombinálódva PAH-okat képezhetnek (Simoneit, 2002). Ez a folyamat feltehetően nemcsak a PAH-ok képződéséhez vezet, hanem esetleg más nagyobb molekulatömegű anyag képződéséhez is. Rogge és munkatársai (1993) városi aeroszolmintában egyedileg 15 PAH-ot azonosítottak, a legnagyobb koncentrációban a benzo[ghi]perilén fordult elő. PAH-okat Pio és munkatársai (2001a) vidéki mintákban is kimutattak. A biomassza égetés során képződő fontosabb PAH-ok, a fenantrén, fluorantrén, és pirén (Simoneit, 2002). Megoszlásukra jellemző, hogy a fenantrén főleg gázfázisban található, a fluorantrén és pirén 10-30 %-ban az aeroszolfázisba is kerülhet (Smick *et al.*, 1998; Albaigés *et al.*, 1991).

3.2. Egyedileg nem azonosítható komponensek

Az égésből származó elsődleges aeroszol jelentős részét a koromrészecskék teszik ki. Ilyen forrásból származó aeroszol főleg széntartalmú részecskékből áll, melyek a szerves anyag tökéletlen égéséből származnak. A füst meghatározást régebben használták az égésből származó elsődleges aeroszol elnevezésére. Az ilyen égési folyamatokból származó aeroszol nagy számú egyedi vegyületet is tartalmaz, melyek közül a legtöbb szerves oldószerben oldható. Azok a komponensek, melyek szerves oldószerben nem oldhatók, az oxidációnak 400 °C-ig ellenállnak. Ezt a termikusan ellenálló komponenst az irodalomban sokféleképpen nevezik. Az *elemi szén* elnevezés a

termikus és oldószeres kémiai meghatározásokkal van kapcsolatban. A *grafitos szén* elnevezés arra utal, hogy ebben az anyagban grafitos szerkezetű részek vannak. A *"black carbon"* (BC) meghatározás magában foglalja, hogy ez a komponens felelős a látható fény abszorpciójáért (Penner és Novakov, 1997). Az irodalom nem egységes ezen anyagok elnevezését illetően. Vannak olyan szerzők, akik az elemi szenet az abszorbeáló szén egy kis részének fogják fel, olyan anyagként, mely az aromatizálódási folyamat végét képviseli (Cachier, 1996). Az irodalom a korom forrását tekintve azonban egységes, miszerint ezen anyagok a légkörbe különböző égési folyamatok során kerülnek. Az abszorbeáló szén vagy korom a széntartalmú aeroszol leginkább polimerizált, s a termikus és kémiai hatásokkal szemben legellenállóbb része (Cachier, 1996). A korom aránya a szerves szénhez viszonyítva vidéki aeroszolban 0,27-0,76, ahol a szerves szén mindig több, mint 50 %-át képviseli az összes szénnek (Kuhlbusch *et al.*, 1998).

A területi eloszlásra jellemző, hogy a sűrűn lakott területeken (főleg az északi félgömbön) a korom koncentrációja magasabb, mint a ritkán lakott területeken. A legkisebb koncentrációkat az arktiszi és antarktiszi területeken mérték (Hansen *et al.*, 1988). A légköri transzport következtében jelentős mennyiségű korom halmozódik fel az óceáni üledékben (Masiello és Druffel, 1998).

A korom mennyiségének meghatározásához leggyakrabban optikai módszereket használnak. A másik lehetőség a korom mennyiségének meghatározásához a termikus stabilitás alapján történő vizsgálat. Kuhlbusch és munkatársai (1998) város környéki (Mainz, Németország) aeroszolt vizsgáltak termikus módszerekkel. A minták koromtartalmát 340 °C-on, oxigénatmoszférában 2 órán át tartó hevítés után határozták meg. A korom aránya az összes szénhez viszonyítva 19,7 - 51,8 % között változott. Ellis és munkatársai (1984) is termikus módszert alkalmaztak városi és vidéki aeroszol jellemzéséhez. A termogram első csúcsát a kisebb molekulatömegű anyagoknak tulajdonítják, míg feltételezésük szerint a két csúcsot, mely a termogram végén nagyobb hőmérsékleteknél jelentkezett, a nagyobb molekulatömegű anyagok képviselik. A legnagyobb hőmérsékletnél jelentkező hátsó csúcs feltételezésük szerint a korom oxidációjából származik. Ez a csúcs a városi és a vidéki aeroszol termogramjában is megtalálható, míg a második csúcs csak a vidéki aeroszokra volt jellemző.

Mayol-Bracero és munkatársai (2002) biomassza égetéséből származó aeroszol termogramjában három különböző termikus-oxidációs tulajdonságú csoportot különítettek el. A termogram hátsó részében jelentkező a nehezen oxidálható anyagok

jelentős mennyisége (53 %) vízoldható tulajdonságú volt, mely jelentős szerepet tölthet be felhőképződési folyamatokban. A korom mennyiségét a vizes extrakció után felvett termogram alapján becsülték meg, feltételezve, hogy a korom vízben nem oldódik. Méréseik szerint az aeroszol koromtartalma legfeljebb az összes szén 15 % volt.

A poláris funkciós csoportokat is tartalmazó nehezen oxidálható anyagok a biomassza égetésből származó összes szén jelentős hányadát képviselik. A vízoldható anyagokat folyadékkromatográfiával (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) vizsgálták. A vízoldható anyagokat a mérések alapján három csoportba sorolták: semleges anyagok, mono- és dikarbonsavak, valamint polikarbonsavak csoportjába. A két utóbbi csoport átlagosan a vízoldható szén 51 %-át alkotta, a semleges csoport 21 %-át. Azok az anyagok, melyeket a folyadékkromatográfiás technikával nem sikerült detektálni feltételezhetően illékony vegyületek, melyek a mérés során a rendszerből eltávoztak, illetve az oszlophoz irreverzibilisen kötődtek. Ezek az anyagok jelentős negatív töltéssel rendelkező ionos vegyületek, vagy hidrofób anyagok, melyek nem eluálódnak a növekvő ionerősség hatására (Mayol-Bracero *et al.*, 2002). Az előbbi minta vízoldható frakcióját gázkromatográfia-tömegspektrometria módszerrel is vizsgálták (Graham *et al.*, 2002). Egyedileg a polisavak csoportjába tartozó anyagok mindössze 0,05 %-át tudták azonosítani (a legnagyobb arányban a semleges komponenseket azonosították, ez a semleges frakció 9 %-a). A szerzők feltételezték, hogy a vízoldható szerves szén jelentős része nagy molekulatömegű, többfunkciós poláris csoportokkal rendelkező komponens. A vízben nem oldható rész (29 %) összetételére vonatkozóan feltételezték, hogy azok tökéletlen égés során keletkeznek, valamint biogén maradványokból pl. viasz-észterekből, alifás szénhidrogénekből, trigliceridekből, hosszú szénláncú ketonokból, alkoholokból, és PAH-okból épülnek fel.

Az aeroszolban jelenlevő széntartalmú anyagok nagy részét egyedileg nem lehet azonosítani. Az egyedileg nem azonosítható szerves anyagot feltételezhetően valamilyen polimer szerkezetű anyag építi fel. Ezek az anyagok feltételezhetően biológiai eredetűek, mint a lignin (Bank és Castillo, 1987), a cellulóz (Kunit és Puxbaum, 1996) és humin- vagy fulvosavak (Likens *et al.*, 1983; Mukai és Ambe, 1986; Spokes *et al.*, 1996; Havers *et al.*, 1998; Zappoli *et al.*, 1999). Ilyen polimer szerkezetű anyagokat találtak amazóniai esőerdők felett (Andreae és Crutzen, 1997), mérsékelt égővi területeken esővízben és hóolvadékban is (Went, 1966). Simoneit összefoglalójában 55 hivatkozást sorol fel, melyek alapján feltételezhető, hogy a légköri

aeroszol szénttartalmú anyagainak nagy része biogén szerves anyag, lipid, korom, humin- és fulvosav (Simoneit, 2002).

A vízben oldódó szerves anyag tulajdonságait vizsgálva különböző spektroszkópai technikákkal (IR, UV-látható és fluoreszcens spektroszkópia) bebizonyították, hogy a kontinentális aeroszolban jelentős mennyiségű humuszszerű anyag van jelen, főként a finom mérettartományban fordulnak elő nagy mennyiségben (Zappoli *et al.*, 1999).

Gelencsér és munkatársai (2000a) magyarországi háttér-légszennyezettségmérő állomásról származó finom aeroszol összetételét vizsgálták pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria módszerrel. A különböző évszakokban vett minták összetétele jelentős különbséget mutatott. Nyáron gyűjtött mintákból több vegyületet sikerült azonosítani, mint a télen vett mintákban, aminek oka feltehetően a nyári hónapokra jellemző nagyobb biológiai aktivitás. A nyári mintákból olyan bomlástermékeket azonosítottak, melyek humuszanyagok pirolízise során is keletkeznek.

3.2.1. Az egyedileg nem azonosítható szén feltételezett forrásai

Mayol-Bracero és munkatársai (2002) nagy mennyiségben találtak egyedileg nem azonosítható vízoldható anyagokat biomassza égetésből származó aeroszolban. A szerzők szerint ezek humuszszerű anyagok, melyek keletkezésére vonatkozóan feltételezték, hogy azok a lignin és a cellulóz termikus lebomlása során felszabaduló nagy molekulatömegű komponensek légköri átalakulása során jönnek létre. A folyamat során az OH funkciós csoportok karboxilcsoportokká oxidálódhatnak. Másik lehetséges módja a humuszszerű anyagok képződésének az égésből származó kis molekulatömegű illékony anyagok rekombinációja. Az égés során számos illékony vegyület kerül a légkörbe, melyek hidroxil, karboxil, karbonil, és más funkciós csoportokat tartalmazhatnak. A szerzők szerint számos ilyen molekula kondenzációs reakciókban vehet részt, melyek során nagyobb molekulatömegű szerkezetek keletkezhetnek (Mayol-Bracero, 2002).

Decesari és munkatársai (2002) a korom oxidációja során keletkező vízoldható anyagokról számolnak be. N-hexán égetése folyamán keletkező kormot 1,22 w/w% O₃ oxidáló hatásának tették ki 15 s-tól 15 percig. Az oxidált kormot vízzel extrahálták, majd kromatográfiás, illetve magmágneses rezonancia spektrometriás módszerrel

(NMR) vizsgálták. A folyadékkromatográfiás vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a minták jelentős mennyiségű (és szinte kizárólag) polikarbonsavat tartalmaznak. ¹H-NMR vizsgálatok alapján kiderült, hogy a légköri aeroszol vizes extraktuma és az oxidált korom vizes extraktuma egyaránt tartalmaz aromás csoportokat. Az aeroszoliminta esetében azonban az aromás gyűrűn alkil-szubsztituensek is előfordulhatnak. Az aeroszol extraktumában többféle kémiai környezetben levő protont azonosítottak. Ebből a szerzők arra a következtetésre jutottak, hogy a fosszilis tüzelőanyag égéséből származó korom oxidációja nem lehet a légköri humuszszerű anyag egyedüli forrása. A megfigyelt folyamat azonban a korom felhőképződési folyamatokban betöltött szerepére hívja fel a figyelmet (Decesari *et al.*, 2002)

4. A légköri aeroszol hatásai

A széntartalmú aeroszol részecskék, szulfátrészecskék és más vízoldható szervesetlen komponensek, valamint az ásványi részecskék jelentős környezeti hatással bírnak. Globális léptékben éghajlati hatásukat tekintve közvetlen és közvetett éghajlati hatással rendelkeznek, valamint egyes elemek biogeokémiai körforgásában is jelentős szerepet játszanak. Regionális hatásait tekintve a savas ülepedés, a látótávolság befolyásolása és az egészségre gyakorolt hatásai fontosak. Az antropogén forrásból származó aeroszol éghajlati hatásait éghajlati kényszernek nevezzük és egy adott légoszlop energia változásával jellemezhetjük. A közvetett és közvetlen éghajlati kényszer számításához tehát fontos ismernünk a természetes és antropogén forrásból származó aeroszol mennyiségének arányát.

4.1. Az aeroszol részecskék közvetlen hatása az éghajlatra

A közvetlen hatás abból adódik, hogy a részecskék szórják és kisebb mértékben elnyelik a beérkező napsugárzást. A két hatás együttesét gyengítésnek nevezzük. A szórást elsősorban a látható fény hullámhosszával összemérhető mérettartományban ($0,1-1,0\ \mu\text{m}$) található szulfátrészecskéknek tulajdonítják, de feltételezhető, hogy ehhez a szerves vegyületek is hozzájárulnak. Az aeroszolban vannak olyan szerves anyagok, melyek a kromofór csoportok jelenléte miatt a látható fényt abszorbeálják. Az abszorpció döntő része az aeroszolban található grafitos szerkezetű elemi szénnek tulajdonítható (Rosen *et al.*, 1978). A beérkező napsugárzás szórása csökkenti a Föld-légkör rendszer energiáját, míg abszorpciója a légkör közvetlen felmelegedéséhez vezet. Az összes szórt fény arányát az összes szórt és abszorbeált fényhez egyszeres szórási albedónak nevezzük, értékét az aeroszolban a fényt abszorbeáló szén (BC) aránya, és keveredési foka (külső, illetve belső keverék) határozza meg.

A fosszilis tüzelőanyagok égetése és más ipari folyamatok során keletkező aeroszol részecskék közvetlen éghajlati kényszere $-0,6\pm0,42\ \text{Wm}^{-2}$, a biomassza égetés során keletkező részecskék esetében $-0,3\pm0,24\ \text{Wm}^{-2}$ (Penner *et al.*, 2001). A közvetlen éghajlati kényszer meghatározásában a fő bizonytalanságot a visszaszórás arányának, a tömegszórási hatékonyság, valamint a teljes aeroszol mennyiségének ismeretlensége

okozza. Ez utóbbi magában foglalja az egyes aeroszolforrásokra vonatkozó ismereteink bizonytalanságát is. Meg kell jegyezni, hogy az egyes aeroszolalkotók keveredési módja az éghajlati kényszer meghatározását még bizonytalanabbá teszi (Penner *et al.*, 2001).

4.2. Az aeroszol részecskék közvetett hatása az éghajlatra

Aeroszol részecskék felhőkondenzációs magként szolgálhatnak, megváltoztatják a felhők összetételét, élettartamát és a felhők mennyiségét. A felhőcseppek abszorbeálják a Föld által kibocsátott hosszuhullámú sugárzást és szórják a napsugárzást. Az ebből adódó éghajlati hatást közvetett hatásnak nevezzük. Ha az adott túltelítettség értéknél aktív felhőkondenzációs magok számkoncentrációja megnövekszik, a felhőcseppek száma is növekedni fog, a felhőcseppek átmérője viszont csökkenni (Twomey hatás). Az így módon a felhőcsepp-számkoncentrációjának befolyásolását első közvetett hatásnak nevezzük. A felhőcseppek számkoncentrációjának növekedése kis magasságú, meleg (víztartalmú) felhőkben nagymértékben megnöveli az albedót, aminek következtében a felszínre jutó energia mennyisége csökken. A felhőkondenzációs magok koncentrációjának növekedéséből adódó második közvetett hatásáról akkor beszélhetünk, amikor a felhőspektrumban bekövetkező változások csökkentik a felhő csapadékképző hatékonyságát. Ez a folyamat megnöveli a felhő élettartamát és a felhőborítottságot. A felhők eredő éghajlati hatása -20 W m^{-2} , ami a $+30 \text{ W m}^{-2}$ -es abszorpció, és a -50 W m^{-2} -es szórás eredője. A fosszilis tüzelőanyagok égése során keletkező aeroszol részecskék közvetett éghajlati hatása $-0,3 \text{ W m}^{-2}$ -től $-1,5 \text{ W m}^{-2}$ -ig terjed (Penner *et al.*, 2001; IPCC, 2001).

Az általános felhőképződési elmélet azon alapul, hogy a felhőkondenzációs magok vízben jól oldható szervesetlen sókból állnak. E vegyületek közül a mindenhol előforduló szulfát komponenseknek meghatározó szerepük van. Azonban nem hagyhatók figyelmen kívül a vízben jól, illetve kevésbé jól oldható szerves anyagok sem (Kulmala *et al.*, 1996). Cruz és Pandis (1998) szerint a felhőkondenzációs magvakon található szerves hártya nem akadályozza a felhőképződést. A szerzők megfigyelték, hogy a belső keverék formában előforduló szervesetlen és szerves anyagokat tartalmazó aeroszol esetében a felhőkondenzációs magok száma megnő. Novakov és Penner (1993) rámutattak a szerves aeroszol felhőkondenzációban betöltött jelentős szerepére.

Méréseik szerint az összes felhőkondenzációs mag 67%-át szerves aeroszol alkotja. Novakov és Corrigan (1996) szerint a cellulóz égéséből származó szerves aeroszol képes kondenzációs magvakat alkotni anélkül, hogy szulfátrészecskékkal vagy más szerves anyagokkal keveredne.

4.3. Egyéb hatások

Olyan területeken, ahol az antropogén kéndioxid- és NO_x emisszió jelentős, a csapadék savasságát a kénsav és a salétromsav határozza meg. Olyan területeken azonban, ahol az ásványi savak mennyisége a légkörben nem jelentős, a csapadék savasságát feltételezhetően az aeroszol részecskékben levő szerves anyagok befolyásolják.

Adott térfogatban lévő aeroszol optikai hatását az egyes részecskék méret-eloszlással súlyozott eredő gyengítésére vonatkozó gyengítési együttható (b_{ext}) jellemzi. Egysége a Mm⁻¹. E paraméter vízszintesen a látótávolságot (V_{st}) határozza meg a Koschmieder formula alapján (Friedlander, 1977),

$$V_{st} = \frac{3,91}{b_{ext}} \quad (6)$$

míg függőleges légoszlopra magasság (z) szerinti integrálja a dimenziómentes aeroszol optikai mélységet (τ) adja.

$$\tau = \int_0^{\infty} b_{ext} dz \quad (7)$$

Ezt a paramétert az aeroszol optikai hatásának bemutatására használják.

A természetben különböző erősen toxikus anyagot találhatunk. Ezen anyagok közül a legtöbb figyelmet a többgyűrűs aromás szénhidrogénekre (PAH-okra), poliklórozott bifenilekre (PCB-kre) és más klórozott szerves vegyületekre fordították. Az antropogén forrásból származó PCB-k és klórozott szerves vegyületek gáz és aeroszolfázisban a forrásoktól nagy távolságra is eljuthatnak, ezért a Föld minden pontján megtalálhatók (Hinckley *et al.*, 1991). Ezeket az anyagokat általában peszticidként használják, így kerülnek a környezetbe. Az élő szervezetek a PCB-ket akkumulálják, mivel lipofil sajátásaik miatt a zsírokban felhalmozódnak. A PAH-ok már kis koncentrációban is kifejtik toxikus hatásukat, rákkeltők.

Az aeroszol részecskék hozzájárulhatnak a troposzférikus ózon és a fotokémiai szmog kialakulásához. A troposzférában az ózon egyetlen forrása a NO_2 fotolízise során keletkező atomos oxigén reakciója a molekuláris oxigénnel. A szerves anyagok (antropogén és természetes forrásból származók egyaránt) bekapcsolódnak az ózonképződés folyamatába, mivel a szerves peroxigyökök (RO_2) reakcióba lépve a NO -dal, NO_2 -t eredményeznek. Feltételezések vannak arra vonatkozólag, hogy a szerves vegyületekből álló részecskék is elősegítik a fotokémiai szmog kialakulását, a troposzférikus ózon képződését, nemcsak a gőzhalmazállapotú illékony szerves vegyületek (National Research Council, 1991).

5. Célkitűzés

A fentiekben összefoglaltam a légköri aeroszol szerves és szervetlen vegyületeinek forrásait, illetve azokat a folyamatokat, melyek a másodlagos aeroszol képződésben fontos szerepet játszanak. A légköri aeroszolképződés során az egyes szervetlen vegyületekből (kéndioxid, NO_x , ammónia) keletkező aeroszol képződésének mechanizmusát és az egyes forrásokat viszonylag jól ismerjük. Ez azonban a szerves vegyületekre vonatkozóan már nem mondható el. Néhány szerves vegyület reakciói ismertek, ez az ismeret azonban nem elegendő a légköri aeroszol széntartalmú anyagai forrásának és összetételének megértéséhez, mivel a légköri aeroszolban található szerves anyag nagy része (~80 %) egyedileg nem azonosítható komponensekből áll. Ezen anyag forrásaira és tulajdonságaira vonatkozó ismereteink hiányosak. Ahhoz, hogy a légköri aeroszol éghajlati hatását, illetve a természetes és mesterséges források arányát, valamint a szerves szén optikai tulajdonságait megismerjük, szükséges ezen alkotó vizsgálata, forrásainak ismerete.

Mivel a légköri aeroszol szerves anyagainak csak kis hányadát sikerült egyedileg azonosítani, a szerves anyag tulajdonságainak megismeréséhez a légköri aeroszolt felépítő szerves vegyületek összességét jellemző módszert célszerű használni. Munkám első részében termikus-oxidációs módszerrel kontinentális háttér és regionális aeroszol termikus-oxidációs stabilitását vizsgáltam a közvetlen elemzés mellett vizes extrakciót is alkalmazva. A kapott eredmények alapján, a két különböző minta jellege miatt, a másodlagos folyamatoknak a szerves aeroszol, illetve a légköri aeroszol összes széntartalmának nagy hányadát alkotó humuszszerű anyagok képződésében betöltött szerepére következtethetünk. Az egyedileg nem azonosítható anyagok forrásainak illetve a keletkezési folyamatainak pontosabb megismeréséhez egy újonnan megjelent elméletet vettem alapul, mely feltételezi, hogy a légköri humuszanyag a növényi anyagok valamint a humuszanyagok lebomlása során keletkező kis molekulatömegű anyagok talajból a légkörbe jutása után bekövetkező polimerizációs folyamat terméke. Ezt az elméletet továbbfejlesztve megbecsülhető a talajból a légkörbe irányuló kis molekulatömegű anyagok fluxusa. A növényi anyag lebomlási folyamatainak, valamint a talajban a humuszanyagok képződési folyamatainak ismeretében behatárolható a légköri humuszanyag képződésében feltételezhetően résztvevő vegyületek köre. A felhővíz koncentrációviszonyainak megfelelő modell oldatban tanulmányozhatók a kis molekulatömegű szerves anyagok átalakulási folyamatai. Polimerizációs reakcióban

keletkező szerves anyag abszorpció tulajdonságai és szerkezete analitikai módszerekkel vizsgálható és irodalmi adatok alapján összehasonlítható a légköri humuszanyagok valamint humin- és fulvosavak tulajdonságaival. A polimerizációs reakcióban keletkező szerves anyag látható tartományban mérhető abszorpciója miatt fontos megvizsgálni a felhővíz abszorpciójának változását a jelenlevő szerves anyag hatására.

6. A légköri aeroszol termikus-oxidációs tulajdonságai

6.1. Kísérleti paraméterek

6.1.1. Mintavétel

Munkám során a légköri aeroszol termikus-oxidációs tulajdonságainak meghatározásához két országból, Magyarországról és Svájcban származó kontinentális aeroszolt vizsgáltam.

A magyarországi mintákat az Országos Meteorológiai Szolgálat háttér-légszennyezettség mérő állomásán, K-pusztán vettük, amely Kecskeméttől 15 km-re északnyugatra található ($\varphi=46^{\circ}58'$; $\lambda=19^{\circ}33'$; $h=136$ m). Az állomás egy 25 km² területű zárt erdészeti területen, egy nagyobb tisztás közepén helyezkedik el, környezetére a homokos talajfelszín, valamint a tűlevelű és lombos erdők jelenléte jellemző. A mérőállomás 1973 illetve 1977 óta nemzetközi mérő-hálózatok (*GAW-Global Atmosphere Watch*; *EMEP-European Evaluation & Monitoring Programme*) részére szolgáltat a háttér-légszennyezettségre vonatkozó és meteorológiai adatokat. Az regionális aeroszol mintavétele az állomáson rendszeres. Az aeroszol mintákat 10 m magasan vettük az állomáson folyamatosan, állandó relatív nedvességen (40 %) működő mérőrendszer segítségével.

1998. július-augusztusában a mintavevő egy szűrővel kombinált kétfokozatú multijet-típusú kaszkádimpaktor volt. Ennek segítségével az 1-10 μm és 10 μm -nél nagyobb átmérőjű részecskéket alumíniumfóliára, az 1 μm -nél kisebb részecskéket pedig egy kötőanyag nélküli kvarcszűrőre gyűjtöttük, amelyet a mintavétel előtt 600 °C-on, 24 órán át hevítettünk. A mintavételi idő 12 óra volt, a térfogatáram 23-24 dm³ min⁻¹ között változott.

1999. márciusában a mintavétel során egy 13 fokozatú multijet típusú impaktort alkalmaztunk (elektromos kisnyomású impaktor; ELPI, a vágási átmérők (μm): 0,031; 0,061; 0,110; 0,178; 0,273; 0,419; 0,677; 1,05; 1,70; 2,60; 4,20; 6,97; 10,77 és egy előleválasztó fokozat). Az impaktor a mintákat alumíniumfóliára gyűjtötte.

A Svájcban származó minták a Svájci Alpok nyugati részéből, a Jungfrau-joch csúcs közelében található mérőállomásról származnak ($\varphi=46,548^{\circ}$; $\lambda=7,984^{\circ}$). Az állomás a tengerszint felett 3580 m-re helyezkedik el, sziklák és gleccserek övezik. Az

innen származó minták főként a téli hónapokban a szabad troposzféra alsó részét jellemzik, ezáltal a kontinentális háttér aeroszról nyújtanak információt. A mintavételre 2000. február-március folyamán került sor. A mintavétel során a teljes aeroszolt egy nagytérfogatú mintavevővel (Digitel DHA-80) gyűjtöttem. Az átszívott levegő térfogatárama $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ volt, a mintavételi idő 24-96 óra között változott. A mintavétel után a szűrőket fagyasztóban tároltam.

6.1.2. Alkalmazott mérési módszer

Az aeroszol széntartalmának mérésére leggyakrabban termikus módszert, a bomlógáz analízist (Evolved Gas Analysis; EGA) használják. Az elemzés során összes szerves szén (TOC) elemző készüléket (Astro TOC 2100) használtam. A mérés előtt a szűrő vagy impaktorlemez ismert felületű részét a készülék csónakjába helyeztem. Ez a csónak a mérés során a készülék kemencéjében, a reaktorcsőben a nagy hőmérsékletű rész felé egyenletes sebességgel halad, miközben a benne levő minta oxidálódik. Az oxidáció oxigénatmoszférában, réz(II)-oxid katalizátor segítségével történik. A mérés elvéből következően lehetőség van a mintában található szén termikus profiljának¹ (termogramjának) felvételére. Mivel az oxidáció hőmérséklete folyamatosan emelkedik, a termikus profilon először a nagyobb illékonyságú és/vagy könnyebben oxidálható szénvegyületek csúcsával találkozhatunk. A termikus profil hátsó részében jelentkeznek a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható vegyületek csúcsai. A szén mennyiségére vonatkozó információt az egyes csúcsok alatti területből nyerhetünk. Az analitikai mérőgörbét kálium-hidrogén-ftalát oldattal vettem fel. Szénre nézve 1 g l^{-1} -es oldatot készítettem, amiből ismert térfogatot ($10 \text{ } \mu\text{l}$ - $90 \text{ } \mu\text{l}$) mértem be. A csónak a 100 mm -es utat 220 másodperc alatt teszi meg, miközben egyre nagyobb hőmérsékletű tartományokon halad keresztül. A legmagasabb hőmérsékletű tartományban a csónak még 135 másodpercet tartózkodik. A kemencetér hőmérséklete $680 \text{ }^{\circ}\text{C}$, az integrálási idő 355 s volt.

¹ Mivel a mérés során a keletkező szén-dioxid koncentrációjának változását az integrálási idő függvényében tudtam mérni, a termikus profil elnevezés indokolt, bár a mérés paramétereinek ismeretében a termogram elnevezés is helytálló.

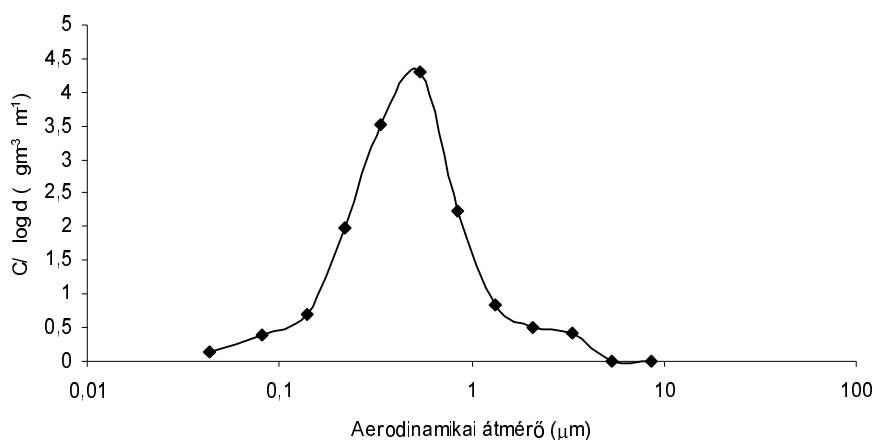
6.1.3. Mintaelőkészítési módszerek

A mérés során a kvarcszűrőkből egy speciális eszközzel ismert átmérőjű korongokat vágtam ki. A regionális aeroszolmintáknál (K-pusztá) e korong átmérője 13 mm volt, a háttéraeroszol esetében pedig 16 mm. A 13 fokozatú impaktorról vett mintáknál az alumíniumlemez negyedéből határoztam meg a szén mennyiségét.

A vizes extrakciót kétszer ioncserélt vízzel (MilliQ) végeztem. A szűrőkből a közvetlen szénmérésnél felhasználttal azonos területű részt nagy feleslegű (10 cm^3) MilliQ vízbe helyeztem. Az extrakció 24 órán keresztül zajlott. Ezt követően, mérés előtt a szűrőt exsikkátorban szárítottam.

6.2. A légköri aeroszol széntartalmának méret szerinti eloszlása

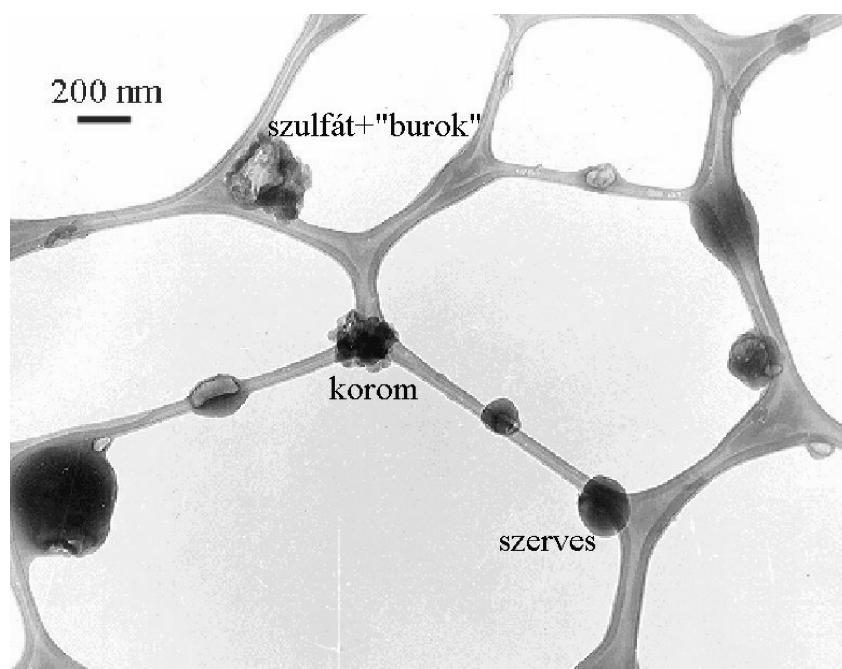
A 2. ábrán az elektromos kisnyomású impaktorról gyűjtött regionális aeroszol EGA módszerrel meghatározott szén tömegkoncentrációjának méret szerinti eloszlása látható.



2. ábra. Az 1999. márciusában gyűjtött regionális aeroszol szén tömegkoncentrációjának átlagos méret szerinti eloszlása.

Az ábrán megfigyelhetjük, hogy a szén tömegének legnagyobb része a 0,1-1,0 μm -es tartományban, az ún. akkumulációs módusban található. Korábbi vizsgálatok alapján a vizsgált mintavételi helyen hasonló tömegkoncentráció eloszlás

jellemzi az aeroszol részecskék fő szervesetlen alkotóit (szulfát, ammónium) is (Mészáros *et al.*, 1997). Részben az eloszlások hasonlóságából is következik, hogy a széntartalmú és szulfátaeroszol egymással ún. belső keveréket alkot, amit a mintavételi helyről származó egyedi aeroszol részecskék elemanalízissel kombinált transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálata is megerősített (Arató, 2000). A 3. ábrán bemutatott elektronmikroszkópos felvételtől megállapítható, hogy finom mérettartományban a korom- és széntartalmú (szerves) részecskéken kívül olyan szulfátaeroszol részecskék vannak jelen, melyek felületét másodlagos eredetű szerves hártva borítja.

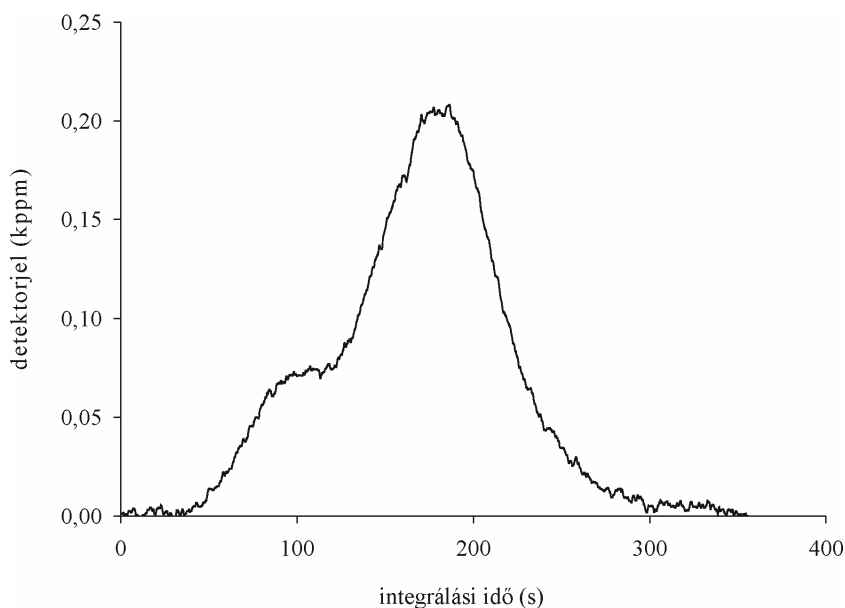


3. ábra. Regionális aeroszolt alkotó egyedi részecskék transzmissziós elektronmikroszkópos képe (Arató, 2000).

Mivel a széntartalmú részecskék mérete az akkumulációs tartományba esik, valamint gömb alakúak, feltételezhetjük, hogy másodlagos folyamatokban keletkeznek.

6.3. A regionális finom aeroszol termikus-oxidációs tulajdonságai

A regionális finom aeroszol jellemző termikus-oxidációs viselkedésének bemutatására a 4. ábrán egy 1998-as mintavételi időszakból származó minta szén termogramja látható.



4. ábra. A 98-08-12 jelű regionális finom aeroszolminta szén termogramja.

A regionális finom aeroszol szén termogramjának fő jellemzője a kettős csúcs. A műszer működési elvénél tárgyalt okok miatt az első csúcs az illékonyabb és/vagy könnyen oxidálható szerves komponenseket képviseli. Az illékonyság nem jelent szükségszerűen azonnali oxidációt, mivel a készülékben az illékony anyagok a nagy hőmérsékletű égési zónában található oxidáló katalizátoron haladnak keresztül, ahol szén-dioxiddá oxidálódnak. A lényegesen nagyobb második csúcs a nem illékony és/vagy nehezebben oxidálható szerves vegyületeket és a koromrészecskéket képviseli. Meg kell jegyezni azonban, hogy ezt az alkotót a légköri aeroszol szerves vegyületeitől a termikus-oxidációs tulajdonságuk alapján a használt módszerrel nem sikerült elkülöníteni. Az 1. táblázatban az 1998-as mintavételi periódusból származó finom aeroszolminták összes széntartalmát és két különböző termikus-oxidációs tulajdonságú hányad mennyiségének arányát foglaltam össze.

A minta jele	Összes szén koncentráció (TC) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Illékony és/vagy könnyen oxidálható szerves anyagok aránya a TC %-ában	Nem illékony és/vagy nehezen oxidálható szerves anyagok aránya a TC %-ában
98-07-29	6,5	22	79
98-07-30	7,1	22	78
98-07-31	9,3	19	82
98-08-05	7,7	23	77
98-08-06	7,0	19	82
98-08-07	8,1	22	79
98-08-09	9,3	17	83
98-08-10	6,2	13	87
98-08-11	8,4	10	90
98-08-12	10,4	18	82
Átlag	8,0	18	82
Relatív szórás	17,2	23	5

1. táblázat. A regionális finom aeroszol összes széntartalma, az illékony és/vagy könnyen oxidálható, valamint a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható szerves anyagok mennyiségének teljes szénre vonatkoztatott százalékos aránya.

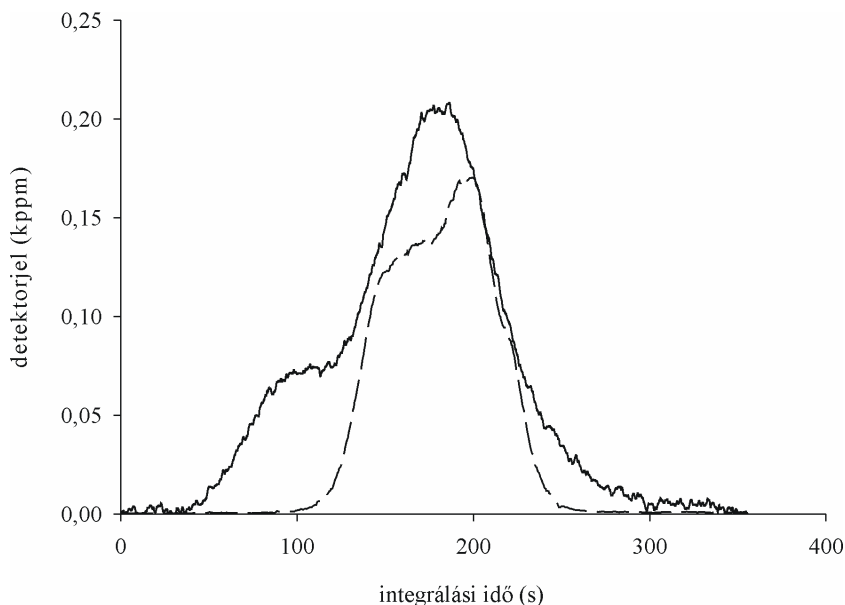
A táblázat adataiból kitűnik, hogy az egyes aeroszolminták termikus-oxidációs viselkedése egymáshoz nagyon hasonló. Az illékony és/vagy könnyen oxidálható szerves anyagok az összes szénhez viszonyított aránya 10-23 %, a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható szerves anyagoké 77-90 %, átlagosan 18 % illetve 82 %. Bár a minták kis száma messzemenő statisztikai következtetések levonását nem teszi lehetővé, a két különböző termikus-oxidációs tulajdonságú anyag mennyiségének kis relatív szórás értékei (23, illetve 5 %) is azt támasztják alá, hogy a mintavételi időszakban a regionális finom aeroszol szénvegyületeinek termikus-oxidációs tulajdonságai kismértékben változnak. A minőségi hasonlóságot a csúcsok helyének kis relatív szórása is jelzi, ami mindkét csúcs esetében 10 % alatti. Ezzel párhuzamosan az összes szén koncentrációja is közel állandónak tekinthető. A kapott termogram nagymértékben hasonlít más szerzők által regionális aeroszolra hasonló technikával kapott eredményekhez (Ellis *et al.*, 1984; Kuhlbusch *et al.*, 1998). E közleményekben a

korom mellett a nem illékony szerves vegyületeket kizárólag másodlagos eredetűnek tekintik.

A korom oxidációjára jellemző csúcsot a termikus profil végén, esetünkben a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható anyagokra jellemző csúcsban találhatjuk.

Eredményeim és korábbi vizsgálatok (Zappoli *et al.*, 1999) alapján azonban a regionális finom aeroszol esetében csak az valószínűsíthető, hogy az illékony és/vagy könnyen oxidálható szerves vegyületek egy része különböző elválasztási technikákkal (pl. GC-MS) egyedileg is azonosítható (Simoneit, 1984), míg a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható anyagok jórészt egyedileg nem azonosítható szerves vegyületekből állnak. Ez a hányad másodlagos eredetű, polimer szerkezetű szerves anyag, vagy elsődleges forrásból származó természetes polimer (lignin, cellulóz és humuszanyagok), továbbá korom lehet.

Ennek tanulmányozására azonos körülmények között szűrőre felvitt kereskedelmi forgalomban kapható huminsav (Kálium-humát (Aldrich): C=39,03 %, H=4,43 %, N=0,68 %) termogramját is felvettem. Az így kapott termogramot és a finom aeroszol termogramját a 5. ábra mutatja.



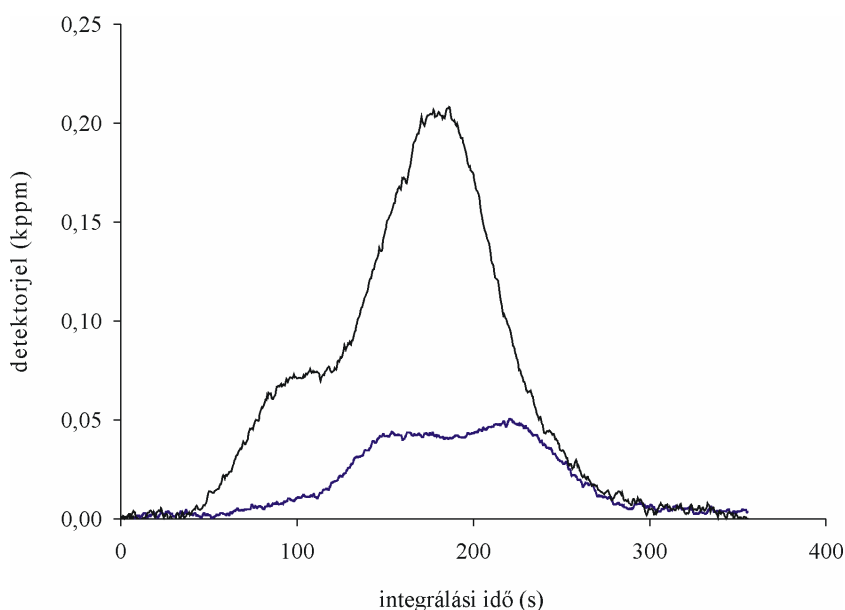
5. ábra A 98-08-12 jelű regionális finom aeroszol (folytonos görbe) és a huminsav (szaggatott görbe) termogramja.

Látható, hogy a huminsav termogramja egybeesik a regionális finom aeroszol termogramjának második csúcsával. Mivel a módszer nem specifikus, az eredmények alapján mindössze azt állíthatjuk, hogy a regionális aeroszol nem illékony és/vagy

nehezen oxidálható anyagainak termikus-oxidációs tulajdonságai hasonlóak a természetes huminsavéhoz.

Az aeroszol vízben oldódó szénvegyületeinek mennyiségét és termikus-oxidációs tulajdonságait közvetve vizes extrakció után határoztam meg. A kísérletek során használt extrakciós módszerrel az aeroszol vízben oldható szénvegyületeinek mennyiségére vonatkozóan csak felső becslést adhatunk, mivel elsősorban a nagy mennyiségű víz miatt az oldódási folyamat során olyan alkotók is a vizes fázisba kerülhetnek, melyek vízben kevésbé oldódnak. A módszerrel azonban a vízben oldódó szénvegyületek az aeroszol nedves ülepedése szempontjából fontos folyamatokban betöltött szerepéről kaphatunk képet.

A 6. ábrán a regionális finom aeroszol vizes extrakció előtt és után felvett termogramja látható.



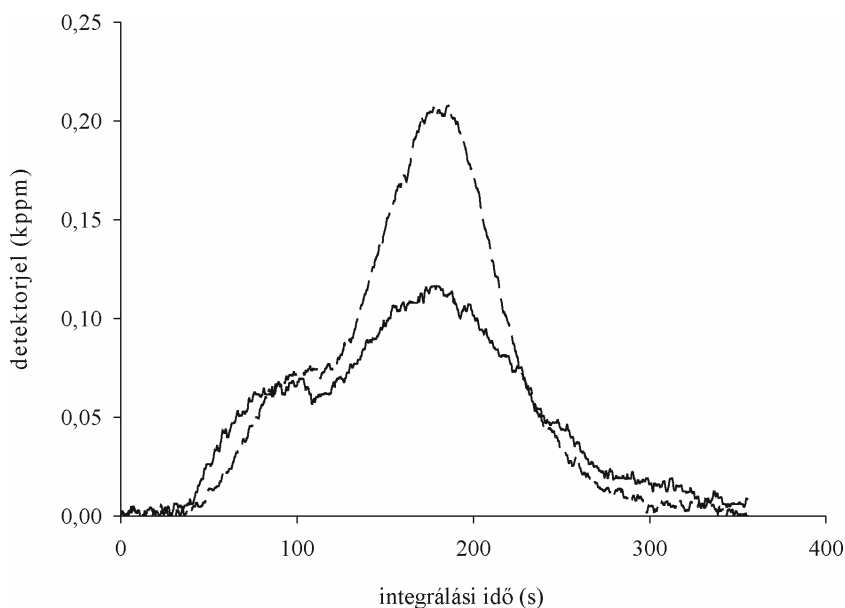
6. ábra. A regionális finom aeroszol (98-08-12) termogramja a vizes extrakció előtt (fekete görbe) és után (kék görbe).

Megfigyelhetjük, hogy az extrakció körülményei között a víz az összes szén jelentős részét eltávolítja a szűrőről. A vízoldható szén az összes szén 49-68%-a, átlagosan 58 % (relatív szórás=11 %), ami igen közel esik korábbi mintavételi időszak során más módszerrel kapott értékhez (Zappoli *et al.*, 1999). Érdeemes megfigyelni, hogy a vizes extrakció során a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható komponensek nagy része is oldatba kerül, ami arra utal, hogy ez a hányad nagyszámú poláris funkciós

csoportot tartalmaz. Ez a feltevés egybevág a vízdoldható hányad korábbi spektroszkópiás vizsgálatának eredményeivel (*ibid.*).

6.4. Kontinentális háttéraeroszol termikus-oxidációs tulajdonságai

A 7. ábrán egy regionális finom aeroszol és egy kontinentális háttér aeroszol termogramját láthatjuk.



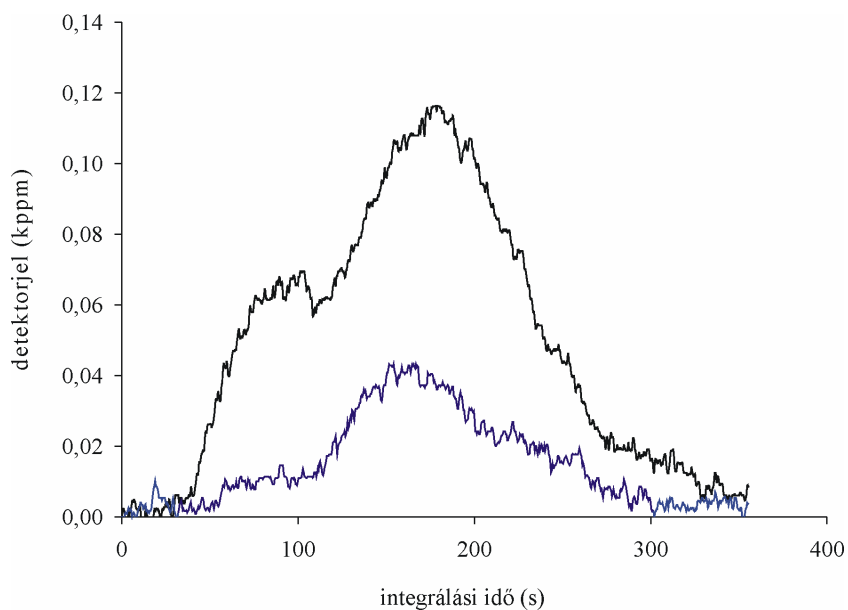
7. ábra. A regionális finom aeroszol (98-08-02) (szaggatott görbe) és a HV13-jelű kontinentális háttér aeroszol (folytonos görbe) termogramja.

Az ábráról kitűnik, hogy a termikus-oxidációs viselkedés tekintetében a kontinentális háttér aeroszol és a regionális finom aeroszol igen hasonló. A hasonlóság a csúcsok maximumának helyében, illetve a különböző termikus-oxidációs tulajdonságú anyagok mennyiségének arányában is megnyilvánul, amint ez az 1. táblázatban a kontinentális háttéraeroszokra kapott adatok, valamint a regionális aeroszol a 2. táblázatban szereplő adatainak összevetéséből is látszik.

Minta jele	Összes szén koncentráció (TC) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Illékony és/vagy könnyen oxidálható szerves anyagok aránya a TC %-ában	Nem illékony és/vagy nehezen oxidálható szerves anyagok aránya a TC %-ában
hv3	0,33	12	88
hv4	0,47	10	90
hv5	1,00	17	83
hv8	0,47	14	86
hv9	0,16	12	88
hv12	0,34	15	85
hv13	0,52	13	87
Átlag	0,47	13	87
Relatív szórás (%)	56,54	18	3

2. táblázat. A kontinentális háttéraeroszol összes széntartalma és az illékony és/vagy könnyen oxidálható, valamint a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható szerves anyagok mennyiségének teljes szénre vonatkoztatott százalékos aránya.

Természetesen a kontinentális háttéraeroszolban található szén tömegkoncentrációja átlagosan több mint egy nagyságrenddel kisebb, mint a regionális aeroszol esetében. Mivel a háttéraeroszol termogramjának második csúcsa szélesebb, mint a regionális aeroszolban, a termogramból görbeillesztéssel kapott csúcsok területének aránya, azaz a két különböző termikus-oxidációs tulajdonságú vegyületek hányada mindkét aeroszoltípus esetében egymáshoz nagyon hasonló. Ennek alapján nem zárható ki az a feltételezés, miszerint a regionális aeroszol esetében a szénvegyületek öregedett aeroszolra jellemző egymódusú, az akkumulációs tartományban maximumot mutató tömegkoncentráció eloszlás felhőfolyamatok során alakul ki. A nukleációs kimosódás szempontjából lényeges vízdoldhatóság meghatározására a kontinentális háttéraeroszol esetében is vizes extrakciót alkalmaztam. A 8. ábra egy kontinentális háttéraeroszol vizes extrakció előtt és után felvett termogramját mutatja.

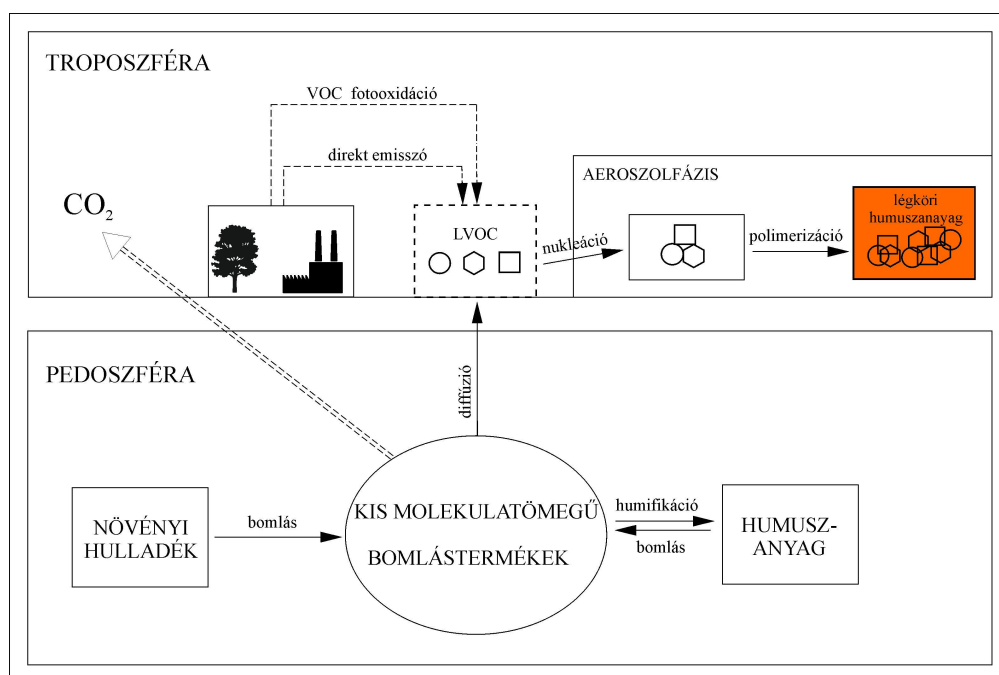


8. ábra. A HV13-jelű kontinentális háttéraeroszol termogramja vizes extrakció előtt (fekete görbe) és után (kék görbe).

Megfigyelhető, hogy a regionális aeroszolhoz hasonlóan az összes szén jelentős mennyisége a vizes extrakció során oldatba került. A vízdoldható szén az összes szénnek 40-67 %-át, átlagosan 55 %-át képviseli (relatív szórás=16 %). Ez alapján nem tehető különbség a kontinentális háttéraeroszol és a regionális aeroszol szénvegyületeinek vízdoldhatósága között, ami nem cáfolja azt a feltételezést, hogy a regionális finom aeroszol szénvegyületei felhőfolyamatokból is származhatnak.

7. A finom aeroszolban található humuszszerű anyagok eredete

Mivel a humuszszerű anyag a kontinentális finom aeroszol egyik fő komponense, különösen fontos eredetének tisztázása. A humuszszerű anyag keletkezési mechanizmusára vonatkozó, a szerves aeroszol mért kémiai és fizikai tulajdonságaival alátámasztható első elmélet a közelmúltban látott napvilágot (Gelencsér 2000b), amely kutatásaim alapjául szolgált.



9. ábra. A légköri humuszszerű anyag keletkezésének folyamatábrája (Gelencsér, 2000b).

A fenti elképzelés alapja, hogy pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria módszerrel vizsgált regionális finom aeroszolban található szerves anyag jelentős hányadának kémiai szerkezete a természetes humin- illetve fulvosavakéhoz nagyon hasonló. A szerző a légköri humuszanyag pirolízis-kromatogramjában a nagyobb szubsztituáltsági fokú vegyületek, a háromnál több karboxilcsoportot, illetve az egynél több hidroxilcsoportot tartalmazó aromás karbonsavak kivételével a humin- és fulvosavak építőelemeiként azonosított valamennyi fő vegyületcsaládját azonosította. A hiányzó vegyületek az azonosítottakhoz képest vízben jobban oldódnak és kisebb

egyensúlyi gőznyomással rendelkeznek. Ebből a szerző azt a következtetést vonta le, hogy a légköri humuszanyag keletkezése során e tulajdonságok hátrányt jelentenek, vagyis a keletkezési mechanizmus a vízben kevésbé oldódó, illékonyabb építőelemeket részesíti előnyben. Ennek alapján feltételezte, hogy a gőz-folyadék egyensúlyi megoszlás meghatározó szerepet játszik a keletkezési folyamatban.

Az ábrán is látható, hogy az elmélet szerint kis molekulatömegű szerves anyagok a növényi- illetve humuszanyagok lebomlási folyamataiban keletkeznek. A szerző feltételezte, hogy az oxidatív lebomlás során köztiterméként keletkező vegyületek tulajdonságaiknál fogva a talajrészecskék között, illetve a pórusokban található talajoldatban oldódnak, illetve a gőz-folyadék megoszlás miatt a póruslevegőbe kerülnek. Az elmélet szerint a talajszemcsék közötti térből, illetve a pórusokból e vegyületek gőz halmazállapotban diffúzióval juthatnak keresztül a talajt borító lamináris határrétegen és kerülhetnek a légkörbe. A szerző feltételezte, hogy a diffúzió hajtóerejét az biztosítja, hogy e vegyületek a légkörbe jutva igen kis egyensúlyi gőznyomásuknak köszönhetően rendkívül gyorsan aeroszolfázisba kerülnek. E fázisváltás a meglevő aeroszol részecskék koncentrációjától és méreteloszlásától függően heterogén nukleációval történhet. A szerző a humuszanyagok légköri keletkezésére vonatkozóan a szintetikus huminsav előállítását leíró irodalom analógiájára azt feltételezte, hogy azok aeroszolfázisban polimerizálódnak, légköri humuszanyagot képezve.

Munkám során a fenti hipotézis két fő elemét tanulmányoztam. Irodalmi adatok és fizikai-kémiai számítások segítségével behatároltam a folyamatban esetlegesen szerepet játszó, a növényi anyagok lebontása során keletkező kis molekulatömegű vegyületek körét. Tanulmányoztam e vegyületek légkörbe irányuló transzportját befolyásoló tényezőket, a diffúzió mellett a víz párolgásából eredő diffúzióforézist is. A gőz-folyadék megoszlást alapul véve megbecsültem a növényi anyagok talajban történő lebontásából származó, a talajoldatban is azonosított kis molekulatömegű komponensek légkörbe irányuló fluxusát.

A fenti elmélet a légköri humuszanyag keletkezése szempontjából talán leglényegesebb feltételezését, miszerint a humuszanyagok a légkörben a talajból származó elővegyületekből heterogén fázisú polimerizációs folyamatban keletkeznek, kísérletileg próbáltam igazolni. A laboratóriumi mérések során tekintettel voltam a felhővízben uralkodó koncentrációviszonyokra.

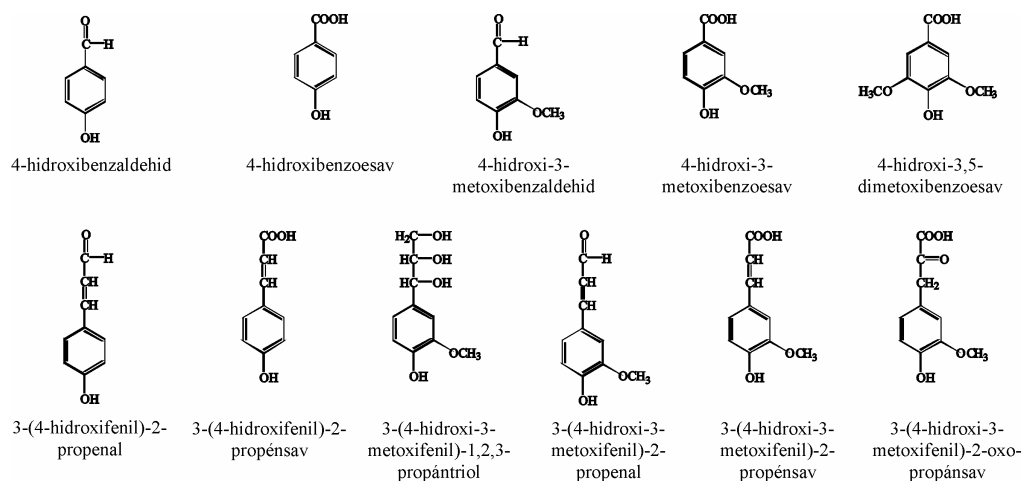
8. A humuszerű anyag talajeredetű elővegyületeinek forrásmechanizmusa

8.1. A lebomlás során keletkező lehetséges elővegyületek

Az elméletben szereplő, a légköri humuszanyag képződésében potenciálisan szerepet játszó kis molekulatömegű, poláris vegyületek a talajban a szerves anyagok lebomlása során köztitermékként keletkeznek.

A növényi anyag fő építőelemei a lignin és a cellulóz (Petterson, 1984). A talajban élő mikroorganizmusok számára a cellulóz, fehérjék és zsírok könnyen hozzáférhető szén-források, míg a lignin és más aromás OH csoportot tartalmazó növényi alkotók nem elsődleges szénforrások. Ez utóbbi alkotók sokkal lassabban bomlanak le, mivel a mikroorganizmusok számára különböző mértékben toxikusak lehetnek, és csak néhány speciális faj hasznosíthatja azokat. Feltételezhető tehát, hogy a kis molekulatömegű vegyületek a talajban elsősorban a lignin lebontása során keletkeznek, így ezek a humuszképződés fontos kiindulási anyagai is.

A lignin mikrobiológiai és mesterséges lebontása során nagyon hasonló vegyületek keletkeznek (Flaig *et al.*, 1975). A keletkező termékek olyan fenolszármazékok, melyek oldallánca egy illetve három szénatomot tartalmaz. A talajban és mikroorganizmus kultúrákban azonosított lignin lebontási termékeket a 10. ábra mutatja. Meg kell jegyezni, hogy a különböző geometriai izomereket nem sikerült elválasztani.



10. ábra: A lignin főbb lebontási termékei (Flaig *et al.*, 1975).

A fenti vegyületek közül Maeder (1960) a rozs szalma 240 napos komposztálása után is azonosított néhányat: 4-hidroxibenzaldehidet, vanillint (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehid), vanillinsavat (4-hidroxi-3-metoxibenzoésav), 4-hidroxifahéjsavat (3-(4-hidroxifenil)-2-propenal), és 3-metoxi-4-hidroxifahéjsavat (3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propénsav). Feltételezhető, hogy ezek és hasonló komponensek az egész inkubációs folyamat alatt folyamatosan keletkeznek, mivel az oxidációval és a biológiai lebontással szemben ellenállásuk változó. Bár ezek az anyagok különösen a ligninlebontó gombakultúrákban keletkeznek, a lignin ilyen irányú lebontási folyamatai a talajban nagy jelentőségűek lehetnek.

Kis molekulatömegű anyagok azonban nemcsak a lignin lebontásakor keletkeznek. Flaig és munkatársai (1975) több más szerző munkájára hivatkozva a huminsavakból laboratóriumban végzett oxidációs és redukációs reakciók során keletkező anyagokat mutatja be. Ezek olyan aromás vegyületek, melyek egy-három hidroxil-, metoxi-, karboxil-, karbonilcsoporttal szubsztituáltak. Nem zárható ki azonban, hogy hasonló vegyületek a huminsavak mikrobiológiai lebomlása során is képződnek (Esham *et al.*, 2000).

A kis molekulatömegű vegyületek a talajban különböző kémiai átalakuláson mehetnek keresztül. *Metoxi csoport lehasadásával* és az *oldallánc oxidációjával* a lignin lebontási termékeiből, például 3-metoxi-4-hidroxifahéjsavból és vanillinból különböző hidroxibenzoésavak képződnek. Ezekben a folyamatokban a mikroorganizmusok enzimjeinek jelentős szerepük van (El-Basyouni *et al.*, 1964). A nagyobb oldalláncot tartalmazó anyagok oxidációja során először aldehidek képződnek, melyek a mikroorganizmus kultúra oldatában a megfelelő savvá oxidálódnak. A *hidroxiláció* során a második hidroxilcsoport többfunkciós oxidázokkal kerülhet az OH csoportot tartalmazó aromás gyűrűre (Mason, 1957). Ezekben a reakciókban a fenol 1,2-dihidroxibenzollá alakul, a 4-hidroxibenzoésavból és 3-hidroxibenzoésavból 3,4-dihidroxibenzoésav keletkezik. *Kinonok* a lignin lebontási termékeinek tirozináz enzim segítségével bekövetkező további oxidációja során keletkeznek (Flaig *et al.*, 1975; Mason, 1957). A tirozináz kettőshatású oxidáz: 1. egy második hidroxilcsoportot visz be orto pozícióba, 2. az orto helyzetben OH csoportokat tartalmazó aromás vegyületeket dehidrogénez, mely során o-kinonok képződnek. Az *aromás gyűrű hasadását* oxigén transzferáz enzim okozza. A 3,4-dihidroxibenzoésav oxidációjának esetében CO₂ felszabadulásával β -ketoadipinsav keletkezik. A CO₂ felszabadulását külön enzimek katalizálják. A β -ketoadipinsav és feltehetőleg más a folyamat során keletkező

ketosavak a mikroorganizmusok számára szénforrásként szolgálhatnak. (Flaig *et al.*, 1975).

A lignin és a huminsav lebontásából származó monomerek reakcióinak másik fő iránya a talajban bekövetkező polimerizáció. A polimerizációs reakció során a fenti vegyületek közül néhány sötét színű polimerré kondenzálódhat. A kondenzáció fenoloxidáz jelenlétében oxidáló környezetben megy végbe. A sötét színű polimer tulajdonságai a huminsavéhoz hasonlítanak (Flaig *et al.*, 1975).

Az oldalláncban három szénatommal rendelkező lignin lebontási termékeknél a monomerek kapcsolódási reakciói az oldallánc tulajdonságaitól függenek. Azok a lignin lebontási termékek, melyeknek az oldalláncban csak 1 szénatomjuk van, főként a gyűrűkön keresztül polimerizálódhatnak (Flaig *et al.*, 1975).

Martin és munkatársai (1967) 1,3-dihidroxibenzol szerepére hívták fel a figyelmet a mikroorganizmus kultúrákban végbemenő huminsavképződésben. Laboratóriumi körülmények között a hidrokinon, 1,2-dihidroxibenzol, 1,2,3-trihidroxibenzol, és p-benzokinon lúgos oxidációjával sötét színű reakciótermék keletkezik. Réz, vas, mangán ionok nagyon kis koncentrációi (nyomai) meggyorsítják a reakciót. A természetben a lignintartalmú anyag enzimatis oxidációja során p-benzokinon, vagy metoxi-p-benzokinon keletkezhet 4-hidroxibenzoésavból vagy vanillinsavból. A két kinon nagyon reakcióképes és valószínűtlen, hogy hosszú ideig a talajban maradjanak. Érdekes megjegyezni, hogy huminsavakban kinoidális szerkezeteket is azonosítottak, melyek feltételezhetően az o- vagy p-benzokinonokból származnak.

8.2. Az elővegyületek talajból a légkörbe irányuló fluxusának becslése

8.2.1. A kis molekulatömegű vegyületek migrációja a talajban

A lignin lebontásából származó és más, növényi eredetű kis molekulatömegű szerves anyagok a talajban különböző folyamatok hatására mozoghatnak. A talajfelszínre történő migrációnak 3 fő útját különböztethetjük meg:

1. az elpárolgó víz tömegáramával történő mozgás,
2. gáz- és folyadékfázisban a koncentrációgradiensnek megfelelő, diffúzióval történő felfelé irányuló migráció,

3. a talaj művelésével, illetve gerinctelen állatok közreműködésével létrejövő elmozdulás.

A legtöbb közepesen illékony szerves vegyület (SVOC, Semi-Volatile Organic Carbon) számára az első folyamat a transzport fő módja. A második mechanizmus gőzfázisban az illékonyabb komponensekre, valamint csapadékmentes körülmények között jellemző. A harmadik mechanizmus kémiaiilag ellenálló, kevésbé mobilis, vízben csak kismértékben oldható anyagok (PCDD, PCDF származékok (poliklórozott-dibenzodioxin, poliklórozott-dibenzofurán)) transzportját jellemzi.

Az elpárolgó víz tömegárama következtében (1. folyamat) az egyes komponensek tömegfluxusa a talajban a következő egyenlet segítségével számolható:

$$J = C_L \cdot V_S \quad (8)$$

ahol V_S a víz vertikális sebessége a talajban (m s^{-1}), C_L a talajoldatbeli² koncentráció (mol m^{-3}).

A víz vertikális sebességét a talajban a csapadék, a párolgás és a gravitáció határozza meg, értéke irodalmi adatok szerint talajtípustól függően $2,45 \cdot 10^{-6}$ - $1,41 \cdot 10^{-5}$ m s^{-1} között változik (Koziol és Pudykiewicz, 2001).

² A talajoldat alatt a talajrészecskék közötti szemcseközi térben található oldatot értem.

8.2.2. A kis molekulatömegű alkotók légkörbe kerülése

A lignin lebomlásából és a humuszanyag átalakulásának bomlási folyamatai során felszabaduló termékek és ezek talajban keletkező származékai megoszlának a talajrészecskék, a talajrészecskéket körülvevő pórusvíz és a levegővel kitöltött pórusok között. Egy adszorbeált vegyület légkörbe kerüléséhez először deszorbeálódnia kell a talajrészecskéről az intersticiális talajoldatba, ahonnan a víz/levegő megoszlás miatt a talaj-levegőbe kerül. Az irodalomban a pórusvíz aromás gyűrűhöz kapcsolódó OH csoportot is tartalmazó vegyületeinek koncentrációjára vonatkozóan találunk utalást (Gallet és Keller 1999; Strobel 2001), ezért a szilárd-folyadék megoszlás anyagáramainak numerikus követését nem végeztem el. Meg kell jegyezni azonban, hogy a gőz-szilárd egyensúly is meghatározhatja a szerves anyagok légkörbe kerülését. Az irodalomban erre a folyamatra, illetve arra vonatkozólag, hogy ez a folyamat meghatározó lenne, nem találtam egyértelmű utalást.

A kis molekulatömegű szerves anyagok légkörbe jutásának első lépését a gőz-folyadék egyensúly határozza meg. Ezt az egyensúlyt a Henry-törvénnyel írhatjuk le, mely szerint:

$$P = H \cdot C_L \quad (9)$$

ahol P az adott anyag parciális gőznyomása a levegőben (Pa), H a Henry-állandó ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$), C_L az anyag koncentrációja a folyadékfázisban (mol m^{-3}). Ezzel a folyamattal a légköri humuszanyag alkotóegységei a talajrészecskék közötti levegőbe kerülnek. Meg kell jegyezni azonban, hogy gázfázisba csak a protonált forma juthat, amelynek koncentrációja a talajoldat pH-jával változik. Mivel irodalmi adatok alapján a kis molekulatömegű vegyületek összes koncentrációját (protonált és nem protonált forma) ismerjük, a Henry-törvény különböző pH-jú oldatokra történő alkalmazásához a látszólagos Henry-állandót (H') használtam, ami csak az adott pH-jú oldatban az adott komponensre vonatkozik. A látszólagos Henry-állandó kiszámításához a következő egyenletet használjuk (Inczédy 1970):

$$H' = H \cdot \frac{K_1 K_2 \dots K_n [H^+]^n}{1 + K_1 [H^+] + \dots + K_1 K_2 \dots K_n [H^+]^n} \quad (10)$$

ahol K_i a vegyület i -edik protonállódási állandója, n a disszociálódó protonok száma, $[H^+]$ a hidrogénion-koncentráció.

Fontos paraméter lehet a dimenziómentes Henry-állandó is, melyet a következőképpen számíthatunk ki, ha H dimenziója $\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$ (Cousins *et al.*, 1999):

$$H^* = H/RT \quad (11)$$

ahol T a hőmérséklet (K), R a gázállandó ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Jury és munkatársai (1983, 1984) a Henry-állandó alapján két fő csoportba sorolták a talajban megtalálható és az esetlegesen légkörbe jutó anyagokat. Azok az anyagok, melyek dimenziómentes Henry-állandójuk $2,5 \cdot 10^{-5}$ -nél nagyobb, gázfázisú diffúzióval a talajfelszínre jutnak, majd elillannak. Azok a komponensek, melyeknek dimenziómentes Henry-állandójuk kisebb, mint $2,5 \cdot 10^{-5}$, folyadékdifúzióval jutnak a talajfelszínre, ahol Henry-állandójuk, illetve a Henry-törvény alapján inkább a vizes fázisban maradnak, így a talaj felső rétegében akkumulálódnak.

Egy gőzhalmazállapotú anyag talajból a légkörbe irányuló fluxusát a 12. egyenlet alapján számolhatjuk (Strobel, 2001; Koziol és Pudykiewicz, 2001). Ezt az egyenletet a szerzők növényvédőszeres és közepesen illékony anyagok légkörbe irányuló fluxusának számításához használták:

$$F = \frac{C_g - C_{zr}}{r_a + r_b + r_s} \quad (12)$$

ahol C_g a komponens gázfázisú koncentrációja a talaj felső részében C_{zr} koncentráció a légkörben egy referencia magasságnál, r_a a referencia magasság és a légkör alsó része közötti transzport aerodinamikai ellenállása (s m^{-1}), r_b a lamináris határrétegen át történő transzport ellenállási tényezője (s m^{-1}), r_s a talajfelszín ellenállását jellemzi (s m^{-1}). Az ellenállási tényezők értékét a légköri turbulencia, a talajfelszín érdessége és kisebb mértékben az adott komponens diffúziós állandója befolyásolja. Meg kell jegyezni, hogy az ellenállási tényezők közül r_s a legkritikusabb.

Többkomponensű izoterm gázelegyenletben elosztatott aeroszol részecskék a fennálló koncentrációgradiens hatására mozognak. Ez a folyamat a diffúzióforézis. Egy kétkomponensű rendszerben (pl. vízgőz és aeroszolzártszecskek) az aeroszol részecskék általában a könnyebb komponens (vígőz) diffúziós fluxusának irányába mozognak (Waldmann és Schmidt, 1966).

Az irodalomban 10-100 nm átmérőjű aeroszol részecskék diffúzióforézisét vizsgálták vízgőz gradiens hatására (Goldsmith és May, 1966). A vízgőz gradienst két párhuzamos, függőleges lemez között állították elő úgy, hogy az egyik lemezt vízgőzzel, a másikat kénsavval telítették. A vizsgált radioaktív, jelzett aeroszolminta a

kénsavval telített lemezre került, mennyiségét a radioaktivitás mérésével számszerűsítették. A vízzel telített lemeznél nem tapasztaltak radioaktivitást. A kísérletben különböző vízgőzgradiens mellett mérték az “üledés” sebességét. Az eredmények alapján a következő egyenletet kapták:

$$v_g = 1,9 \cdot 10^{-4} \frac{dp}{dx} \quad (13)$$

ahol v_g az üledés sebessége (cm s^{-1}), dp/dx a gőznyomásgradiens (mbar cm^{-1}).

A víz diffúzióforézisének hatását az irodalomban csak aeroszol részecskékre vizsgálták, azonban feltételezhető, hogy a talajlevegőben levő komponensek légkörbe jutását a diffúzióforézis által létrehozott fluxus is segíti.

A talaj felső rétegében, a gázfázisban levő anyagok légkörbe irányuló fluxusára tehát a vízgőz parciális nyomáskülönbsége is hatással lehet, amit az aeroszolrészecskék diffúzióforézisének vizsgálata során kapott összefüggések (13. egyenlet) alapján becsülhetünk.

A fentiekén kívül egy harmadik mechanizmussal, közvetve a víz párolgása miatt főleg apoláris komponensek (hexaklorociklohexán) kerülhetnek a légkörbe. Ennek oka, hogy a víz párolgása során az oldat koncentrációja megnövekszik és a rossz oldhatóságú alkotók a légkörbe kerülhetnek (Koziol és Pudykiewicz, 2001).

8.2.3. A talajból a légkörbe irányuló fluxust befolyásoló paraméterek

A kis molekulatömegű vegyületek fluxusát nagymértékben befolyásolja a talaj, valamint a levegő hőmérséklete, főként a parciális gőznyomásra, a diffúzió- illetve a víz párolgási sebességére gyakorolt hatásán keresztül. A hőmérséklet hatással van a szilárd-folyadék szorpció-deszorpció egyensúlyi folyamatra is. Ezekben az esetekben a hőmérséklet növekedése az egyes anyagok talajból a légkörbe irányuló fluxusának megnövekedésével jár együtt. Egy bizonyos határon túl azonban a hőmérsékletnek ezzel ellentétes hatása is lehet: a hőmérséklet emelkedésével a talaj felső rétege kiszárad, a pórusokban a víz parciális nyomása kisebb és így a párolgási fluxus értéke is (Cousins *et al.*, 1999).

A szélesebbesség is befolyásolja a talajból a levegőbe irányuló anyagtranszportot. Növekvő szélesebbesség csökkenti a gázfázisba irányuló transzport ellenállását, ugyanis a lamináris határréteg vastagsága általában kisebb, ha a szél sebessége nagyobb. Ez a

hatás az ülepedés sebességét is megnövelheti, de a talajból a légkörbe kerülő anyagok fluxusát is. Így a diffúziós úthossz kisebb lesz, valamint a víz gőznyomásának gradiense nagyobb.

Nagy relatív nedvességtartalmú levegő száraz talajfelület feletti áramlása növeli a talaj nedvességtartalmát. Nedves levegő nedves talaj felett történő áramlása csak kis vízvesztést okoz, következésképpen az anyagok diffúzióval történő gázfázisba kerülése hosszú időn keresztül, a talaj kiszáradásáig folytatódik, ami az egyes komponensek gőznyomásának csökkenését okozhatja a megnövekedett adszorpció következtében (Cousins *et al.*, 1999). Ebből következően feltételezhető, hogy a szilárdgáz egyensúly nem játszik jelentős szerepet az egyes komponensek légkörbe kerülésénél. Száraz, vagy kis nedvességtartalmú levegővel érintkező talaj felszíne gyorsan szárad. A komponensek a talaj pórusaiban mérhető gőznyomása viszonylag rövid idő után lecsökken, ami azt okozhatja, hogy a komponensek a talajfelszínen akkumulálódhatnak (Spencer és Cliath 1973). Ha ez után a talaj nagyobb nedvességtartalmú levegővel érintkezik, a talajból a légkörbe irányuló anyagáram megnövekszik, mert a nedvesítés hatására a töményebb talajoldat felett a Henry-törvénynek megfelelően nagyobb lesz az adott komponens parciális nyomása. Meg kell jegyezni, hogy ebben az esetben diffúzióforézis által okozott fluxus feltehetően csökken.

A növényzet csökkentheti a talajból a légkörbe irányuló fluxust, ugyanis megnöveli a felületi határréteg vastagságát, így a diffúziós úthossz megnő. A növényzettel nem borított talaj hőmérséklete széles tartományban változhat, ami azt eredményezi, hogy a kis molekulatömegű anyagok fluxusa az ilyen felületről nagyobb lesz. Meg kell jegyezni, hogy növényzetnek a talaj vízháztartásában is meghatározó szerepe van.

8.2.4. A kis molekulasúlyú komponensek számított fluxusa

A kis molekulasúlyú vegyületek talajból a légkör felé irányuló fluxusának becslését két módszerrel a növényvédőszer talajból a légkörbe irányuló fluxusának becslésére használt összefüggés (12. egyenlet) és a vízgőz nyomásgradiense miatt kialakuló diffúzióforézisre vonatkozó összefüggés (13. egyenlet) felhasználásával végeztem. Mindkét esetben, első lépésben a Henry-törvény felhasználásával

megbecsültem a komponenseket adott koncentrációban tartalmazó talajoldat felett a komponensek egyensúlyi parciális gőznyomását. A számításokhoz az adott pH-n érvényes látszólagos Henry-állandót használtam. A Henry-állandók értékét irodalmi adatokból vettem, azokban az esetekben, ahol az egyes komponens Henry-állandójára vonatkozóan nem találtam kísérleti adatot, értékét a kötéshozzájárulás módszerét alkalmazó program segítségével számoltam ki, mely a Henry-állandó becsléséhez több száz kísérleti adatra illesztett 59 kémiai kötéshez rendelt értéket és 15 korrekciós tényezőt használ (Meylan és Howard, 1991).

A 12. egyenletben szereplő ellenállási tényezőket (r_a , r_b , r_s) felhasználó számítás során feltételeztem, hogy a referenciamagasságban (2 m) a talajból származó alkotók aeroszolfázisba kerülnek, így a légkör az egyes komponensekre nézve tökéletes nyelőnek tekinthető. Az egyes ellenállási tényezők értékét (mely több paraméter függvénye), elkerülve az egyes paraméterek becslését, a vízgőzre vonatkozó irodalmi adatok alapján becsültem. 5 °C átlaghőmérsékletű, 2-3 cm felületi durvasággal jellemzett területen az aerodinamikai ellenállás értéke vízgőzre vonatkozóan a referencia magasságra (2 m) átlagosan 60 s m⁻¹. Számításaim során feltételeztem, hogy r_a értéke 100 s m⁻¹. Az említett területen a vízgőzre vonatkozó r_s érték 160±70 s m⁻¹-nek adódott, számításaimban ezt minden komponensre vonatkozóan 300 s m⁻¹-nek tételeztem fel (Kellner, 2001). R_b értékét 10 s m⁻¹-nek becsültem (Koziol és Pudykiewicz, 2001). Mivel a víz és a vizsgált komponensek diffúziós koefficiense nem tér el nagymértékben egymástól, a becsült ellenállási tényezők felhasználásával a számítások során nem követünk el nagy hibát. Meg kell jegyezni, hogy nagyobb átlaghőmérséklettel jellemezhető terület felett az ellenállási tényezők értéke kisebb, így a számítható anyagáram nagyobb lehet.

A víz diffúzióforéziséből adódó fluxus számításánál feltételeztem, hogy a relatív nedvességtartalom a talajlevegőben 100 %. A légköri relatív nedvességtartalom értékére vonatkozólag feltételeztem, hogy az 40-90 % között változik. Feltételeztem, hogy a hőmérséklet 10-25 °C között változik. A relatív nedvességtartalom különbségéből a feltételezett hőmérsékleti intervallumot is figyelembe véve 1-19 mbar nyomáskülönbség adódik. Ez a nyomáskülönbség az 5·10⁻³ m vastagságú lamináris határrétegre (Cousins et al., 1999) vonatkozóan 2-37 mbar cm⁻¹ nyomásgradienst okoz, amiből az aeroszolrészecskék ülepedési sebességére vonatkozó egyenlet (13. egyenlet) alapján 4·10⁻⁶ - 7·10⁻⁵ m s⁻¹ nagyságrendű párolgási sebesség adódik. A számítás során feltételeztem, hogy a talajlevegőben levő kis molekulatömegű komponensek a vzgőz

parciális nyomásgradiensének hatására az aeroszolrészecskékre kísérletileg megállapított sebességgel mozognak. Így az egyes komponensek fluxusát a talajlevegőben számított koncentrációjának ismeretében a 14. egyenlet alapján számítottam ki.

$$F = C_g \cdot V_p \quad (14)$$

ahol F a fluxus $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, C_g a koncentráció a póruslevegőben (nmol m^{-3}), V_p a számított párolgási sebesség (m s^{-1}).

A 3. táblázat a lignin bomlásából, valamint más, talajoldatban azonosított, lebontási folyamatokból származó vegyületek fizikai-kémiai paramétereit, talajoldatban történő mérések alapján becsült koncentráció tartományát (Strobel, 2001), a Henry-állandókat, savas ($\text{pH}=4$) és semleges ($\text{pH}=7$) oldatokban érvényes látszólagos és dimenziómentes Henry-állandókat mutatja.

Megfigyelhető, hogy a talajban azonosított vegyületek közül számos olyat találhatunk, melynek talajoldatban mért koncentrációja széles határok között változik. A Henry-állandó értéke is több nagyságrendet fog át. A dimenziómentes Henry-állandó értékéből következően feltételezhető, hogy a tejsav, valamint az alifás monokarbonsavak kivételével az azonosított komponensek, köztük a másodlagos aeroszolképződésben fontos szerepet betöltő aromás anyagok feltételezhetően a talaj felső rétegében akkumulálódhatnak. Ez az akkumuláció azonban nem jelenti azt, hogy ezek a komponensek a talajban maradnak.

A 4. táblázatában az ellenállási tényezőket felhasználó modell és a víz diffúzióforézise által meghatározott légkörbe irányuló anyagáramokat mutatom be. A táblázat adatai azt mutatják, hogy az ellenállási tényezőket felhasználó módszerrel becsült diffúziós fluxus átlagosan néhány nagyságrenddel nagyobb, mint a víz diffúzióforézisének hatására bekövetkező anyagáram. Érdekes megfigyelni, hogy a legtöbb komponens fluxusa a pH növekedésével jelentősen lecsökken, aminek az a magyarázata, hogy a nagyobb pH -jú oldatban az ionos forma móltörtje megnő, így gázfázisba a protonált forma csak kisebb mennyisége juthat. Látható, hogy csak az 1,2-dihidroxibenzol fluxusa nem változik jelentősen a pH változásával, mivel ebben a pH tartományban disszociációja kicsi. A diffúzióforézissel a légkörbe kerülő aromás anyagok tömeg szerinti fluxusa a környezeti paraméterek változásával jelentősen változik. A táblázat adatai alapján azonban nem zárható ki, hogy a víz diffúzióforézise is hozzájárul a kis molekulatömegű komponensek légkörbe jutásához. Feltételezhető

továbbá, hogy a fent említett mechanizmusokkal a szárazföldi területek nagy részén egyedi vegyületek juthatnak a talajból a légkörbe. Az egyes komponensek mért fluxusára vonatkozóan az ecetsav kivételével nem találtam utalást. Az ecetsav fluxusa trópusi (savas karakterű) talaj esetén $18 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ -nek adódott (Sanhueza és Andreae, 1991), ami megközelítőleg két nagyságrenddel kisebb, mint az általam számított fluxus ($47\text{-}849 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Megjegyzendő továbbá, hogy az irodalomban más szerzők a talajoldatban található aromás hidroxikarbonsavak koncentrációját a számításaim során használt értékeknél megközelítőleg két nagyságrenddel nagyobbra becsülik (Buffle, 1990). Korábbi becslések e koncentrációadatokat alapul véve, a folyamatok részletes vizsgálatát mellőzve az egyes komponensek nagyságrendileg nagyobb fluxusáról számoltak be. Feltételezhető tehát, hogy a fenti mechanizmusokkal olyan vegyületek is a légkörbe juthatnak, melyek a talajban polimerizációs reakciókban vehetnek részt (növényi anyagok illetve lignin lebontási termékek). Nem zárható ki, hogy ezek az anyagok a légkörbe jutva a légköri humuszanyag elővegyületei lehetnek. E feltételezést részletesen tudományos közleményben ismertettük (Gelencsér *et al.*, 2002a).

Név	Koncentráció a talajoldatban (μM)	Henry-állandó ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Látszólagos Henry-állandó pH=4 ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Látszólagos Henry-állandó pH=7 ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)	Dimenziómentes Henry-állandó pH=4	Dimenziómentes Henry-állandó pH=7
Oxálsav	1-54	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$4,68 \cdot 10^{-14}$	$4,63 \cdot 10^{-10}$	$1,31 \cdot 10^{-15}$
Malonsav	1-31	$2,73 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$9,01 \cdot 10^{-11}$	$4,93 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-12}$
Almasav	2-33	$8,54 \cdot 10^{-8}$	$1,80 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-13}$	$5,02 \cdot 10^{-10}$	$8,54 \cdot 10^{-15}$
Borostyánkősav	1-26	$3,62 \cdot 10^{-8}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-12}$	$6,09 \cdot 10^{-10}$	$3,58 \cdot 10^{-14}$
Fumársav	1-8	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$9,98 \cdot 10^{-9}$	$4,31 \cdot 10^{-14}$	$2,78 \cdot 10^{-10}$	$1,20 \cdot 10^{-15}$
Borkősav	10-115	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$3,43 \cdot 10^{-12}$	$2,66 \cdot 10^{-8}$	$9,57 \cdot 10^{-14}$
Citromsav	1-130	$8,44 \cdot 10^{-13}$	$8,70 \cdot 10^{-14}$	$1,31 \cdot 10^{-19}$	$2,43 \cdot 10^{-15}$	$3,67 \cdot 10^{-21}$
Hangyasav	18-415	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$6,09 \cdot 10^{-3}$	$9,51 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-7}$
Ecetsav	93-1664	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$8,63 \cdot 10^{-3}$	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-6}$
Propionsav	15-403	$4,51 \cdot 10^{-2}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$9,26 \cdot 10^{-6}$
Vajsav	21-98	$5,42 \cdot 10^{-2}$	$4,71 \cdot 10^{-2}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$9,93 \cdot 10^{-6}$
Valeriánsav	5-295	$4,78 \cdot 10^{-2}$	$4,18 \cdot 10^{-2}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$9,17 \cdot 10^{-6}$
Tejsav	1-75	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$4,81 \cdot 10^{-3}$	$8,29 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$2,31 \cdot 10^{-7}$
Piroszölősav	1-2	$3,27 \cdot 10^{-4}$	$9,59 \cdot 10^{-6}$	$9,88 \cdot 10^{-9}$	$2,68 \cdot 10^{-7}$	$2,76 \cdot 10^{-10}$
Ftálsav	0,05-1,4	$2,21 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$4,82 \cdot 10^{-13}$	$4,87 \cdot 10^{-10}$	$1,35 \cdot 10^{-14}$
4-hidroxibenzoészav	0,1-0,2	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$9,07 \cdot 10^{-7}$	$4,32 \cdot 10^{-9}$	$2,53 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-10}$
Vanillinsav	0,24-0,5	$6,76 \cdot 10^{-8}$	$5,16 \cdot 10^{-8}$	$2,18 \cdot 10^{-10}$	$1,44 \cdot 10^{-9}$	$6,08 \cdot 10^{-12}$
3-metoxi-4-hidroxifahéjsav	0,08	$8,07 \cdot 10^{-9}$	$6,39 \cdot 10^{-9}$	$3,05 \cdot 10^{-11}$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$8,52 \cdot 10^{-13}$
3-hidroxifahéjsav	0,37-0,57	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$5,95 \cdot 10^{-10}$	$3,10 \cdot 10^{-9}$	$1,66 \cdot 10^{-11}$
Galluszsav	0,05-1	$1,24 \cdot 10^{-14}$	$9,10 \cdot 10^{-15}$	$3,37 \cdot 10^{-17}$	$2,53 \cdot 10^{-16}$	$9,40 \cdot 10^{-19}$
3,4-dihidroxibenzoészav	0,01-0,2	$1,19 \cdot 10^{-10}$	$8,96 \cdot 10^{-11}$	$3,59 \cdot 10^{-13}$	$2,50 \cdot 10^{-12}$	$1,00 \cdot 10^{-14}$
1,2-dihidroxibenzol	0,15	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$8,88 \cdot 10^{-6}$	$8,85 \cdot 10^{-6}$

3. táblázat. A talajoldatbanban azonosított néhány vegyület fizikai állandói.

Név	Diffúziós fluxus ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)		Diffúzióforézis által meghatározott fluxus ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	
	pH=4	pH=7	Minimális	Maximális
Oxálsav	$1,47 \cdot 10^{-09} - 7,95 \cdot 10^{-8}$	$4,15 \cdot 10^{-15} - 2,24 \cdot 10^{-13}$	$7,91 \cdot 10^{-18}$	$2,32 \cdot 10^{-9}$
Malonsav	$1,81 \cdot 10^{-07} - 5,61 \cdot 10^{-6}$	$9,22 \cdot 10^{-12} - 2,86 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-14}$	$1,64 \cdot 10^{-7}$
Almasav	$4,75 \cdot 10^{-09} - 7,84 \cdot 10^{-8}$	$8,08 \cdot 10^{-14} - 1,33 \cdot 10^{-12}$	$1,54 \cdot 10^{-16}$	$2,29 \cdot 10^{-9}$
Borostyánkősav	$2,53 \cdot 10^{-09} - 6,59 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-13} - 3,88 \cdot 10^{-12}$	$2,84 \cdot 10^{-16}$	$1,92 \cdot 10^{-9}$
Fumársav	$1,14 \cdot 10^{-09} - 9,12 \cdot 10^{-9}$	$4,93 \cdot 10^{-15} - 3,94 \cdot 10^{-14}$	$9,39 \cdot 10^{-18}$	$2,66 \cdot 10^{-10}$
Borkősav	$1,41 \cdot 10^{-06} - 1,62 \cdot 10^{-5}$	$5,07 \cdot 10^{-12} - 5,82 \cdot 10^{-11}$	$9,66 \cdot 10^{-15}$	$4,73 \cdot 10^{-7}$
Citromsav	$1,65 \cdot 10^{-14} - 2,14 \cdot 10^{-12}$	$2,49 \cdot 10^{-20} - 3,23 \cdot 10^{-18}$	$4,74 \cdot 10^{-23}$	$6,24 \cdot 10^{-14}$
Hangyasav	$4,97 \cdot 10^{-03} - 1,14 \cdot 10^{-1}$	$7,75 \cdot 10^{-6} - 1,79 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$	$3,34 \cdot 10^{-3}$
Ecetsav	$4,74 \cdot 10^{-02} - 8,49 \cdot 10^{-1}$	$3,19 \cdot 10^{-4} - 5,70 \cdot 10^{-3}$	$6,07 \cdot 10^{-7}$	$2,47 \cdot 10^{-2}$
Propionsav	$4,34 \cdot 10^{-02} - 1,17$	$3,63 \cdot 10^{-4} - 9,75 \cdot 10^{-3}$	$6,92 \cdot 10^{-7}$	$3,40 \cdot 10^{-2}$
Vajsav	$8,57 \cdot 10^{-02} - 4,00 \cdot 10^{-1}$	$6,48 \cdot 10^{-4} - 3,02 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$
Valeriánsav	$2,10 \cdot 10^{-02} - 1,24$	$1,65 \cdot 10^{-4} - 9,74 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-7}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$
Tejsav	$4,26 \cdot 10^{-04} - 3,20 \cdot 10^{-2}$	$7,35 \cdot 10^{-7} - 5,51 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$9,32 \cdot 10^{-4}$
Piroszólósav	$8,31 \cdot 10^{-07} - 1,66 \cdot 10^{-6}$	$8,56 \cdot 10^{-10} - 1,71 \cdot 10^{-9}$	$1,63 \cdot 10^{-12}$	$4,85 \cdot 10^{-8}$
Ftálsav	$1,43 \cdot 10^{-10} - 3,99 \cdot 10^{-9}$	$3,94 \cdot 10^{-15} - 1,10 \cdot 10^{-13}$	$7,52 \cdot 10^{-18}$	$1,16 \cdot 10^{-10}$
4-hidroxibenzoesav	$1,23 \cdot 10^{-08} - 2,46 \cdot 10^{-8}$	$5,87 \cdot 10^{-11} - 1,17 \cdot 10^{-10}$	$1,12 \cdot 10^{-13}$	$7,18 \cdot 10^{-10}$
Vanillinsav	$2,05 \cdot 10^{-09} - 4,27 \cdot 10^{-9}$	$8,66 \cdot 10^{-12} - 1,80 \cdot 10^{-11}$	$1,65 \cdot 10^{-14}$	$1,25 \cdot 10^{-10}$
3-metoxi-4-hidroxifahéjsav	$4,88 \cdot 10^{-11} - 1,46 \cdot 10^{-10}$	$2,33 \cdot 10^{-13} - 7,00 \cdot 10^{-13}$	$4,45 \cdot 10^{-16}$	$4,27 \cdot 10^{-12}$
3-hidroxifahéjsav	$6,65 \cdot 10^{-09} - 1,02 \cdot 10^{-8}$	$3,55 \cdot 10^{-11} - 5,47 \cdot 10^{-11}$	$6,77 \cdot 10^{-14}$	$2,99 \cdot 10^{-10}$
Galluszsav	$7,59 \cdot 10^{-17} - 1,52 \cdot 10^{-15}$	$2,82 \cdot 10^{-19} - 5,64 \cdot 10^{-18}$	$5,38 \cdot 10^{-22}$	$4,43 \cdot 10^{-17}$
3,4-dihidroxibenzoesav	$1,36 \cdot 10^{-13} - 2,72 \cdot 10^{-12}$	$5,44 \cdot 10^{-16} - 1,09 \cdot 10^{-14}$	$1,04 \cdot 10^{-18}$	$7,92 \cdot 10^{-14}$
1,2-dihidroxibenzol	$3,45 \cdot 10^{-6} - 6,89 \cdot 10^{-6}$	$3,43 \cdot 10^{-6} - 6,87 \cdot 10^{-6}$	$6,55 \cdot 10^{-9}$	$2,01 \cdot 10^{-7}$

4. táblázat: A talajoldatban azonosított néhány komponens diffúziós fluxusa pH=4 és pH=7 talajoldat esetén, valamint a víz diffúzióforézise által meghatározott fluxus becsült legkisebb (pH=7, T=10 °C, RH=90 %) és legnagyobb (pH=4, T=25 °C, RH=40 %) értéke.

9. Az elővegyületek heterogén fázisú átalakulása

9.1. A vizsgálatokhoz használt modell oldat

Kísérleteink során annak bemutatására, hogy légköri humuszjellegű anyag másodlagos folyamatokban, felhővízben is keletkezhet, modelloldatot használtam, melyben a felhővízre jellemző koncentrációviszonyokat állítottam be. A modelloldatot a biomassza égetésből származó légköri aeroszol kémiai összetételére vonatkozó eredmények felhasználásával készítettem, mivel feltételezésünk és korábbi vizsgálataink szerint a biomassza égetés során is hasonló vegyületek jutnak a légkörbe, mint a talajból. A keveredési rétegben a szén átlagos koncentrációja $10 \mu\text{gC m}^{-3}$ nagyságrendbe esik, míg repülőgéppel végzett mérések alapján a biomassza égetés által érintett területeken, a szabad troposzférában ez a mennyiség $2 \mu\text{gC m}^{-3}$ (Talbot *et al.*, 1988). Kémiai csoportelemzések eredményei azt mutatták, hogy a biomassza égetésből származó aeroszolban az összes szén átlagosan 14 és 15 %-a mono-, di- és polikarbonsavakból áll (Mayol-Bracero *et al.*, 2002). Az alkotók egyedi vizsgálata azt mutatta, hogy az innen származó minták aromás hidroxikarbonsavakat tartalmaznak (Graham *et al.*, 2002). A biomassza égetés során keletkező aromás anyagokban a karboxil, hidroxil és metoxi csoportok száma az egy vagy két aromás gyűrűt tartalmazó vegyületekben kettő és hat között változhat. Az azonosított vegyületek közül egy sem meghatározó, így modell vegyületként a közepes szubsztituáltsági fokú 3,5-dihidroxibenzoésavat választottam. Hasonló vegyületet légköri aeroszolban is azonosítottak, valamint e vegyület izomerje a talajból is a légkörbe juthat. Feltételeztem, hogy ez a közepesen szubsztituált vegyület megfelelő modellvegyülete az aeroszol összes széntartalmának 5 %-át kitevő aromás mono- és dikarbonsavaknak. Így a szabad troposzférában ennek koncentrációja aeroszolfázisban $\sim 0,1 \mu\text{gC m}^{-3}$ -nek adódik. Feltételeztem, hogy a felhők átlagos víztartalma $0,3 \text{ g m}^{-3}$ (Lelieveld és Crutzen, 1991), valamint a kimosódási arány e vegyületekre vonatkozóan 0,5 (Facchini *et al.*, 1999). Ezek alapján a modellvegyület koncentrációja felhővízben $0,2 \text{ mgC dm}^{-3}$, ami a modellvegyület molekulatömegével számolva $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (M). Láthattuk, hogy a gáz- és heterogén fázisú reakciókban is az OH gyök kitüntetett szerepet tölt be. Bár koncentrációját felhővízben a kimosódás határozza meg, keletkezéséhez felhővízben a Fenton-típusú reakciók is hozzájárulnak. A kísérletek során az OH gyököket Fenton-

típusú reakcióban (hidrogén-peroxid és Fe^{3+} ionok reakciójával) állítottam elő. A hidrogén-peroxid koncentrációja felhővízben $0,1-100 \cdot 10^{-6}$ M, átlagosan 10^{-5} M körüli (Gunz és Hoffmann, 1990). A Fe^{3+} ion koncentrációja $5 \cdot 10^{-7}$ M háttér mérőhelyen mérve (Herrmann *et al.*, 2000). A felhővíz pH-ja 2,3-7,3 között mozoghat, a jellemző érték 3,6-4,0 (Jakob, 2000), kísérleteimben a pH értékét nem állítottam be. Meg kell jegyezni azonban, hogy a mérések során 1-3 nagyságrenddel nagyobb koncentrációjú oldatokkal is dolgoztam a könnyebb detektálhatóság, valamint a megfelelő anyagmennyiség előállítása érdekében.

9.2. A felhasznált anyagok és műszerek

Az oldatokat kétszer ioncserélt (Milli Q) vízzel készítettük, 3,5-dihidroxibenzoészav (Fluka) és H_2O_2 (Aldrich) és FeCl_3 (Aldrich) felhasználásával. A különböző módszerekkel vizsgált oldatok összetételét és a reakcióidőket az 5. táblázatban foglaltam össze.

(a) A fotométeres méréseket Jasco UV-VIS 630 spektrofotométerrel végeztük, állandó 2 nm-es résszélesség mellett. Az abszorpciós spektrumot 5 cm-es küvetában mértem.

(b) A folyadékkromatográfiás (HPLC) vizsgálatokat C_{18} -as oszlopon végeztük (Waters Nova-Pack 3,9 mm x150 mm, 4 μm). A detektorok 425, 306 és 210 nm hullámhosszon mértek, a fluoreszcens detektor gerjesztési hullámhosszát előzetes mérések alapján 302 nm-re állítottuk, az emittált fényt 425 nm-en detektáltuk. Az elválasztás során gradiens elúciót alkalmaztunk. 0-8 percig 3 % acetonitrilt tartalmazó pH=2-es foszfátpufferrel izokratikusan mértünk, majd 8-28 perc között gradiens elúcióval az eluent 100 % acetonitrilre változtattuk. Az áramlási sebesség 1 ml perc^{-1} volt, az oszlopot izoterm körülmények között 35 °C-on tartottuk.

(c) A kéméletes elektropray ionizációjú tömegspektrometriás méréseket Finnigan LCQ Duo (Thermo Finnigan, USA) típusú készülékkel végeztük. A mintát injektálás előtt metanollal 1:1 arányban hígítottuk, s ezt az oldatot injektáltuk. Az ionizáció elektropray módszerű volt. A sóképződés elkerülése érdekében a Fe^{3+} koncentrációt mindegyik oldat esetében $5 \cdot 10^{-11}$ M-ra állítottam. A reakciókeveréket 24 óra eltelte után vizsgáltam.

(d) A pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria vizsgálatokat Hewlett Packard 5985B típusú gázkromatográf-tömegspektrométer készülékkel végeztük (Gelencsér *et al.*, 2000a). A labilis H-atomokat TMAH (tetrametil-ammonium-hidroxid) segítségével metileztük. Gyors pirolízist használtunk (T=600 °C, 20 s). 1 és 7 nap reakcióidő eltelte után a mintákat (100 ml) forgó bepárlóval 40 °C-on, csökkentett nyomáson beszáritottam, metanollal felvettem, majd ismét szárítottam (40 °C-on).

Módszer	Minta jele	Felhasznált anyagok				Reakcióidő (h)
		3,5-DHBS *	Cisz-PS **	H ₂ O ₂	Fe ³⁺	
(a) Spektrofotometria	S1	2·10 ⁻⁵ M		10 ⁻⁴ M	5·10 ⁻⁷ M	4
(b) Folyadékkromatográfia	K1	2·10 ⁻³ M		10 ⁻² M	5·10 ⁻⁷ M	50
(c) Elektrospray ionizációs tömegspektrometria	T1	1,29·10 ⁻³ M				24
	T2	1,29·10 ⁻³ M		6,45·10 ⁻³ M	5·10 ⁻¹¹ M	24
	T3		1,08·10 ⁻³ M			24
	T4		1,08·10 ⁻³ M	5,4·10 ⁻³ M	5·10 ⁻¹¹ M	24
	T5	1,29·10 ⁻³ M	1,08·10 ⁻³ M			24
	T6	1,29·10 ⁻³ M	1,08·10 ⁻³ M	1,19·10 ⁻² M	5·10 ⁻¹¹ M	24
(d) Pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria	P1	2·10 ⁻³ M		10 ⁻² M	5·10 ⁻⁷ M	24
	P2	2·10 ⁻³ M		10 ⁻² M	5·10 ⁻⁷ M	168

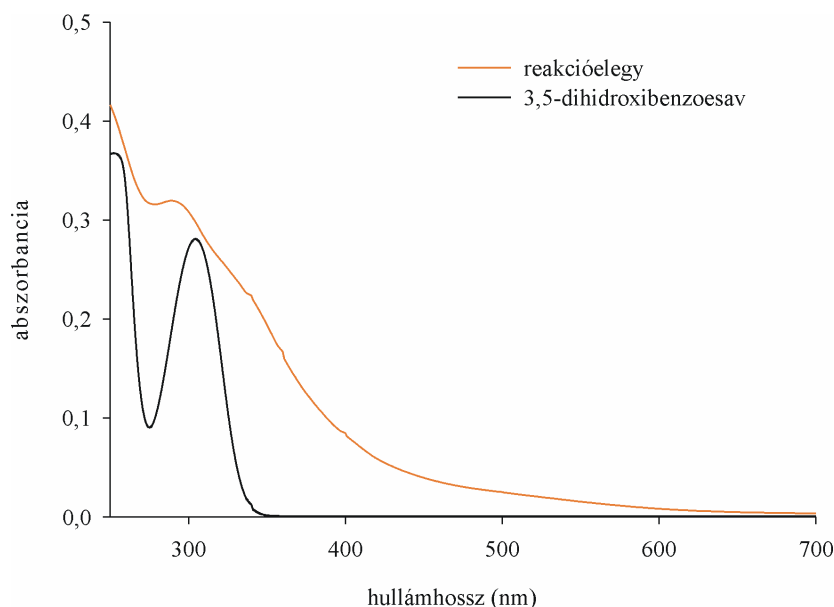
* 3,5-dihidroxibenzoesav

** cisz-pinonsav

5. táblázat. A különböző módszerrel vizsgált oldatok összetétele.

9.3. Abszorpciós tulajdonságok

A modelloldat abszorpciós tulajdonságainak változását spektrofotométerrel követtük. Az UV-látható spektrometria elterjedt módszer a huminsavak jellemzésére. A huminsavak abszorpciós spektruma a növekvő hullámhosszal csökkenő abszorbanciát mutat, a spektrum jellemzésére egy hullámhosszra számított specifikus abszorbanciát (SUVA₂₅₄), vagy két hullámosszon mért abszorbancia hányadosát (E₄/E₆ vagy E₃/E₄ (színhányad)) használják (Flaig *et al.*, 1975, Novotny *et al.*, 1999, Artinger *et al.*, 2000). Az 11. ábrán egy 2·10⁻⁵ M-os 3,5-dihidroxibenzoesavból készített termék abszorpciós spektruma látható.



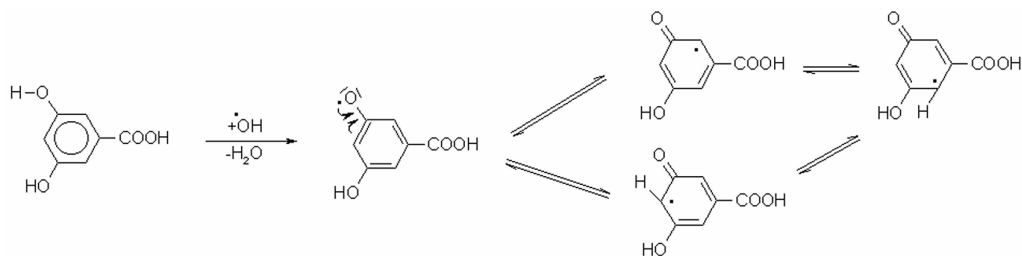
11. ábra. A 3,5-dihidroxibenzoesav és a 4 órás reakció során az S1-jelű oldatban szobahőmérsékleten keletkező termék abszorpciós spektruma. (Az oldat összetétele az 5. táblázatban található)

Megfigyelhetjük, hogy a 3,5-dihidroxibenzoesav a látható tartományban nem abszorbeál, míg a felhők élettartamával összemérhető (4 h) reakcióidő alatt keletkezett reakciótermék a látható fényt abszorbeálja. A reakciótermék spektruma jellegtelen görbe. Bár számos vegyület abszorpciós spektruma jellegtelen a 200-400 nm-es tartományban, 350 nm felett csak olyan anyagoknak lehet elnyelése, melyek kiterjedt delokalizált elektronrendszerrel rendelkeznek (Saleh *et al.*, 1989). A keletkező termék abszorpciós tulajdonságai nagyon hasonlítanak az aeroszolban azonosított humuszszerű anyagok abszorpciós tulajdonságaihoz. Havers és munkatársai (1998) dortmundi, városi és sauerlandi, háttér területről származó aeroszol 350 és 450 nm-en mért abszorpciójának arányát vizsgálták és azt találták, hogy ezek az értékek sorrendben 5,5 és 5,7. Ők ezeket az értékeket a humuszszerű anyag kis molekulaméretének indikátorának tekintették. A mi esetünkben ez az abszorbancia arány a 3,5-dihidroxibenzoesavat $2 \cdot 10^{-5}$ M-os koncentrációban tartalmazó oldatból keletkező reakciótermék oldatára vonatkozóan 4,9-nek adódott. Ez azt mutatja, hogy a termék abszorpciós tulajdonságai hasonlítanak a légköri aeroszolban talált humuszszerű anyag abszorpciós tulajdonságaihoz (Havers *et al.*, 1998). A keletkező termékre vonatkozó E_3/E_4 arány és a specifikus abszorbancia értéke 300 nm-es hullámhosszon, melynek

kiszámításánál 90%-os átalakulást feltételeztem 3,64 és 22,4 g l⁻¹ cm⁻¹. Ezek az értékek nagyon közel esnek a humin- és fulvosavakra jellemző értékekhez (Artinger et al., 2000). Meg kell jegyezni azonban, hogy hosszabb reakcióidő elteltével a keletkező termék abszorbanciája a teljes tartományban kismértékben csökken. Ezt a jelenséget feltehetően az okozza, hogy a Fenton reakcióban résztvevő vasionok a keletkező termékkel komplexet képeznek, ez egyébként jellemző a huminsavakra, így a feleslegbe kerülő hidrogén-peroxid a keletkező terméket oxidálja. Ez a folyamat azonban feltehetően nem játszik nagy szerepet a felhővízben, mivel az OH gyökök döntő része kimosódással kerül a felhővízbe.

Az abszorbancia maximumának kialakulásához szükséges idő több tényező függvénye (pH, oldott oxigén, az egyes komponensek koncentrációja, hőmérséklet). Mivel a felhővízben található komponensek koncentrációja széles határok között mozog, a keletkező színes anyag képződési sebessége a koncentrációviszonyok és a környezeti paraméterek függvényében jelentősen változhat.

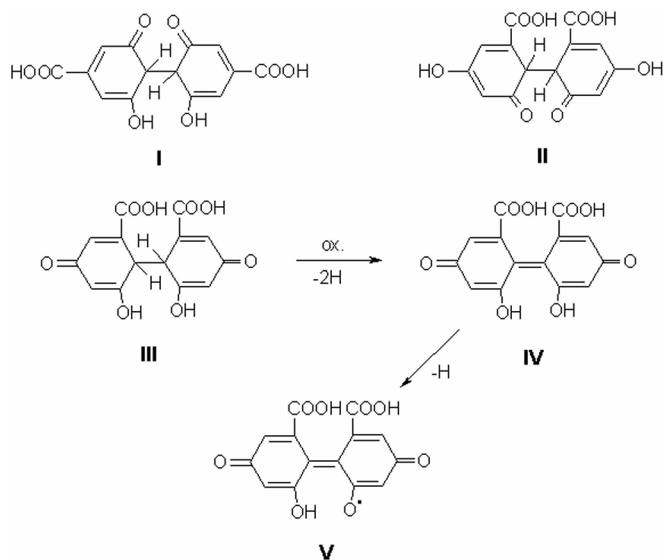
A 3,5-dihidroxibenzoésav oldata természetes körülmények között sokáig szintelen marad. Ez a megállapítás akkor is igaz, ha az oldatba Fe³⁺-t, illetve hidrogén-peroxidot teszünk és az oldatokat sötétben tároljuk. Napfény hatására azonban a 3,5-dihidroxibenzoésavat és a hidrogén-peroxidot tartalmazó oldat színe sárgásra változik. Meg kell említeni, hogy a reakciót a nyomokban jelenlevő vasionok jelentősen felgyorsíthatják. Megállapítható tehát, hogy az Fenton típusú reakcióban keletkező OH gyököknek jelentős szerepe van a reakcióban. Feltételezhetjük, hogy savas közegben, az aromás OH csoportot tartalmazó vegyületek fenoxigyököket képezhetnek, mely a párosítatlan elektron aromás gyűrűn történő delokalizációja által stabilizálódhat. A lejátszódó folyamatokat a 12. ábra mutatja.:



12. ábra. Fenoxigyök képződése és mezomer határszerkezetei.

A keletkező fenoxigyökök közül néhány a látható fényt abszorbeálja (Gelencsér et al., 2002b) és élettartama vizes oldatban néhány nap nagyságrendű is lehet.

Feltételezhető továbbá, hogy az elnyelésért az OH-aromás addukt is felelős lehet. A fenoxigyökök más reakcióképes molekulák távollétében gyökös dimerizációval (illetve polimerizációval) dimer és trimer szerkezeteket hozhatnak létre. Az így keletkező feltételezett vegyületek szerkezetét a 13. ábra mutatja.



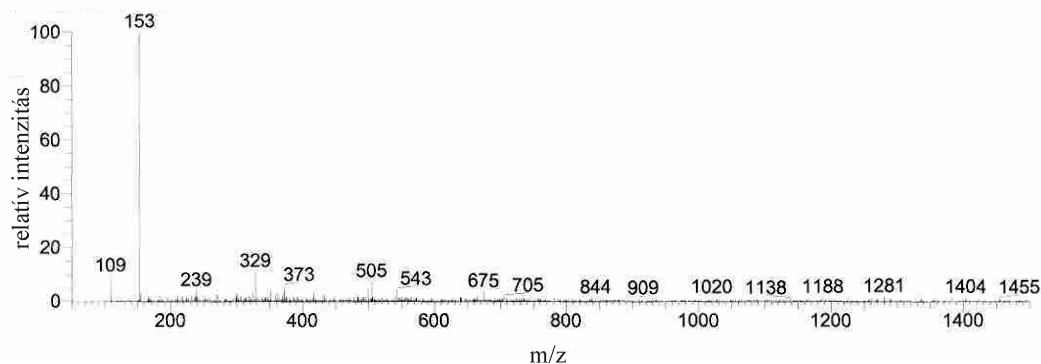
13. ábra. A fenoxigyökökből keletkező feltételezett termékek.

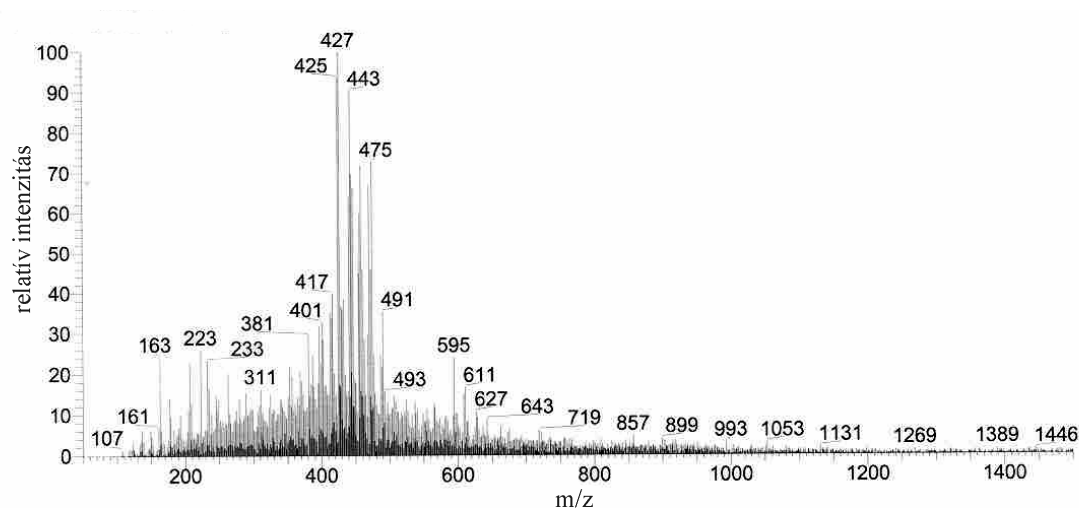
Mivel a reakcióban fényt abszorbeáló termék keletkezik, megállapítható, hogy a termék könnyen gerjeszthető delokalizált elektronrendszerrel rendelkezik. A modell oldatban a delokalizált kötések kialakulását a fenti ábra mutatja. Meg kell jegyezni, hogy a természetes szabad gyökök fontos közttermékek az aromás hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek kondenzációjában és a huminsav képződésében (Flaig *et al.*, 1975). A természetes folyamatokban a felhővízbe azonban számos más szerves anyag is juthat, melyek bekapcsolódhatnak a reakcióba, így a modell oldatban keletkező termék összetétele eltérhet a fent bemutatott összetételtől, azonban feltételezhetjük, hogy delokalizált kötésekkel tartalmazó, látható fényt abszorbeáló anyag a légkörben hasonló mechanizmussal képződik. Az erre vonatkozó megállapításokat tudományos közleményben is publikáltuk (Gelencsér *et al.*, 2002b). Nem zárható ki tehát, hogy a folyamat eredményeképpen másodlagos szerves aeroszol keletkezik, melynek alkotói egyedileg már nem azonosíthatók. Fontos megjegyezni, hogy a fenti folyamat nemcsak olyan területeken játszódhat le, ahol nagymértékű biotermék égetés történik, hanem globális jelentőséggel bír.

9.4. A keletkező termék molekulatömeg eloszlása

A modelloldatban keletkező termék molekulatömeg eloszlását és a reakcióban résztvevő más anyagok hatását tömegspektrométerrel vizsgáltam. Az elektrospray ionizációs mód alkalmazása a minta kíméletes ionizálását tette lehetővé. Ezt az ionizációs módot a gyakorlatban fehérjék, és nagyobb molekulatömegű komponensek, például oligoszacharidok tömegspektrométeres vizsgálatánál is használják (Ekeberg *et al.*, 2001), így módon elkerülhető a nagyobb molekulák szétesése. A keletkező ionok főként az egyszeres és többszörös töltéssel rendelkező molekulaionok. Mivel fragmentationok csak kis mértékben keletkeznek, a keletkező ionokat egyedi vegyületekhez nem rendelhetjük, azonban a molekulatömeg feltételezhető értékére vonatkozó információt nyerhetünk. Mivel ftálsavval történő mérések azt mutatták, hogy az ionizáció során nem keletkezik kétszeresen töltött molekulaion, feltételeztem, hogy a kísérleti beállítások mellett csak egyszeresen töltött ionokat detektálunk.

A 14. ábrán az T1-jelű kiindulási oldat és a reakcióelegy (T2-jelű oldat) tömegspektruma látható.



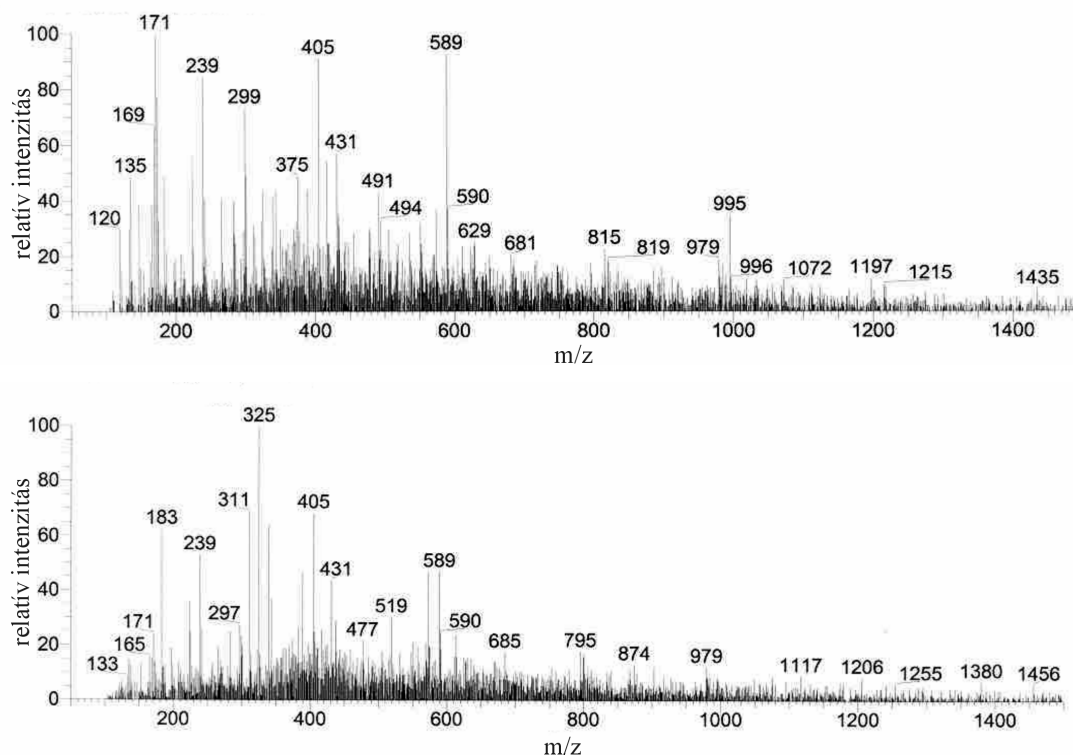


14. ábra. A 3,5-dihidroxibenzoésavat tartalmazó T1 jelű oldat (felső ábra) és ezen kívül Fe^{3+} -at és hidrogén-peroxidot is tartalmazó T2 jelű oldat (alsó ábra) tömegspektruma. A komponensek koncentrációi az 5. táblázatban találhatók.

Megfigyelhető, hogy a csak 3,5-dihidroxibenzoésavat tartalmazó oldatban 1 nap állás után sem történik polimerizáció. A dimer és trimer alkotók molekulaionjait azonban megtaláltuk a tömegspektrumban, melyek intenzitásai azonban a 30 V-os “előfragmentációs” feszültség hatására jelentősen lecsökkentek. Látható azonban, hogy fragmentáció nem következik be, az egyetlen jelentős töredékion a 109 tömeg/töltés (m/z) aránynál található. Ezzel szemben, megfigyelhetjük, hogy az T2 jelű oldatban keletkező reakciótermék tömegspektruma számos más, nagyobb molekulatömegű iont tartalmaz. A széles ioneloszlás alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a reakció során számos termék keletkezik, melyek tömeg/töltés aránya a 200-700 m/z tartományba tehető, maximuma pedig a 425-475 m/z aránynál jelentkezik. Meg kell jegyezni, hogy ez esetben a 3,5-dihidroxibenzoésav molekulaionjának relatív hozzájárulása az összes ionhoz képest elhanyagolható. Megállapítható tehát, hogy a keletkező termékek molekulatömege ~ 1000 Daltonnál kisebb, ami összhangban van a légköri aeroszolban azonosított humuszszerű anyag molekulatömeg-eloszlásával (Havers *et al.*, 1998), valamint ködvízben mért szerves anyag molekulatömeg eloszlásával, de kereskedelmi forgalomban kapható huminsav molekulatömeg eloszlásával is (Krivácsy *et al.*, 2000; Kiss *et al.*, 2001).

A felhővízben, illetve a légköri aeroszolban a szabad gyökök által iniciált, oligomerizációhoz hasonló reakciókban számos vegyület vehet részt. Ahhoz, hogy megállapítsuk, hogy más anyagoknak milyen szerepe lehet a polimerizációs reakcióban,

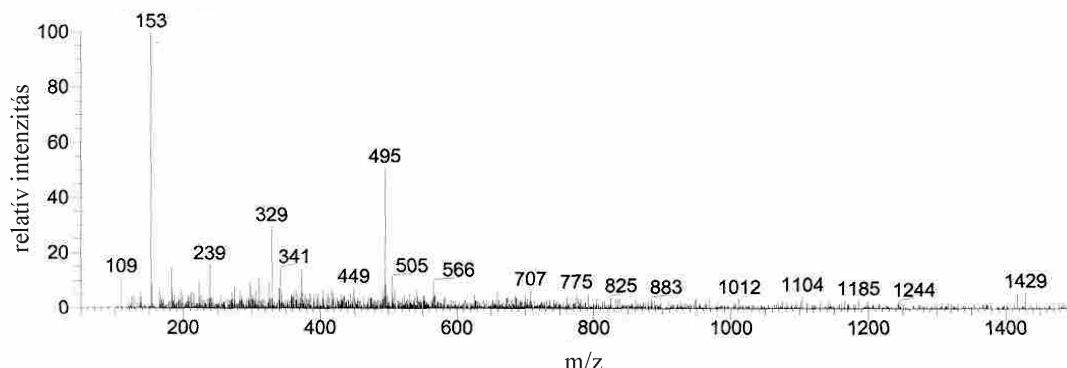
cisz-pinonsavat illetve hidrogén-peroxidot és Fe^{3+} -at is tartalmazó oldatot (T4) vizsgáltam. A *cisz*-pinonsav biogén forrásokból származó illékony α -pinén legnagyobb mennyiségben keletkező oxidációs terméke (Calogirou *et al.*, 1999).



15. ábra. A *cisz*-pinonsavat tartalmazó T3 jelű oldat (felső ábra) és *cisz*-pinonsavon kívül Fe^{3+} -at és hidrogén-peroxidot is tartalmazó T4 jelű oldat (alsó ábra) tömegspektruma. Az oldatok koncentrációja a 5. táblázatban szerepel.

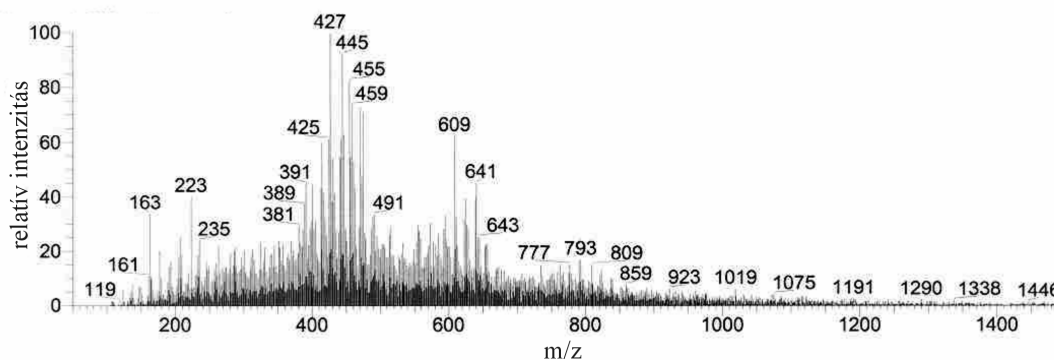
Megfigyelhető, hogy a csak *cisz*-pinonsavat és a *cisz*-pinonsavon kívül H_2O_2 -ot és Fe^{3+} -at is tartalmazó oldat tömegspektruma egymáshoz nagyon hasonló. Ebből arra következtethetünk, hogy a *cisz*-pinonsav nem képez nagyobb molekulatömegű ionokat az OH gyökök hatására. A fenti tömegspektrumokban számos nagyobb molekulatömegű ionnal is találkozhatunk, melyek azonban nem feltétlenül a *cisz*-pinonsavból képződő termék ionjai. Meg kell jegyezni, hogy Glasius és munkatársai (1999) által vizsgált *cisz*-pinonsavból elektropray ionizációval keletkező molekulaion ($m/z=183$) relatív intenzitása $\sim 30\%$ volt. Feltételezhetjük tehát, hogy a *cisz*-pinonsav a mérés során csak kismértékben ionizálódott, és ennek következtében válnak láthatóvá a vak mintában (metanol + MilliQ víz) is jelenlevő nagyobb molekulatömegű ionok (szennyezés). Ezt a feltételezést látszik alátámasztani a 16. ábra is, ami a 3,5-

dihidroxibenzoesavat és a *cisz*-pinonsavat tartalmazó T5 jelű oldat tömegspektrumát mutatja.



16. ábra. A *cisz*-pinonsavat és 3,5-dihidroxibenzoesavat tartalmazó T5 jelű oldat tömegspektruma. Az oldat összetételét az 5. táblázat tartalmazza.

Megfigyelhető, hogy a 3,5-dihidroxibenzoesav tömegspektrumához képest ez a spektrum csak néhány jelentős intenzitású iont tartalmaz. Megállapítható, hogy a 3,5-dihidroxibenzoesav és a *cisz*-pinonsav egyéb reagens távollétében nem képez nagyobb molekulatömegű vegyületeket. A 17. ábrán a fentiekén kívül Fe^{3+} -at és hidrogén-peroxidot tartalmazó T6 jelű oldatban képződő termék tömegspektrumát látjuk.



17. ábra. A 3,5-dihidroxibenzoesavon kívül *cisz*-pinonsavat, Fe^{3+} -at és hidrogén-peroxidot is tartalmazó T6 jelű oldat tömegspektruma. Az oldat összetételét az 5. táblázat tartalmazza.

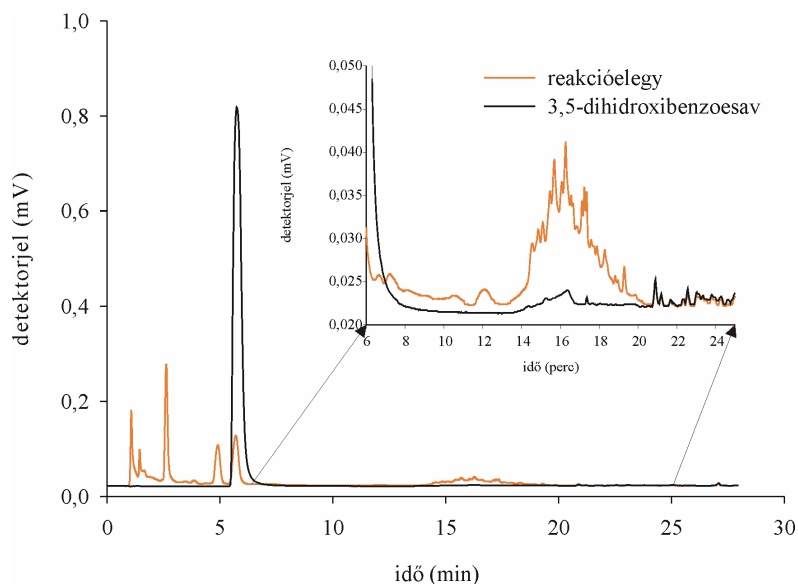
Megfigyelhetjük, hogy számos iont mérhetünk az 500 m/z aránynál nagyobb tartományban is. Egy kisebb maximum figyelhető meg a 600, valamint a 800 m/z aránynál. Mivel a méréseket ugyanolyan beállítások mellett egy időben készített

oldatokkal végeztük, a fentiek alapján megállapítható, hogy a polimerizációs reakcióban az aromás hidroxikarbonsavakon kívül más anyagok is részt vehetnek, a keletkező termék összetétele ekkor változatosabb. Érdekes megjegyezni, hogy ehhez nem szükséges, hogy a reakcióban résztvevő egyéb anyag önmaga is hasonló reakciót adjon. A légkörben számos anyag található, melyek potenciális résztvevői lehetnek ennek a folyamatnak, így feltételezhető, hogy a légkörben a fent bemutatottnál még összetettebb anyag keletkezik.

9.5. A keletkező termékek polaritásának vizsgálata

Az oligomer képződés igazolására, folyadékkromatográfiás méréseket is végeztünk. A módszer előnye, hogy vizes extraktumot is injektálhatunk a készülékbe, és a poláris komponenseket sem kell származékképzésnek alávetni. Az analízisidő ezért jelentősen lecsökken. A módszer hátránya, hogy nehezen kapcsolható tömegspektrométerhez. Ha a folyadékkromatográfiás elválasztás után UV-látható, vagy fluoreszcens detektort használunk, a mérésből csupán a polarítására következtethetünk.

A 18. ábrán a 3,5-dihidroxibenzoésav ($2 \cdot 10^{-3}$ M) és a termék (K1 oldat) kromatogramja látható, 210 nm hullámhosszon detektálva.

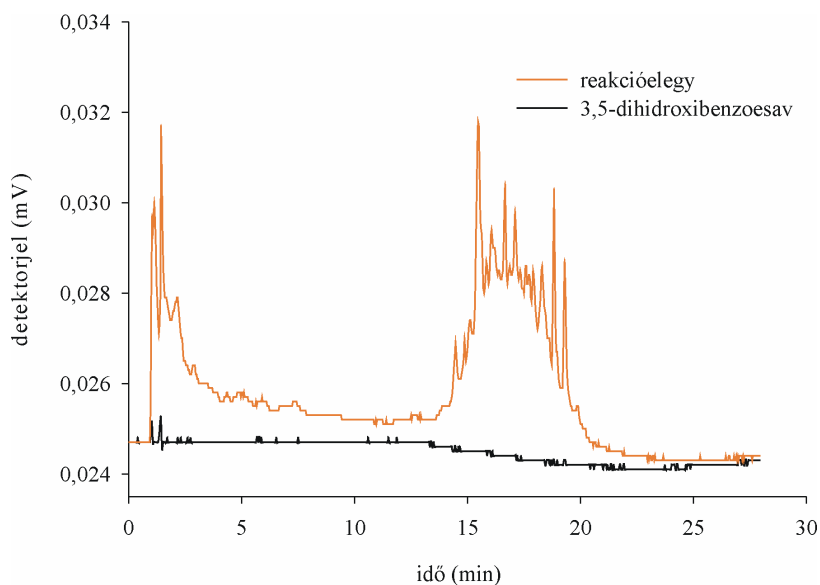


18. ábra. A 3,5-dihidroxibenzoésav ($2 \cdot 10^{-3}$ M) és a reakcióelegy (K1) kromatogramja 210 nm hullámhosszon.

A vizsgált oldat összetételét az 5. táblázat tartalmazza.

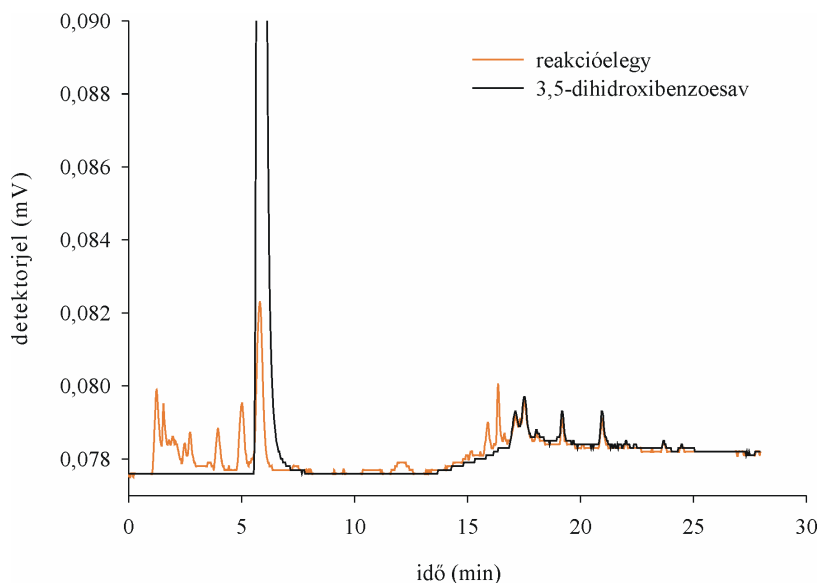
A 210 nm-en történő mérés lehetővé teszi, hogy az oszlopról eluálódó összes komponenst detektálhassuk. Megfigyelhetjük, hogy a reakció során számos új komponens keletkezik, míg a 3,5-dihidroxibenzoésav kiindulási mennyisége jelentősen lecsökken. A 3,5-dihidroxibenzoésav mennyiségének megközelítően 90 %-a alakult át különböző reakciótermékekké. A keletkező komponensek polaritási tulajdonságai a kiindulási vegyülethez képest jelentősen eltérőek, hiszen a kromatogram elején (2-7 perc) és végén (13-22 perc) is találunk újonnan keletkező anyagokat. Meg kell jegyezni azonban, hogy ez a két csoport csupán csak a két jelentősebb mennyiségben keletkező, különböző polaritású anyagokat képviseli. A kromatogram középső részében (7-13 perc) is találhatunk komponenseket, amelyeket egymástól nem sikerült elválasztanunk. Megállapítható tehát, hogy a polaritási skála széles tartományát lefedő anyagok keletkeznek. Saleh és munkatársai (1989) fulvosavakat vizsgáltak HPLC-s módszerrel, C₁₈-as oszlopon különböző eluenssel. Vizsgálataik során a fulvosavakból hidrofil és hidrofób anyagok jelenlétét mutatták ki. Modellvegyületekkel történő vizsgálat alapján feltételezték, hogy a hidrofil frakció olyan alifás és aromás karbonsavakat is tartalmazhat, melyek tulajdonságai a maleinsavhoz, benzol-1,2,4-trikarbonsavhoz, 2,4,5-trihidroxibenzoésavhoz hasonlítanak. A hidrofób frakcióban polaritás tekintetében a vanillinsavhoz, metil-fenolhoz hasonló vegyületek jelenlétét feltételezték. Magától értetődő, hogy a keletkező termék abszorpciós tulajdonságai miatt esetünkben a reakció során összetettebb vegyületek keletkeznek. Mivel látható fényt abszorbeáló anyagok jelenlétét mutattam ki a spektrofotometriás módszerrel, a kromofór anyagok polaritásának vizsgálatához felvettem a minta kromatogramját 425 nm-en is.

A 19. ábra a keletkező anyagok (K1-oldat) kromatogramját mutatja 425 nm hullámhosszon. Ezzel a detektálási móddal a kromofór anyagok jelenlétére vonatkozó információt nyerhetünk.



19. ábra. A 3,5-dihidroxibenzoesav ($2 \cdot 10^{-3}$ M) és a reakcióelegy (K1 oldat) kromatogramja 425 nm hullámhosszon. Az oldat összetételét az 5. táblázat mutatja.

Láthatjuk, hogy a nagyobb retenciós időnél (13-22 perc) eluálódó anyagok a kromatogram elején található anyagokhoz képest több, egymástól el nem váló széles csúcsot adnak. Ezek alapján feltételezhető, hogy a kiterjedt delokalizált elektronrendszerrel rendelkező, apolárisabb tulajdonságú vegyületek elnyelése határozza meg az abszorpciót a látható tartományban, azonban a poláros anyagok elnyelése sem elhanyagolható. Érdeemes megfigyelni, hogy a kromatogramon a 7-13 perc között eluálódó anyagok is mutatnak abszorpciós tulajdonságokat a látható tartományban.



20. ábra. A 3,5-dihidroxibenzoésav ($2 \cdot 10^{-3}$ M) és a reakcióelegy (K1 jelű oldat) kromatogramja fluoreszcens detektorral mérve.
Az oldat összetétele az 5. táblázatban szerepel.

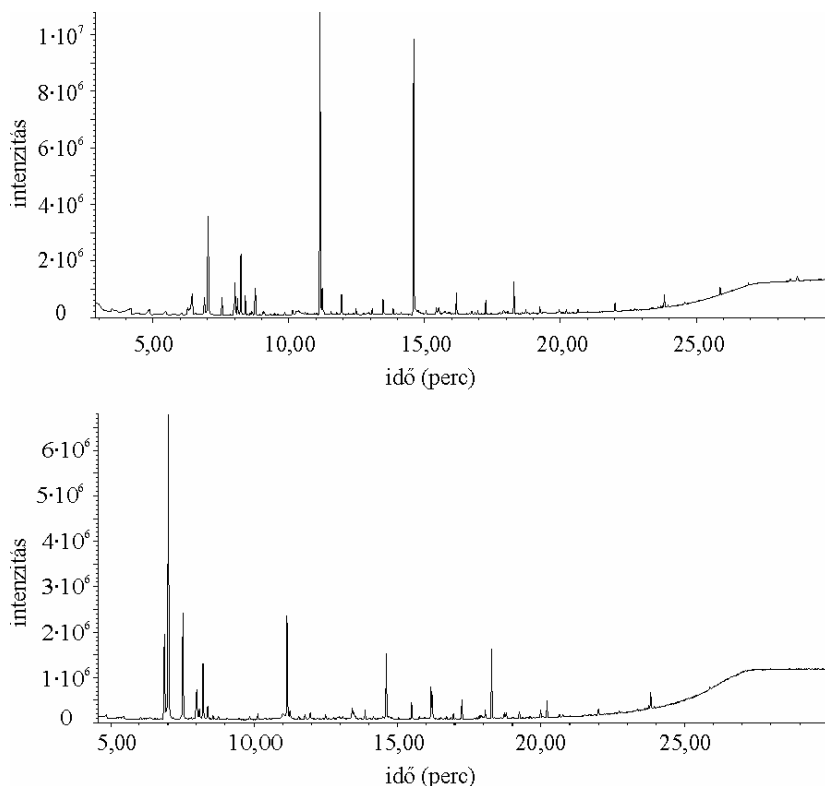
Az 20. ábra a 3,5-dihidroxibenzoésav és a termék kromatogramját mutatja fluoreszcens detektorral mérve. Megfigyelhetjük, a reakciókeverék fluoreszcens tulajdonságaiért a polárosabb tulajdonságú anyagok, és a reakció során át nem alakult 3,5-dihidroxibenzoésav felelős. A fluoreszcencia eltűnése a molekulaszervezetre értékes információt nyújthat. Sok merev szerkezetű molekula (pl. fluorescein) intenzív fluoreszcenciát mutat, míg a hozzá hasonló, de nem merev szerkezetű fenoltalein nem. Feltételezhetjük tehát, hogy a kromatogramon a 13-22 perc között eluálódó anyagok rotációs és vibrációs mozgásokat is végezhetnek. A reakciótermék szerkezetének pontosabb megismeréséhez további méréseket végeztünk.

9.6. A keletkező reakciótermék kémiai szerkezete

A keletkező reakciótermék szerkezetének megállapítása céljából pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria (Py-GC-MS) módszert használtunk. Ezt a módszert használják a huminsavak és polimerek szerkezetének vizsgálatához. Meg kell említeni, hogy a módszert korábban légköri aeroszol szerves anyagainak elemzésére is sikeresen használták (Gelencsér *et al.*, 2000a). A mérés során a mintát pillanatszerűen felmelegítik, mely során a minta pirolizálódik. A keletkező kisebb molekulatömegű fragmentumok labilis H-atomjait (Ar-OH, Ar/R-COOH) a mintához adott TMAH (tetrametil-ammonium-hidroxid) metil csoportra cseréli, illetve az abban levő észterkötéseket bontja (termokemolízis). Az így keletkező kevésbé poláros vegyületek gázkromatográfiásan elválaszthatók, és tömegspektrométerben detektálhatók. A tömegspektrométerben általában elektronütköztetési ionizációt alkalmaznak, mely lehetővé teszi az elválasztott komponensek egyedi azonosítását. A módszer hátránya, hogy a szerves anyag csak egy része jut az oszlopra, a többi kátrányos maradékot alkot.

A 21. ábra a 3,5-dihidroxibenzoésavat tartalmazó oldatban a rövidebb (1 nap), a felhők élettartamával összemérhető és hosszabb (7 nap), a finom aeroszol légköri tartózkodási idejével összemérhető reakcióidő után 40 °C-on beszárított oldatok

pirolízis kromatogramját mutatja. Az alkalmazott származékképzés miatt a mintákban az eredeti vegyületek metoxi és metilészter származékait azonosíthatjuk. Az azonosított termékeket és mennyiségük változását a 6. táblázatban mutatom be.



21. ábra. A 3,5-dihidroxibenzoésavat tartalmazó P1 és P2 jelű oldatban rövidebb (1nap) és hosszabb (7 nap) reakcióidő eltelte után keletkező szerves anyag pirolízis kromatogramja. Az oldatok összetételét az 5. táblázat mutatja.

Retenciós idő (perc)	A vegyület mennyiségének változása a rövidebb reakcióidő után keletkező vegyület mennyiségéhez viszonyítva. (%)	Név
6,897	270	2-buténdisav-dimetil-észter
7,034	175	Butándisav-dimetil-észter
7,543	401	2-metilbutándisav-dimetil-észter
8,02	62	Metilénbutándisav-dimetil-észter
8,115 és	42 és	Dimetilborostyánkősav-dimetil-észter

8,397	52	izomerek
8,237	62	2-penténdisav-dimetil-észter
8,580	128	1,5-pentándisav-dimetil-észter
10,138	81	1,6-hexándisav-dimetil-észter
11,153	26	1,2,3-trimetoxibenzol
11,56	67	3-metoxibenzoészav-metil-észter
13,069	55	Benzol-1,2-dikarbonsav-dimetil-észter
14,601	17	3,5-dimetoxibenzoészav-dimetil-észter

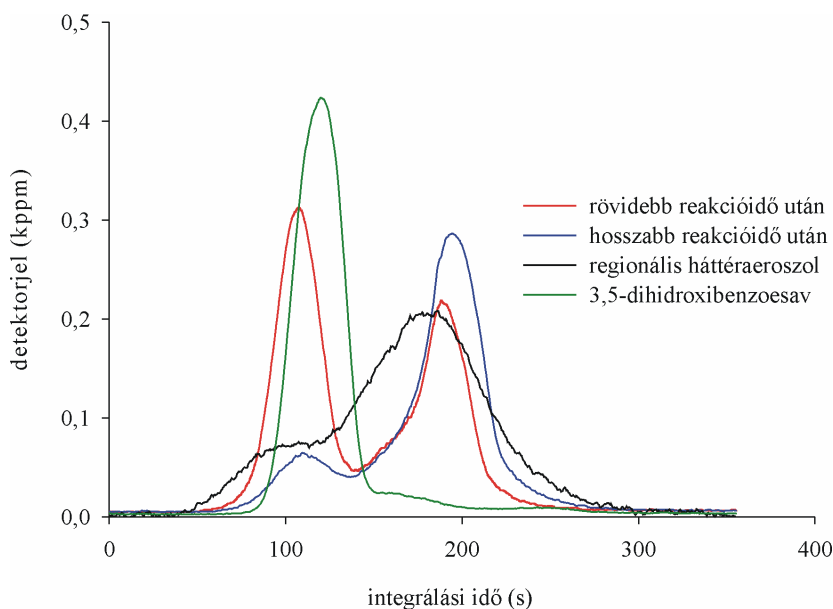
6.táblázat. A két pirolízis kromatogramban azonosított főbb komponensek és mennyiségük változása a reakcióidő növekedésével.

A mintákban számos bomlásterméket azonosítottunk. Eredeti vegyületként a mintákban az aromás komponensek közül a 3,5-dihidroxibenzoészavon kívül 1,2,3-trihidroxibenzolt, benzol-1,2-dikarbonsavat és 3-hidroxibenzoészavat is találtunk. Az alifás komponensek közül telített és telítetlen C₄, C₅ dikarbonsavakat, valamint ezek szubsztituált származékait, valamint C₆ dikarbonsavat azonosítottuk. A dimetilborostyánkőészav két izomerjét is sikerült azonosítani, de a pontos szerkezetet nem sikerült meghatározni. Fontos megjegyezni, hogy ezzel a módszerrel humin- és fulvosavakban is hasonló komponenseket találtak. Lehtonen és munkatársai (2000) felszíni vízből izolált humin- és fulvosavat vizsgáltak. Megállapították, hogy az aromás anyagok az azonosított komponensek 41-58 %-át, az alifás dikarbonsavak 7,5-14 %-át képviselték. Az aromás komponensek közül a származékképzés következtében egy, kettő illetve három metoxicsoporttal szubsztituált benzoészav-metil-észteret, di- és trimetoxibenzolt, valamint metil- és etilcsoporttal szubsztituált fenol származékokat azonosítottak. Az alifás dikarbonsavak közül a C₄ és C₅ komponensek egyértelműen domináltak, a legnagyobb mennyiségben a borostyánkőészavat és ennek elágazó szénláncú metil-, dimetil- és metilénszármazékait azonosították. Igazolható tehát, hogy a reakcióban keletkező szerves anyag szerkezete a humin- illetve fulvosavak szerkezetéhez hasonlít. A táblázat adatai azt mutatják, hogy a 3,5-dihidroxibenzoészav a hosszabb reakcióidő elteltével sem alakul át mennyiségileg. Megfigyelhető azonban, hogy a hosszabb reakcióidő után vizsgált mintában az aromás komponensek mennyisége a 24 órás reakcióidő eltelte után vizsgált mintában is azonosított aromás komponensekhez képest, a reakcióidővel csökken, ezzel szemben néhány alifás

dikarbonsav mennyisége viszont megnő. Mivel a tömegspektrométeres és a folyadékkromatográfiás mérések eredményei alapján egyértelműen megállapítható, hogy a reakcióban kiterjedt delokalizált elektronrendszerrel rendelkező nagyobb molekulatömegű vegyületek keletkeznek, nem valószínű, hogy a reakcióban az azonosított alifás komponensek kizárólag önállóan fordulnak elő. Sokkal inkább elképzelhető, hogy az aromás gyűrűk olyan kis szénatomszámú alifás szénláncokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz, melyek az OH gyökkel lejátszódó reakcióban az aromás gyűrű hasadásával keletkeznek.

9.7. A keletkező humuszszerű anyag termikus-oxidációs tulajdonságai

Az alábbi ábrán a pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria módszerével vizsgált a rövidebb és hosszabb (1 illetve 7 nap) reakcióidő elteltével keletkező humuszszerű anyag, valamint egy K-pusztáról származó regionális finom aeroszol és a 3,5-dihidroxibenzoésav termogramját láthatjuk. A mérés előtt a 3,5-dihidroxibenzoésavat és a humuszszerű anyagot előre kifűtött kvarcszűrőre vittem fel.



22. ábra. Az különböző reakcióidő eltelte után 3,5-dihidroxibenzoésavat tartalmazó oldatban keletkező humuszanyag, a regionális finom aeroszol, valamint a 3,5-dihidroxibenzoésav termogramja.

Megfigyelhető, hogy az 1 hetes és 1 napos reakcióidő után keletkező humuszszerű anyag termogramja, az aeroszolmintához hasonlóan két csúcsból áll. A második csúcs hátsó része a reakcióidő előrehaladtával a nagyobb hőmérsékletű tartományba tolódik, jelezve, hogy a reakció során az oxidációs hatásoknak ellenálló anyag keletkezik, amit a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható anyagok és az illékony és/vagy könnyen oxidálható anyagok arányának növekedése (0,88-ról, 5,32-re) is mutat. Érdekes megfigyelni továbbá, hogy a reakció során keletkező nem illékony és/vagy nehezen oxidálódó anyagok által adott csúcs helye a finom aeroszol második csúcsának helyével egybeesik, ami ismét csak azt a feltételezést erősíti, hogy a reakció során olyan termikus-oxidációs tulajdonságú anyagok keletkeznek, amelyeket a légköri aeroszolban is találhatunk. Megfigyelhető, hogy a reakcióban keletkező illékony és/vagy könnyen oxidálható anyag által adott csúcs helye egybeesik a 3,5-dihidroxibenzoesav oxidációja során keletkező csúccsal, ami nem cáfolja azt a feltételezést, hogy az aeroszol termogramjában az első csúcs az egyedileg azonosítható komponenseket képviseli. A fenti eredmények nem cáfolják, hogy a keletkező termék szerkezete az alifás és aromás komponenseket és észterkötéseket is tartalmazó humin- és fulvosavak illetve a légköri humuszanyag szerkezetéhez hasonlít.

Láthattuk, hogy a regionális és a kontinentális háttér aeroszol jelentős hányadát a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható anyagok feltételezhetően másodlagos folyamatokban keletkeznek. Nem zárható ki, hogy a folyamatban résztvevő kiindulási vegyületek a talajból jutnak a légkörbe. Bemutattam, hogy felhőfolyamatokban gyökös mechanizmussal a választott modellvegyületből számos poláros és apoláros tulajdonságú, a kiindulási vegyületnél nagyobb molekulatömeggel is rendelkező anyagok keletkeznek, melyek termikus-oxidációs tulajdonságai a regionális és kontinentális háttéraeroszol termikus-oxidációs tulajdonságaival mutatnak nagy hasonlóságot. Kiemelendő, hogy optikai tulajdonságai is nagyfokú hasonlóságot mutatnak légköri aeroszolban található humuszszerű anyagok optikai tulajdonságaival. Mivel ezek a látható fényt abszorbeáló anyagok a felhővízben keletkezhetnek, illetve a felhőképződés során aeroszolfázisból is a felhővízbe kerülhetnek fontos megvizsgálnunk, hogy milyen hatással vannak a felhővíz abszorpciójára.

10. A felhővíz abszorpciójának becslése

10.1. A felhők abszorpciója

A felhők az aeroszol részecskékhez hasonlóan szórják és elnyelik a beérkező napsugárzást. Az abszorbeált sugárzás mennyiségére vonatkozó ismereteink azonban ellentmondásosak, mivel a felhők számolt és mért abszorpciója különbözik egymástól, a modellszámításokhoz viszonyítva a felhők többletabzorpciót mutatnak. A kutatók egyetértenek abban, hogy a számolt és mért felhőabszorpció értékek hibákkal terheltek, ez azonban nem elégséges magyarázat a felhők anomális sugárzásátviteli tulajdonságára. Külön kiemelendő, hogy a jelenleg használt sugárzásátviteli modellek a felhővizet tiszta víznek feltételezik (Ramanathan, 1996). Ez okozhatja azt, hogy a modellek alulbecslik a felhők abszorpcióját. Ezt a feltételezést alátámasztja az is, hogy a városok (szennyezett területek) felett a felhők többletabzorpciója még nagyobb (Kondratyev, 1997). Ezzel szemben meg kell jegyezni, hogy a modellekben használt paraméterek finomításával a többletabzorpció jelentős részét meg lehet magyarázni. Az egyes paraméterek megismeréséhez azonban fontos a humuszszerű anyagok által okozott abszorpciót is ismernünk.

10.2. A modell felhővíz abszorpciója

A látható tartományban is elnyelést mutató, kromofór csoportokat tartalmazó humuszszerű anyag jelenléte a felhővízben azt jelzi, hogy ezen anyagoknak jelentős szerepük lehet a napsugárzás felhők általi abszorpciójában. Ebben a részben sugárzásátviteli számításokba nem bonyolódva megkísérlem bemutatni, hogy a kromofór anyagok hogyan változtatják meg a felhővíz abszorpcióját a napsugárzás tartományában. Mivel nem ismerjük az abszorbeáló anyagokat, sem abszorpciós koefficiensüket, az abszorpciós tulajdonságokat a kísérletek során felvett S1-jelű oldat (5. táblázat) UV-látható spektrumból származtattuk. E származtatás helyességét megerősítheti az a tény, hogy a megfigyelt abszorpciós spektrum jó egyezést mutat a regionális finom aeroszol és ködvíz spektrumával (Zappoli *et al.*, 1999; Facchini *et al.*, 1999).

A számolás első lépésében a kísérleti abszorpciós spektrumból megbecsültem a biotomassza égés feletti légkörben jelenlevő felhőkre légköri koncentrációviszonyoknak megfelelő, valamint kevésbé szennyezett kontinentális stratus felhőkre jellemző abszorpciót. E becslést a Lambert-Beer törvény alapján végeztem, felhasználva, hogy híg oldatokban a koncentráció az abszorbancia lineáris függvénye. Az elővegyület (3,5-dihidroxibenzoészav) kezdeti koncentrációjában kifejezett becsült legnagyobb koncentráció $2 \cdot 10^{-6}$ M, míg az alsó koncentrációértéket $2 \cdot 10^{-7}$ M-nak tételeztem fel. Feltételeztem továbbá, hogy a különböző koncentrációknál az aromás komponensek hozzájárulása a látható fényt abszorbeáló anyag keletkezéséhez állandó, valamint azt, hogy a keletkező anyag abszorpciós tulajdonságai mindkét esetben hasonlóak. Mivel a 11. ábrán bemutatott abszorpciós spektrumot kétutas spektrofotométerrel vettem fel tiszta vízzel szemben, a megfigyelt abszorbancia kizárólag a szerves anyaghoz rendelhető.

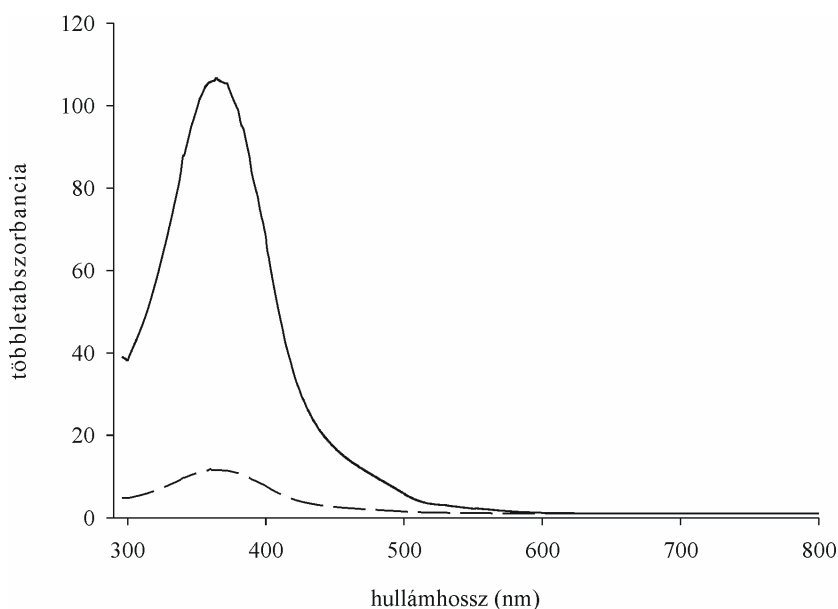
A vízhez viszonyított többletabszorbancia számítását $0,475 \mu\text{m}$ hullámhosszra végeztem el, ahol a víz abszorpciós koefficiense nagyon kicsi. A kis és a nagyobb koncentrációban jelenlevő szerves anyag abszorbanciáját a kísérleti eredmények alapján $10 \mu\text{m}$ úthosszon $6 \cdot 10^{-7}$ és $6 \cdot 10^{-8}$ -nak becsültem. A víz abszorpciós koefficiens értékét irodalmi adatokból vettem, ami a $0,475 \mu\text{m}$ -es hullámhosszra $0,0114 \text{ m}^{-1}$ (Pope és Fry, 1997). Az adott hullámhosszra érvényes abszorpciós koefficiens értékéből a víz abszorpcióját adott úthosszra (esetünkben $x=10 \mu\text{m}$) a következő egyenlet segítségével számolhatjuk ki.

$$A_w = \frac{\alpha_w \cdot x}{2,303} \quad (15)$$

Mivel híg oldatokban az abszorbancia additív, a keletkező szerves anyag többletabszorbanciájának arányát a tiszta vízhez (felhővíz) képest az $(A_s + A_w)/A_w$ képlet segítségével számoltam. Számításaink alapján a többletabszorbancia 10,7 és 1,9-szeresnek adódott a nagyobb és a kisebb koncentrációjú oldatokra.

Az egy hullámhosszon történő abszorpció becslést célszerű a napsugárzás teljes tartományára kiterjeszteni. A víz komplex törésmutatójának, illetve abszorpciós koefficiensének értéke a teljes spektrális tartományra irodalmi adatokból hozzáférhető (Pope és Fry, 1997; Segelstein, 1981). A kísérletek során a keletkező anyag abszorbanciájára vonatkozó méréseket $0,700 \mu\text{m}$ -ig végeztük, feltételeztük, hogy az ennél nagyobb hullámhossznál az oldott anyag abszorpciója a vízhez képest

elhanyagolható. Ha kiszámítjuk a víz abszorpciójához viszonyított többletabzorbananciát és ábrázoljuk a hullámhossz függvényében a következő ábrát kapjuk.



23. ábra. A keletkező szerves anyag többletabzorpciója a víz abszorpciójához képest a nagyobb koncentrációjú (folytonos görbe) és a kisebb koncentrációjú oldatra (szaggatott görbe) vonatkozóan.

Megfigyelhető, hogy a vízhez viszonyított többletabzorbananciának a $\sim 0,360 \mu\text{m}$ hullámhossznál maximuma van, itt a modell oldat abszorbananciája 109- illetve 12 szerese a tiszta víz abszorbananciájának. A többletabzorbanancia értéke ez után gyorsan csökken.

Ezzel szemben, ha a keletkező szerves anyag és a víz abszorbananciájának arányát az egyes hullámhosszakhoz tartozó napsugárzás intenzitásának energiaegységben kifejezett gyengülésével fejezzük ki és integráljuk a napsugárzás hullámhossztartományában, azt kapjuk, hogy a többletabzorbanancia $10 \mu\text{m}$ úthosszon a víz által elnyelt energiának, 0,1 és 1 %-a a kisebb és a nagyobb koncentrációjú kiindulási oldatokra. Ez elsődlegesen annak következménye, hogy a napsugárzás abszorpciójának döntő hányada az infravörös tartományban következik be, ahol a víz erős abszorpciót mutat.

Annak megbecslését, hogy egy felhőcsepp megnövekedett abszorpciója hogyan befolyásolja a felhő rövidhullámú abszorpcióját, összetett felhő-sugárzási modellek felhasználásával számíthatjuk, melyekben a többszörös szórás által megnövelt abszorpciós úthosszt is figyelembe vesszük a számítás során. Ennek következtében a

modellekben parametrizált fényelnyelő szerves anyag a felhő abszorpcióját jelentősen megnövelheti. Bár nem valószínű, hogy ez lenne a kulcsa a felhők anomális abszorpciójának, de segíthet megérteni a poláris szerves anyagok ez idáig ismeretlen hatásait.

Összefoglalás

Munkám során a légköri aeroszol egyedileg nem azonosítható vegyületeinek termikus-oxidációs tulajdonságait, valamint forrásait, illetve keletkezési folyamatait tanulmányoztam. A légköri aeroszolban található szén méret szerinti eloszlását vizsgálva megállapítható volt, hogy a szén jelentős része az akkumulációs tartományban található, ami alapján már feltételezhető, hogy a másodlagos folyamatok döntő szerepet játszanak az aeroszol szerves anyagainak kialakulásában. Ezt a feltevést az egyedi aeroszol részecskék elektronmikroszkópos vizsgálata is megerősítette.

A szerves szén mérésére elterjedt bomlógáz analízis módszerrel megvizsgáltam a regionális finom aeroszolt és a kontinentális háttéraeroszolt felépítő szerves vegyületek termikus-oxidációs tulajdonságait. A kapott termogramot a széntartalmú anyagok termikus-oxidációs tulajdonságaik alapján két részre osztottam. Az illékony és/vagy könnyen oxidálható, valamint a nem illékony és/vagy nehezen oxidálható komponensek mennyiségének egymáshoz viszonyított aránya a regionális területet jellemző aeroszol és a kontinentális háttéraeroszol esetében hasonló volt, ami alátámasztotta azt a következtetést, hogy a másodlagos folyamatok döntő jelentőségűek a szerves aeroszol keletkezésében.

Mivel másodlagos aeroszol gőzhalmazállapotú illékony vegyületekből a légkörben nukleációval, illetve felhőfolyamatokban keletkezik, vizsgáltam a kis molekulatömegű komponensek globálisan is jelentős forrásait. Korábbi elméletre támaszkodva ez irányú vizsgálataim a talajra irányultak. Tanulmányoztam a növényi szerves anyag lebomlása során keletkező anyagokat, illetve átalakulási folyamataikat. Vizsgálataim elsősorban másodlagos aeroszol képződésében feltehetően fontos szerepet játszó aromás komponenseket érintették. A kis molekulatömegű komponensek gázfázisú koncentrációját savas (pH=4) és semleges talajokban a Henry-állandó és a talajoldatban mért koncentráció ismeretében becsültem. Az irodalomban a közepesen illékony vegyületekre vonatkozó egyenlet segítségével megbecsültem az egyes komponensek talajlevegőből diffúzióval a légkörbe irányuló fluxusát. Számításokat végeztem arra vonatkozólag, hogy a víz diffúzióforézise különböző környezeti paraméterek mellett hogyan befolyásolja az egyes komponensek fluxusát.

Modellvegyület segítségével megvizsgáltam a biomassza égetés során is keletkező aromás hidroxikarbonsavak OH gyökökkel lejátszódó heterogén fázisú

reakcióit. A felhővízben lejátszódó reakciókban fontos szerepet betöltő OH gyököket Fenton-típusú reakcióban állítottam elő, mely heterogén fázisban az OH gyökök egyik számottevő forrása. A reagensek (Fe^{3+} ; H_2O_2) koncentrációját a felhővízre vonatkozó irodalmi adatok alapján becsültem, a modellvegyületként használt aromás hidroxikarbonsav koncentrációját felhővízben a biotermészeti égetést érintő területeken gyűjtött aeroszolmintákra vonatkozó kémiai adatok alapján állítottam be.

Spektrofotometriás mérésekkel vizsgáltam a modellvegyület és a reakcióelegy abszorpciós tulajdonságait. A mérések eredményei alapján megállapítható, hogy a reakció során a látható fényt elnyelő jellegtelen abszorpciós spektrumú színes anyag keletkezik. Tömegspektrometriás méréseket végeztünk a keletkező szerves anyag molekulatömegének vizsgálatához, feltételezve, hogy a kémiai ionizáció során egyszerűen töltött molekulák keletkeznek. A reakcióban közvetlenül részt nem vevő természetes forrásokból származó *cisz*-pinonsav, a keletkező szerves anyag molekulatömeg eloszlására gyakorolt hatásának vizsgálata alapján megállapítható, hogy a *cisz*-pinonsav részvételével a modell oldatban keletkező szerves anyag molekulatömeg eloszlása szélesebb, mint a *cisz*-pinonsavat nem tartalmazó modell oldatban mérhető molekulatömeg eloszlás.

Annak alátámasztására, hogy a megfigyelt molekulatömeg eloszlás a reakcióban keletkező anyag jelenléte miatt alakul ki, folyadékkromatográfiás méréseket végeztem. Gradiens elúciót és UV-látható, valamint fluoreszcens detektorokat használva a modell oldatban keletkező szerves anyag polaritását vizsgáltam. Azt tapasztaltam, hogy a keletkező anyagok a polaritási skála széles tartományát lefedik, ám a poláros és apoláros tulajdonságú anyagokat egymástól egyértelműen el lehet választani. A folyadékkromatográfiás módszer eredményeiből a keletkező szerves anyag szerkezetére vonatkozó következtetéseket vontam le, melyeket további vizsgálatokkal támasztottam alá.

A szerkezetvizsgáló pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria módszerrel, amelyet a huminsavak és újabban az aeroszol szerves anyagainak vizsgálatára is használnak alkalmazásával olyan információkat kaptunk a szerkezetre vonatkozóan, melyek kiegészítették korábbi megállapításainkat. A keletkező szerves anyag szerkezetére vonatkozó információk birtokában feltételezhető volt, hogy a felhővíz koncentrációviszonyaihoz hasonló modelloldatban keletkező szerves anyag szerkezete a légköri aeroszolban is megtalálható humuszszerű anyagok szerkezetéhez hasonlít. Ezt termikus-oxidációs kísérletek során is sikerült igazolni.

Mivel humuszszerű anyag felhővízben keletkezhet, ugyanakkor a látható tartományban is mutat abszorpciós tulajdonságokat, megbecsültem, hogy a keletkező szerves anyag jelenléte milyen mértékben növeli meg a hullámhossz függvényében a tiszta víz abszorpcióját. A számítások eredményei alapján megállapítható, hogy a többletabzorbanancia mértéke jelentős a látható tartományban, de a napsugárzás teljes spektrumában energiaegységben kifejezett abszorpció csekély. Nem zárható ki azonban, hogy e hatásnak a felhők által abszorbeált sugárzás mennyiségét illetően sugárzásátviteli modellek számításai alapján számottevő szerepe lehet.

Új tudományos eredmények

1. Megállapítottam, hogy kontinentális háttér- és a regionális aeroszol esetében az illékony és/vagy könnyen oxidálható szerves vegyületek, valamint a huminsavhoz hasonló termikus-oxidációs tulajdonságú nem illékony és/vagy nehezen oxidálható szerves anyagok mennyiségének aránya egymáshoz nagyon hasonló. Ebből azt a következtetést vontam le, hogy a kontinentális szerves aeroszol keletkezésében a felhőfolyamatoknak jelentős szerepe van.
2. Tanulmányoztam a másodlagos aeroszolképződésben fontos szerepet játszó aromás szerves anyagok talajban bekövetkező keletkezési és migrációs folyamatait. A Henry-állandó és a talajoldatban mért koncentrációk alapján meghatároztam a főbb komponensek gázfázisú koncentrációját a talajban. Közepesen illékony vegyületekre alkalmazott összefüggés felhasználásával savas és semleges talajokra vonatkozóan megbecsültem az egyes anyagok diffúziós folyamatokkal történő, légkörbe irányuló fluxusát. Megállapítottam, hogy ezekben a folyamatokban a víz diffúzióforéziséből adódó fluxus is jelentős szerepet játszhat. Számításaim alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az egyes anyagok fluxusát a környezeti paraméterek és az adott komponens fizikai tulajdonságai jelentősen befolyásolják.
3. Kísérletek során Fenton-típusú reakcióban 3,5-dihidroxibenzoesavra igazoltam, hogy a felhővíz koncentrációviszonyainak megfelelő körülmények között a kiindulási vegyületből a látható fényt abszorbeáló anyag keletkezik. Bemutattam, hogy az aromás hidroxikarbonsavak heterogén fázisú reakcióban az OH gyöknek kitüntetett szerepe van.

4. Tömegspektrométerrel végzett mérések alapján megállapítottam, hogy a heterogén fázisú reakciókban keletkező szerves anyag molekulatömeg eloszlása a légköri aeroszolban és köd vízben jelenlevő humuszszerű anyag molekulatömeg eloszlásához hasonló. Folyadékkromatográfiás mérésekkel igazoltam, hogy a keletkező szerves anyag a polaritási skála széles tartományát befedő számos egyedi vegyület keverékéből áll. A folyadékkromatográfiával, a pirolízis-gázkromatográfiatömegspektrometria módszerével végzett kísérletek, valamint a termikus-oxidációs stabilitás mérése alapján feltételeztem, hogy szerkezete a légköri aeroszolban is azonosított humuszszerű anyag szerkezetéhez hasonlít.
5. Számításokkal igazoltam, hogy a felhő vízben keletkező szerves anyag a felhőcsepp abszorbanciáját a látható tartományban (295 nm - 700 nm) a tiszta vízhez képest jelentős mértékben megnöveli. Megállapítottam, hogy a troposzférába jutó napsugárzás egyes hullámhosszakon energiaegységekben kifejezett intenzitását is figyelembe véve a teljes spektrumra vonatkozó többletabzorbancia a tiszta vízhez képest jóval kisebb.

Irodalomjegyzék

Abas, M.R.B., Simoneit, B.R.T. (1996) Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: initial study. *Atmospheric Environment* **15**, 2779-2793.

Albaigés, J., Bayona, J.M., Fernandez, P., Grimalt, J., Rosell, A., Simó, R. (1991) Vapor-particle partitioning of hydrocarbons in western mediterranean urban and marine atmospheres. *Mikrochimica Acta* **II**, 13-27.

Anastasio, C., Faust, B.C., Allen, J.M., (1994) Aqueous phase photochemical formation of hydrogen peroxide in authentic cloud waters. *Journal of Geophysical Research* **99**, 8231-8248.

Andreae, M.O. (1995) Climate effects of changing atmospheric aerosol levels. In: World Survey of Climatology, vol. 16, *Future Climate of the World*, ed. A. Henderson-Sellers, Amsterdam, Elsevier.

Andreae, M.O., Crutzen, P.J. (1997) Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* **276**, 1052-1056.

Arakaki, T., Faust, B.C. (1998) Sources, sinks, and mechanisms of hydroxyl radical (OH) photoproduction and consumption in authentic acidic continental cloudwaters from Whiteface Mountain, New York: the role of the Fe(r) (r=II, III) photochemical cycle. *Journal of Geophysical Research* **103**, 3487-3504.

Arató, K. (2000) Széntartalmú, egyedi légköri aeroszol részecskék transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálata. Diplomadolgozat, Veszprémi Egyetem.

Artinger, R., Buckau, G., Geyer, S., Fritz, P., Wolf, M., Kim, J.I. (2000) Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry* **15**, 97-116.

Atkinson, R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* **34** 2063-2101.

Bank S. and Castillo R. (1987) Analysis of organic matter from cloud particles. *Geophys. Res. Lett.* **14**(3), 210-212.

Blando J.D. Turpin B.J. (2000) Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment* **34** 1623-1632.

Buffle, J. (1990) Nature and origin of natural organic matter. In: *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Ellis Horwood, New York

Cachier, H. (1996) Combustion Carbonaceous Aerosols. IUPAC Book on aerosols.

Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotzias, D. (1999) Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment* **33**, 1423–1439.

Cousins, I.T., Beck, A.J., Jones, K.C. (1999) A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *The Science of The Total Environment*, **228**, 5-24.

Cruz, C.N., Pandis, S.N. (1998) The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol. *Journal of Geophysical Research* **103**, 13111-13123.

Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Chughtai, A.R. Smith, D.M. (2002) Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot. *Atmospheric Environment*, **36**, 1827-1832.

Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Pezoa, L.A., Riveros, M.L., Flores, A.A. (2000) Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterisation. *Atmospheric Environment* **34**, 1167-1179.

Duce, R.A. (1995) Sources, distributions, and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. *Aerosol Forcing and Climate* (eds.: Charlson, R.J., Heitzenberg, J.) 43-72. J. Wiley and Sons. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, and Singapore.

Duce, R.A., Mohnen, V.A., Zimmermann, P.R., Grosejan, D., Cautreels, W., Chatfield, R., Jaenicke, R., Ogren, J.A., Pellizzari, E.D. and Wallace, G.T. (1983) Organic material in the global troposphere. *Rev. Geophys. Space Phys.* **21(4)**, 921-952.

Ekeberg, D., Knutsen, S.H., Sletmoena, M. (2001) Negative-ion electrospray ionisation–mass spectrometry (ESI–MS) as a tool for analysing structural heterogeneity in *kappa*-carrageenan oligosaccharides. *Carbohydrate Research* **334**, 49-59.

El-Basyouni, S.Z., Chen, D., Ibrahim, R.K., Neish, A.C., and Towers, G.H.N. (1964) The biochemistry of hydroxybenzoic acids in higher plants. *Phytochemistry* **3**, 485-492.

Ellis, E.C., Novakov, T. and Zeldin, M.D. (1984) Thermal characterization of organic aerosols. *The Science of the Total Environment* **36**, 261-270.

Esham, E.C., Ye, W., Moran, M.A. (2000) Identification and characterisation of humic substances-degrading bacterial isolates from an estuarine environment. *FEMS Microbiology Ecology* **34**, 103-111.

Facchini, M.C., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Mészáros, E., Hansson, H. C., Alsberg, T. and Zebühr, Y., (1999) Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. *Journal of Geophysical Research*. **104**, 26,821-26,832.

Faust, B.C., Allen, J.M., (1992) Aqueous-phase photochemical sources of peroxy radicals and singlet molecular oxygen in clouds and fog. *Journal of Geophysical Research* **97**, 12913-12926.

Faust, B.C., Allen, J.M., (1993) Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters. *Environmental Science and Technology* **27**, 1221-1224.

Faust, B.C., Hoigne, J., (1990) Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment* **24**, 79-89.

- Flaig, W., Beutelspacher, H. and Rietz, R. (1975) Chemical composition and physical properties of humic substances, Soil Components Vol. 1. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Edited by Gieseking, J.E.
- Forstner, H.J.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1997) Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition. *Environmental Science and Technology* **31**, 1345-1358.
- Gallet, C. and Keller, C. (1999) Phenolic composition of soil solutions: comparative study of lysimeter and centrifuge waters. *Soil Biology and Biochemistry* **31**, 1151-1160.
- Gelencsér, A. (2000b) A légköri finom aeroszol szerves anyagainak összetétele, eredete és környezeti hatásai, Doktori értekezés, MTA Levegőkémia Kutatócsoport.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Kiss, G., Tombácz, E., Krudi, R., Bencze, L. (2002b) In-situ Formation of Light-Absorbing Organic Matter in Cloud Water *Journal of Atmospheric Chemistry*, submitted.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Krivácsy, Z., Kiss, G., Molnár, A., Mészáros, E. (2002a) On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol *Journal of Geophysical research*, **107**, in press.
- Gelencsér, A., Mészáros, T., Blazsó, M., Kiss, G.Y., Krivácsy, Z., Molnár, A., Mészáros, E., (2000a) Structural characterisation of organic matter in fine tropospheric aerosol by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Atmospheric Chemistry* **37**, 173-183.
- Glasius, M., Duane, M., Larsen, B.R. (1999) Determination of polar terpene oxidation products in aerosols by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **833**, 121-135.
- Goldsmith, P. and May, F.G. (1966) Diffusiophoresis and thermophoresis in water vapour systems, *Aerosol Science* Ed. C.N. Davies, Academic Press London

Graham, B., Mayol-Bracero, O. M., Guyon, P., Roberts, G., Decesari, S., Facchini, M. C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P. and Andreae, M. O., 2001: Water soluble organic compounds in biomass burning aerosol over Amazonia: 1. Characterization by NMR and GC-MS. *Journal of Geophysical Research*, in press.

Grosjean, D., Seinfeld, J.H., (1989) Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols. *Atmospheric Environment* **23**, 1733-1747.

Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R. (2000) Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmospheric Environment* **34**, 2205-2230.

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

Hall, D.H. and Donaldson, L.A. (1963) The ultrastructure of wax deposits on plant leaf surfaces, 1. Growth of wax on leaves of *Trifolium repens*. *Nature* **191**, 95-96.

Hansen, A.D.A., Bodhaine, B.A., Dutton, E.G. and Schnell, R.C. (1988) Aerosol black carbon measurement at the south pole: initial results. *Geophys. Res. Lett.* **11**, 1193-1196.

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

Hegg, D.A., Ferek, R.J. and Hobbs, P.V. (1993) Light scattering and cloud condensation nucleus activity of sulfate aerosol measured over the northeast Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* **98**, 14887-14894.

Helming, D., Klinger, L.F., Guenther, A., Vierling, L., Geron, C. and Zimmerman, P. (1999) Biogenic volatile organic compound emission (BVOCs) I. Identifications from three continental sites in the U.S. *Chemosphere* **38**, 2163-2187.

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

Hildemann, L.M., Rogge, W.F., Cass, G.R., Mazurek, M.A. and Simoneit, B.R.T. (1996) Contribution of primary aerosol emissions from vegetation-derived sources to fine particle concentrations in Los Angeles. *J. Geophys. Res.* **101 (D14)**, 19541-19549.

Hinkey D.A., Bildeman T.F. and Rice C.P. (1991) Atmospheric organochlorine pollutants and air-sea exchange of hexachlorocyclohexane in the Bering and Chukchi Seas. *J. Geophys. Res.* **96(C4)**, 7201-7213.

Hoffmann, T., Odum, J.R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., (1997) Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Atmos. Chem.* **26**, 189-222.

Inczédy, J. (1970) Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001), Climate Change 2001. Cambridge University Press

Jaenicke, R. (1993) Tropospheric aerosols. In: *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*. Hobbs, P. V. (ed.), Intern. Geophys. Ser. Vol. 54, Academic Press, Inc., London, pp. 1-31.

Jakob, D. (2000) Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.* **34** 2131-2159.

Jury, W.A., Spencer, W.F., Farmer, W.J. (1983) Behaviour assessment model for trace organics in soil I. Model description. *J. Environ. Qual.* **12**, 558-563.

Jury, W.A., Spencer, W.F., Farmer, W.J., (1984) Behaviour assessment model for trace organics in soil II. Chemical classification and parameter sensitivity. *J. Environ. Qual.* **13**, 567-572.

Kawamura, K., Kaplan, I.R. (1987) Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in the Los Angeles ambient air. *Envir. Sci. Technol.* **21**, 105-110.

Kellner, E. (2001) Surface energy fluxes and control of evapotranspiration from a Swedish Sphagnum mire. *Agricultural and Forest Meteorology* **110**, 101-123.

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

Kondratyev, K. Y. (1997) The atmosphere as a colloidal medium: absorption of solar radiation. *Időjárás* **101**, 73-92.

Koziol, A.S., Pudykiewicz, J.A. (2001) Global-scale environmental transport of persistent organic pollutants. *Chemosphere* **45**, 1181-1200.

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

Kuhlbusch, T.A.J., Hertlein, A. and Schütz, L.W. (1998) Sources, determination, monitoring, and transport of carbonaceous aerosols in Mainz, Germany. *Atmospheric Environment* **32(6)**, 1097-1110.

Kulmala, M., Korhonen, P., Vesala, T., Hansson, H.C., Noone, K. and Svenningsson, B. (1996) The effect of hygroscopicity on cloud droplet formation. *Tellus* **48B**, 347-360.

Kunit M. and Puxbaum H. (1996) Enzymatic determination of the cellulose content of atmosphere aerosols, *Atmospheric Environment* **30(8)**, 1233

Lehtonen, T., Peuravuori, J., Pihlaja, K. (2000) Characterisation of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques: tetramethylammonium hydroxide treatment and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry *Analytica Chimica Acta* **424**, 91–103.

Lelieveld, J. and Crutzen, P. J., 1991: The role of clouds in tropospheric photochemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry* **12**, 229-267.

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

Liousse, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H., Cachier, H. (1996) A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J. Geophys Res.* **101**, 19411-19432.

Maeder, H. (1960) Chemische und pflanzenphysiologische Untersuchungen mit Rottestroh. Dissertation, University of Giessen, Germany.

Martin, J.P., Richards, S.J., Haider, K. (1967) Properties and decomposition and binding action in soil of “humic acids” synthesized by *Epicoccum nigrum*. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**, 657-662.

Masiello, C.A. and Druffel, E.R.M. (1998) Black Carbon in deep-sea sediments. *Science* **280**, 1911.

Mason, H.S. (1957) Mechanisms of oxygen metabolism. *Advan. Enzymol.* **19**, 79-231.

Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M. O., Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S. and Artaxo, P., (2002) Water soluble organic compounds in biomass burning aerosol over Amazonia: Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *J. Geophys. Res.*, submitted.

Mészáros, E. (1999) Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. *Akadémiai Kiadó*, Budapest

Mészáros, E., Barcza, t., Gelencsér, A., Hlavay, J., Kiss, Gy., Krivácsy, Z., Molnár, A., Polyák, K. (1997) Size distributions of inorganic and organic species in the atmospheric aerosol in Hungary. *J. Aerosol Sci.* **28**, 1163-1175.

Meylan, W. M. and Howard, P. H. (1991) Bond contribution method for estimating Henry's law constants. *Environ. Toxicol. Chem.* **10**, 1283-1293.

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

National Research Council (1991) Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution, Washington, D. C., *National Academy Press*.

Novakov, T. and Corrigan, C.E. (1996) Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles. *Geophys. Res. Lett.* **23(16)**, 2141-2144.

Novakov, T. and Penner, J.E. (1993) Large Contribution of Organic Aerosols to Cloud-Condensation-Nuclei Concentrations. *Nature* **365**, 823-826.

Novotny, E.H., Blum, W.E.H., Gerzabek, M.H., Mangrich, A.S. (1999) Soil management system effects on size fractionated humic substances. *Geoderma* **92**, 87-109.

Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., (1997) The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science* **276**, 96-99.

Oros, D.R. and Simoneit, B. R. T. (2001b) Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*, **16**, 1545-1565.

Oros, D.R., Simoneit, B.R.T. (2001a) Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* **16**, 1513-1544.

Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C. (1991) Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment* **25A**, 997-1008.

Penner, J.E., Hegg, D., Leaitch, R. (2001) Unraveling the role of aerosols in climate change. *Environmental Science and Technology* **35**, 332-340.

Penner, J.E., Novakov, T. (1997) Carbonaceous particles in the atmosphere: A historical perspective to the Fifth International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere. *J. Geophys. Res.* **110(19)**, 373-378.

Pereira, W.E., Rostad, C.E., Taylor, H.E., Klein, J.M. (1982) Characterisation of organic contaminants in environmental samples associated with Mount St. Helens 1980 volcanic eruption. *Environmental Science and Technology* **16**, 387-396.

Petterson, R.C. (1984). The chemical composition of wood. In: Rowell, R. (Ed.), Chemistry of Solid Wood, Adv. Chem. Series 207. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 57-126.

Pike, S.M., Moran, S.B. (2001) Trace elements in aerosol and precipitation at New Castle, NH, USA. *Atmospheric Environment* **35**, 3361-3366.

Pio, C.A., Alves, C.A., Duarte, A.C., (2001a) Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area *Atmospheric Environment* **35**, 1365-1375.

Pio, C.A., Alves, C.A., Duarte, A.C., (2001b) Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment* **35**, 389-401.

- Pope, R.M., and Fry, E.S. (1997) Absorption spectrum (380-700nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Appl. Opt.* **36**, 8710-8723.
- Ramanathan, V., Subasilar, B., Zhang, G.J., Conant, W., Cess, R.D., Kiehl, J.D., Grassl, H., Shi, L. (1995) Warm pool heat budget and shortwave cloud forcing: a missing physics? *Science* **267**, 499-503.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., (1997) Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning No 2 distillate fuel oil. *Environmental Science and Technology* **31**, 2731-2737.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R. (1993) Quantification of urban organic aerosols at a Molecular level: Identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment* **27A**, 1309-1330.
- Rosen, H., Hansen, A.D.A., Gundel, L., Novakov, T. (1978) Identification of the optically absorbing component in urban aerosols. *Appl. Opt.* **17(24)**, 3859-3851.
- Saleh, F.Y., Ong, W.A., Chang, D.Y. (1989) Structural features of aquatic fulvic acids. Analytical and preparative reversed-phase high-performance liquid chromatography separation with photodiode array detection. *Anal. Chem.* **61**, 2792-2800.
- Sanhueza, E., and M. O. Andreae, (1991) Emission of formic and acetic acids from tropical savanna soils, *Geophys. Res. Lett.* **18**, 1707-1710.
- Saxena, P., Hildemann, L.M. (1996) Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* **24**, 57-109.
- Segelstein, D.J. (1981) The complex refractive index of water / by David J. Segelstein. Thesis (M.S.) - Department of Physics. University of Missouri-Kansas City, 1981.
- Siefert, R.L., Webb, S.M., Hoffmann, M.R. (1996) Determination of photochemically available iron in ambient aerosols. *Journal of Geophysical Research* **101**, 14441-14449.

Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H. and Eisenreich, S.J. (1998) Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium. *Environmental Science and Technology* **32**, 251-257.

Simoneit B.R.T. (1984) Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States, *Atmospheric Environment* **18(1)**, 51-67.

Simoneit, B.R.T. (2001) Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere. *Marine Pollution Bulletin* **42**, 805-810.

Simoneit, B.R.T. (2002) Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* **17**, 129-162.

Simoneit, B.R.T., Cox, R.E., Standley, L.J., (1988) Organic matter of the troposphere-IV. Lipids in Harmattan aerosols of Nigeria. *Atmospheric Environment* **35**, 389-401.

Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A. (1982) Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural Western United States. *Atmospheric Environment* **16**, 2139-2159.

Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A. (1989) Organic tracers in ambient aerosols and rain. *Aerosol Science and Technology* **10**, 267-291.

Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Lang, Q., Jaffé, R. (2000) Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*). *Chemosphere - Global Change Science*, **2**, 107-122.

Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Standley, L.J., Hildemann, L.M., Cass, G.R. (1993) Lignin pyrolysis products, lignans and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion. *Environmental Science and Technology* **27**, 2533-2541.

- Skole, D.L., Chomentowski, W.H., Salas, W.A., and Nobre, A.D. (1994) Physical and human dimensions of deforestation in Amazonia. *Bioscience*, **44**, 314-322.
- Spencer, W.F., Cliath, M.M., Pesticide volatilisation as related to water loss from soil. *J. Environ. Qual.* **2**, 284-289.
- Spokes, L.J., Campos, M.L.A.M., Jickells, T.D. (1996) The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation. *Atmospheric Environment* **30**, 3959-3966.
- Stemmler, K., Gunten, U. (2000) OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases: part 1. Reactions of peroxy radicals derived from 2-butoxyethanol in water. *Atmospheric Environment* **34**, 4241-4252.
- Strobel, B.W. (2001) Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—a review, *Geoderma*, **99**, 169-198.
- Talbot, R. W., Andreae, M. O., Andreae, T. W. and Hamss, R. C., 1988: Regional aerosol chemistry of the Amazon basin during the dry season. *Journal of Geophysical Research* **93**, 1499-1508.
- Tegen, I., Fung, I. (1995) Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification. *Journal of Geophysical Research* **100**, 18707-18726.
- Waldmann, L., Schmitt, K.H. (1966) Termophoresis and diffusiophoresis of aerosols, Aerosol Science Ed. C.N. Davies, Academic Press London
- Warneck, P. (1988) Chemistry of the natural atmosphere. Intern. Geophys. Ser. Vol. 41, *Academic Press, Inc*, London
- Went, F.W. (1966) On the nature of Aitken condensation nuclei. *Tellus* **2**, 549-556.
- Wolf, M.E., Hidy, G.M. (1997) Aerosols and climate. Anthropogenic emissions and trends for 50 years. *Journal of Geophysical Research* **102**, 11113-11121.

Woodcock, A.H. (1953) Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force. *J. Meteorology* **10**, 362-371.

Yokouchi, Y., Ambe, Y. (1986) Characterization of polar organics in airborne particulate matter. *Atmospheric Environment* **20**, 1727-1734.

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

Zheng, M., Wan, T.S.M., Fang, M., Wang, F., (1997) Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong-Kong – Identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment* **31**, 227-237.

Zuo, Y., Hoigne, J. (1992). Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environmental Science and Technology* **26**, 1014-1022.

Köszönetnyilvánítás

Első helyen szeretnék köszönetet mondani **Édesanyámnak** és **Borsi Csillának** kitartásukért és támogatásukért, ami lehetővé tette számomra, hogy doktori témámon dolgozhassak.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, **Gelencsér Andrásnak** a dolgozat elkészítése során nyújtott segítségéért és értékes szakmai tanácsaiért.

Külön köszönet illeti **Kiss Gyulát**, **Molnár Ágnes** és **Krivácsy Zoltánt**, akik kísérletek elvégzésében és az eredmények értékelésében nyújtottak nélkülözhetetlen segítséget.

Szeretném megköszönni **Hlavay Józsefnek** és **Mészáros Ernőnek**, hogy a munkám elvégzéséhez szükséges feltételeket biztosították.

Köszönettel tartozom a **Veszprémi Egyetem Föld- és Környezettudományi Tanszékén dolgozó valamennyi oktatónak, kutatónak, barátaimnak**, hogy közöttük ösztönző és alkotó légkörben dolgozhattam.

Köszönöm **Bozó Lászlónak** a K-pusztai mérőállomás igénybevételének lehetőségét, és **Blazsó Marianne-nak** a mérések során nyújtott szakmai nyitottságát és együttműködési készségét.

Hoffer András