

Kutatásaink során bizonyítottuk, hogy a felhővízben és feltételezhetően hidratált aeroszolrészecskéken is a biomassza égetés során kibocsátott lignin pirolízis bomlástermékekből szabad gyökös polimerizációval fényt elnyelő szerves anyag keletkezik [Gelencsér *et al.*, 2003]. Részben nemzetközi együttműködés keretében végzett kutatásaink során ennek a folyamatnak a mechanizmusát, időállandóját, illetve a keletkezett anyag kémiai tulajdonságait vizsgáltuk. Kiindulási modellvegyületnek a biomassza égetésből származó aeroszolban egyedi vegyületként is azonosított 3,5-dihidroxi-benzoosavat választottuk, a reakció előrehaladtát UV-VIS spektrofotometriával, folyadékkromatográfia-elektrospray tömegspektrometriával, származékképzéses pirolízis gázkromatográfia-tömegspektrometriával illetve termikus analízissel követtük nyomon [Hoffer *et al.*, 2004]. Ennek során sikerült bizonyítanunk, hogy a reakció során nagyobb molekulatömegű vegyületek képződnek, bár többségük molekulatömege valószínűsíthetően 500 Da alatt marad. A reakciótermék különböző analitikai módszerekkel észlelt tulajdonságai egyaránt hasonlítanak a természetes humin- és fulvósavak, valamint a kontinentális és biomassza égetésből származó aeroszolban talált humuszszerű anyag (humic-like substances, HULIS) tulajdonságaira. Ennek alapján feltételeztük, hogy hasonló reakciók ezen anyagok fontos légköri forrásai lehetnek, amely a másodlagos aeroszolképződésben, sőt a légköri sugárzásátvitel befolyásolásában is fontos szerepet tölthetnek be.

A laboratóriumi kísérletek eredményeinek tükrében, nemzetközi együttműködésben a projekt egyik résztvevője által az Amazonas medencében az intenzív biomassza égetés időszakában gyűjtött finom aeroszol szerves komponenseinek kémiai szerkezetét is tanulmányoztuk származékképzéses pirolízis gázkromatográfia tömegspektrometria módszerével [Blaszó *et al.*, 2003]. Célunk az volt, hogy a módszer segítségével a forrástípus azonosítását segítő kémiai információkat származtassunk, amelyeket felhasználhatunk egy rendkívül fontos légköri folyamat, az aeroszolrészecskék öregedése során lejátszódó fizikai és kémiai változások értelmezése során.

Ezzel párhuzamosan a biomassza égetésből származó aeroszolban megfigyelt, korábban a koromrészecskékhez sorolt nagyméretű, C és O atomokat homogén eloszlásban tartalmazó gömb alakú egyedi részecskék keletkezési mechanizmusát is valószínűsítettük, amit összefüggésbe hoztunk a fent vázolt kémiai reakcióval [Pósfai *et al.*, 2004]. Értelmezésünk szerint ezek a részecskék a füstben valójában közepesen illékony vegyületek és a vízgőz kondenzációjával jönnek létre, majd a cseppekben lejátszódó kémiai átalakulások révén tesznek szert a transzmissziós elektronmikroszkóppal, illetve az elemtérképek alapján megfigyelhető tulajdonságaikra. Ez az öregedési folyamat a részecskék hullámhosszal változó

fényelnyelését és higroszkópos tulajdonságainak változását okozza, amiknek légköri folyamatokban fontos szerepe lehet.

Ehhez kapcsolódóan a biomassa égetésből származó, részben hasonló mechanizmussal képződő szerves anyag optikai, ezen belül abszorpciós tulajdonságait vizsgáltuk kísérletileg [Hoffer *et al.*, 2006]. Az Amazonas vidékén gyűjtött, illetve kontrollált biomassa égetéses kísérletekből származó aeroszolmintákból vízzel oldható szerves anyagot izoláltunk, amelynek oldatából aeroszolgenerátorral és Differenciális Mobilitás Analizátorral (DMA) adott nagyságú monodiszperz, homogén összetételű részecskéket állítottunk elő. A részecskepopuláció fényszórását és –elnyelését on-line nephelométerrel illetve fotoakusztikus spektrométerrel mértük. A részecskék törésmutatóját, illetve tömegelnyelési együtthatójának értékét a Mie-féle sugárzási mérlegszámítások segítségével határoztuk meg. Azt találtuk, hogy noha a szerves aeroszol tömegelnyelési együtthatója 532 nm-en nagyságrendileg kisebb a koroménál, a szerves anyag jelentősen nagyobb tömegkoncentrációja, illetve Angström-exponense (az UV tartomány felé exponenciálisan növekvő elnyelése) okán biomassa égetésből származó aeroszolban a sugárzáselnyelés számottevő hányadáért felelős lehet.

Kutatásaink során részben nemzetközi együttműködésben vizsgáltuk, hogy a természetben a legnagyobb mennyiségben kibocsátott illékony szerves vegyület, az izoprén gázfázisú fotooxidációjának termékei közül egyes vízben oldódó vegyületekből lehetséges-e többfázisú reakcióban másodlagos aeroszol képződése [Claeys *et al.*, 2004]. A K-pusztai mérőállomáson 2003. nyarán végrehajtott mintavételi és mérési kampány során gyűjtött aeroszolminták elemzése során olyan egyedi szerves vegyületeket sikerült szerkezetileg azonosítanunk, például a 2-methylthreitol, 2-methylerythritol, a 2,3-dihidroxi-metakrilsavat illetve az almasavat, amelyek megőrizték az izoprén vázát. Ezekről a vegyületekről valószínűsítettük, hogy izoprénből származhatnak, viszont többszörösen szubsztituált voltak miatt kicsi volt annak az esélye, hogy gázfázisú fotokémiai reakciók termékeiként keletkezzenek. Vizsgáltuk azt is, hogy az izoprén többfázisú fotooxidációs termékeinek tömegkoncentrációja milyen napszakos ingadozást mutat [Ion *et al.*, 2005]. Megállapítottuk, hogy egyes vegyületek esetében a nappali jelentősen nagyobb koncentrációk helyben történő, rövid időállandójú keletkezést valószínűsítene, míg más vegyületek (pl. almasav) napszaktól független koncentrációja pedig azt jelzi, hogy azok többlépcsős oxidációs folyamatokban keletkeznek, feltételezhetően különböző forrásból származó elővegyületekből. Feltételeztük, majd sejtésünket laboratóriumi kísérletekkel is alátámasztottuk, hogy e vegyületek közvetlenül metakroleinből illetve metakrilsavból képződhetnek felhővízben hidrogén-

peroxidral végbemenő savkatalizált oxidációs reakciók során, ami a szulfát képződésének szerves analógiája lehet. A metakrolein, illetve a metakrilsav az izoprén gázfázisú oxidációjának jól ismert termékei, képződésük mechanizmusával, kinetikájával, légköri előfordulásukkal számos tanulmány foglalkozik.

Noha kísérleteink során a vázolt mechanizmus lehetséges volta egyértelmű bizonyítást nyert, a felhőfolyamatok elemi lépéseit egy egyszerűsített légköri modellbe illesztve vizsgáltuk, hogy a folyamatnak a légkörben a másodlagos szerves aeroszol képződésében milyen szerepe lehet [Gelencsér és Varga, 2005]. A modellben azzal az egyszerűsítő feltételezéssel éltünk, hogy a szerves vegyületek folyadékfázisban hidroxilgyökkel reakcióba lépve kétlépcsős reakcióban nem illékony terméket hoznak létre. A modellben az aeroszolképződés mértékét a kiindulási vegyület Henry-állandójának a függvényében értékeltük. Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy az illékony szerves vegyületek gázfázisú fotooxidációs termékeinek Henry állandójának legalább  $10^3 \text{ M atm}^{-1}$ -nak kell lennie ahhoz, hogy a belőlük történő másodlagos aeroszolképződésben a felhőfolyamatokat (többszázfázisú reakciókat) számításba kelljen venni. Ennek alapján számos természetes forrásból származó, legalább két poláris funkciós csoportot tartalmazó szerves vegyületek, illetve a nagyobb szénatomszámú karbonilvegyületek, pl. a pinonaldehid potenciális aeroszolforrásnak tekinthetők. A két felhőciklusból és egy felhőmentes időszakból álló idealizált légköri állapotra vonatkozóan az aeroszolhozam 1 % –70 % között változott, a gáz- és folyadékfázisú reakciók sebességének függvényében. Habár a szerves vegyületekből történő felhőbeli aeroszolképződés az elővegyület egységnyi tömegkoncentrációjára normálva jóval kevésbé hatékony folyamat, mint a szulfátaeroszol képződése, globális léptékben a kibocsátott szerves vegyületek mennyiségére való tekintettel mégis jelentős lehet. A kisebb hatékonyság a szerves vegyületek rosszabb oldhatóságával, a sav-bázis reakciók hiányával, valamint a keletkezett termék véges illékonyosságával magyarázható.

A beszámolási időszakban a pályázat témáját is érintő monográfiát írtam *Carbonaceous Aerosol* címmel, ami 2004-ben a Springer kiadó gondozásában jelent meg [Gelencsér, 2004]. A monográfia külön alfejezetet szentel a felhőfolyamatok lehetséges szerepének a másodlagos szerves aeroszol képződésében, ami a tudományterület legújabb eredményeit, nem kis részben saját eredményeinket foglalja össze.