

A cseppek növekedésének klasszikus elméletét alkalmazva egydimenziós numerikus modellt dolgoztunk ki, amelynek segítségével figyelembe vehető a felhőcseppek számának és nagyság szerinti eloszlásának függése a levegő feláramlásától és a kondenzációs magvak fizikai és kémiai tulajdonságaitól. A modellszámításoknál feltételeztük, hogy a feláramlási sebesség 0,1, 0,5, illetve $1,0 \text{ ms}^{-1}$. A kondenzációs magvak ammónium-szulfát részecskékből valamint vízben oldódó szerves anyagokból, illetve elemi szénből állnak. Ez utóbbiak tulajdonságait a hetvenes évek elején, illetve a kilencvenes évek végén végzett légköri mérések alapján határoztuk meg.

Az eredmények azt mutatják, hogy a szerves részecskék szerepe a szulfát részecskék koncentrációjától függ. Nagy szulfát részecske koncentráció esetén kevesebb szerves részecskén keletkezik felhőcsepp. Ugyanakkor a szerves magvakon főleg nagyobb méretű cseppek jönnek létre. Tekintve, hogy nagyobb cseppeket tartalmazó felhők stabilitása (élettartama) kisebb, ennek a felhők további sorsa (pl. csapadékkeletkezés) szempontjából van jelentősége.

Légköri aeroszolmintákat tanulmányoztunk, meghatároztuk a felületi feszültséget és a vízaktivitást a felhőképződés különböző stádiumainak megfelelő oldatokban. Vizsgálatainkhoz két alapvetően eltérő mintatípust választottunk: az Országos Meteorológiai Szolgálat háttér légszennyezettség-mérő állomásán, K-pusztán négy évszakban gyűjtött aeroszolt, illetve biomassza égetéséből származó aeroszolt. Az elért eredmények alapján megállapítottuk, hogy a különböző jellegű mintákban a szerves anyagok hasonló mértékben befolyásolják az aeroszol részecskéken képződő pára illetve felhőcseppekben a felületi feszültséget, de ezt a hatást a szervesetlen sók is módosítják, különösen a cseppképződés kezdeti fázisában. A víz aktivitását a szervesetlen komponensek szintén jelentősen befolyásolják, részben saját disszociációjuk révén, részben pedig a szerves komponensek disszociációjának visszaszorításán keresztül. Ezért a felhőképződés termodinamikai modellezése során feltétlenül figyelembe kell venni a szerves és szervesetlen alkotók kölcsönhatását.

A légköri aeroszol kémiai összetételét reprezentáló szerves és szervesetlen modellvegyületek oldódási, ozmotikus és felületi feszültséget módosító tulajdonságait vizsgáltuk gőznyomás-ozmometria és felületi feszültség meghatározás módszerével. A szervesetlen vegyületek közül az ammónium-szulfátot, illetve a tengeri aeroszolban jelenlévő nátrium kloridot tanulmányoztuk. A szerves vegyületek közül elsősorban a dikarbonsavakat vizsgáltuk, ezen kívül méréseket végeztünk almasavval, maleinsavval, citromsavval és cis-pinonsavval is. A mérésekből megállapítottuk, hogy a C2–C6 dikarbonsavak felületi feszültség csökkentő hatása a szénatomszám növekedésével nő, illetőleg hogy ez a hatás csak a cseppképződés kezdeti szakaszában számottevő. Nem ennyire egyértelműek a trendek az ozmolalitásból számított vízaktivitásra vonatkozóan, mivel a vízaktivitást az oldott komponens sűrűsége, molekulatömege és disszociációs tulajdonsága együtt határozza meg. A két hatás eredője határozza meg az adott összetételű részecskén képződő felhőcsepp kritikus túltelítettségét.

A felhőcseppekben végbemenő polimerizációs reakciókat aromás vegyületek vizes oldataiban tanulmányoztuk. A vizes közegben végbemenő oxidációs illetve oligomerizációs reakciókat a felhővíz összetételét megközelítő oldatokban vizsgáltuk folyadékkromatográf-tömegspektrométerrel, az OH gyököket Fenton reakcióval generáltuk. Megfigyeltük, hogy egyetlen kiinduló vegyületből nagyszámú oxidációs/oligomerizációs termék keletkezik. Az oxigén belépése egyértelműen megfigyelhető volt, a molekulatömeg növekedése pedig oligomerizációra utal.

Modellszámításokat végeztünk az előző évi mérési eredmények alapján. Az aeroszol részecskék aktiválódására jellemző ún. kritikus túltelítettség meghatározásához először az adott méretű csepphez tartozó telítettséget számítottuk ki a Köhler egyenlet segítségével. A felületi feszültség és ozmolalitás mérések eredményei alapján ezután elkészítettük a felületi

feszültség vs. higroszkópos növekedési faktor (GF) és vízaktivitás vs. GF függvényeket. A különböző évszakban gyűjtött minták felületi feszültségre, illetve vízaktivításra gyakorolt ellentétes hatásának következtében a kritikus túltelítettségben az aeroszolban nem mutatható ki évszakai változás annak ellenére sem, hogy az aeroszol kémiai összetétele az egyes évszakokban eltérő. Megállapítottuk, hogy a szerves és szervetlen alkotókat egyaránt tartalmazó aeroszol gyakorlatilag ugyanolyan túltelítettségben aktiválódik, mint a tiszta ammónium szulfát részecske. Ennek ellenére a szerves vegyületek jelenléte a potenciális kondenzációs magvak számának és/vagy méretének növelése révén jelentős hatással van a felhőképződésre.

A részecskék optikai (szórási és elnyelési) tulajdonságainak megfigyelését K-pusztán végeztük. Azt találtuk, hogy a részecskék visszaszórási együtthatói összefüggést mutatnak a hullámhosszal, napi átlagértékük 450, 550 és 700 nm hullámhosszon rendre 8,2, 6,5 és $5,2 \text{ Mm}^{-1}$ volt. Az éghajlati hatásának vizsgálatában lényeges szerepe van annak, hogy a részecskék a teljes szórásának hányad részét szórják vissza ($7-90^\circ$ térszögbe). Az aeroszol részecskék visszaszórt és teljes szórásának aránya 0,12 és 0,19 között változott a hullámhossz függvényében.

A részecskék optikai tulajdonságainak tanulmányozása során az aeroszol szórási és elnyelési együtthatóját becsültük a Mie-elmélet alapján, valamint felhasználtuk a részecskék valós és képzetes törésmutatójának korábban számított értékeit, a modellszámítással kapott értékeket mérési adatokkal is összehasonlítottuk. Megállapítottuk, hogy mind a szórási, mind az elnyelési együttható számított értékei összevethetők a mért adatokkal. 23 magyarországi meteorológiai állomáson 1996 és 2002 között mért látótávolság adatok elemzését végeztük el. Az extinkciós együtthatóban 1996 és 2002 között bekövetkezett változásokat vizsgálva megállapítottuk, hogy a látótávolság a vizsgált időszakban általában nőtt a higroszkópos antropogén aeroszol részecskék koncentrációjának csökkenése miatt.

Az aeroszolz részecskék törésmutatóját az ún. térfogati addíció módszerével becsültük. A száraz aeroszokra vonatkozó eredményeink azt mutatták, hogy a részecskék méretének függvényében a törésmutató értéke jelentős mértékben változik. A relatív nedvesség növekedésével a törésmutató valós részének értéke csökken, 85% relatív páratartalomnál maximum 4%-kal. A higroszkópos növekedés hatása az $1 \mu\text{m}$ körüli részecskéknél a legnagyobb.

Vizsgáltuk a különböző levegőkörnyezetben gyűjtött aeroszol részecskék higroszkópos tulajdonságait, a vízfelvételt befolyásoló paraméterek hatását. Emellett becsültük a részecskék higroszkópos tulajdonságának az aeroszol komplex törésmutatójára gyakorolt hatására. Eredményeink szerint vidéki levegőben a részecskék mért vízkoncentrációja átlagosan 4–5-ször kisebb volt, mint amit a modellszámítás előre jelzett. A relatív nedvesség növekedésével a tényleges és az elméleti értékek közötti különbség növekedett: a részecskékben a szerves vegyületek koncentrációjának $1 \mu\text{gC}$ növekedése, a felvett víz mennyiségét 2–8 μg -mal csökkenti.

Az aeroszol közvetett éghajlati kényszerének vizsgálata során vizsgáltuk, hogy a modellezett középszintű gomolyfelhők (stratocumulus felhők) milyen hatást gyakorolnak az albedóra (A). Ehhez modellezni kellett az 1970-es években, illetve jelenleg keletkező felhők optikai tulajdonságait. A modelleredmények szerint a kén-dioxid kibocsátás (a szulfát részecskék száma) csökkenésének megfelelően az optikai mélység is csökkent. $0,5 \text{ cms}^{-1}$ értékű feláramlási sebességet és 400 m-es felhővastagságot feltételezve a csökkenés az albedó értékét 0,704-ről 0,691-re változtatta meg. Az aeroszol részecskék méret szerinti eloszlására kapott korábbi eredményeinket a részecskék higroszkópos méretnövekedésének becsülésével egészítettük ki. Megállapítottuk, hogy egyrészt a részecskék mérete a relatív nedvesség növekedésével nő, másrészt, hogy a növekedés a különböző nagyságú részecskék esetében

nem azonos. A leginkább higroszkópos részecskék átmérője 40-50%-kal nő, ha száraz állapotból 86%-os relatív nedvességű környezetbe kerülnek.

Egyedi légköri korom részecskék szerkezetét vizsgáltuk kvantitatív elektrondiffrakciós módszerrel (párkorrelációs függvények analízisével). Az adatok alkalmasak arra, hogy az elektronsugarat szóró tömegpontok – azaz atomok – távolságainak gyakorisági eloszlását meghatározzuk. A korom részecskékre 1.34 Å körüli elsőszomszéd-távolság jellemző, amely jóval kisebb, mint a grafitra jellemző hasonló érték. Ez az eredmény úgy értelmezhető, hogy a korom grafényszerű rétegeit néhány aromás gyűrűből álló domének mozaikja alkotja. A másodszomszéd-távolságok elemzése alapján arra is következtetni lehet, hogy a grafényszerű rétegekben a hatos gyűrűk mellett ötös gyűrűk is megjelennek. Ezek okozhatják a rétegek görbülését és a korom jellegzetes hagymahéjszerű nanoszerkezetét.

A k-pusztai mérőállomáson gyűjtött légköri aeroszol részecskéket atomi erőmikroszkóppal (AFM) is tanulmányoztuk. A morfológia és összetétel szerint elkülöníthető, az aeroszolban tipikusnak nevezhető részecskefajtaikat „szulfát/szerves”, „szenes” és „egyéb” csoportokba soroltuk. Az egyedi részecskékről kapott adatokat a tömbfázisról szerzett ismeretekkel összevetve, a légköri folyamatok szempontjából rendkívül fontos, humuszszerű anyagok lehetséges hordozói a filmszerű megjelenésű szerves részecskék, valamint bizonyos esetekben a szulfát részecskékkel belső keveréket alkotó széntartalmú vegyületek lehetnek. A korom és kátránygömb részecskék égéstermékek, míg a szabálytalan alakú szerves részecskék azonosítatlan eredetűek, de valószínűleg szintén szennyezésből származnak. Az egyedi részecskék higroszkópos növekedésének AFM vizsgálatát a TEM eredmények alapján meghatározott részecske típusokra végeztük el. Azt találtuk, hogy a legtöbb részecske higroszkopicitás szempontjából különböző tulajdonságú összetevőkből áll, amelyek nem alkotnak homogén keveréket. A higroszkópos alkotókon indul meg a cseppképződés.

Vizsgáltuk, hogy a természetben a legnagyobb mennyiségben kibocsátott illékony szerves vegyület, az izoprén többfázisú fotooxidációjának termékeinek tömegkoncentrációja milyen napszakos ingadozást mutat. Egyes vegyületek esetében a nappali jelentősen nagyobb koncentrációk helyben történő, rövid időállandójú keletkezést valószínűsítene az izoprén gázfázisú oxidációs termékeiből. Az almasav napszaktól független koncentrációja pedig azt jelzi, hogy ez a komponens jóval hosszabb időállandójú oxidációs folyamatokban keletkezik.

A másodlagos szerves aeroszol felhőfolyamatokban történő keletkezését egyszerűsített, rögzített állapotot reprezentáló felhőkémiai modell segítségével tanulmányoztuk, amelyben az aeroszolképződés mértékét a kiindulási vegyület Henry-állandójának a függvényében értékeltük. Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy adott vegyület Henry állandójának legalább 10^3 M atm^{-1} -nak kell lennie ahhoz, hogy a belőlük történő másodlagos aeroszolképződésben a felhőfolyamatokat (többfázisú reakciókat) számításba kelljen venni. Habár a szerves vegyületekből történő felhőbeli aeroszolképződés az elővegyület egységnyi tömegkoncentrációjára normálva jóval kevésbé hatékony folyamat, mint a szulfátaeroszol képződése, globális léptékben a szerves vegyületek emissziójára való tekintettel mégis jelentős lehet.

A légköri aeroszol vízoldható szerves vegyületeinek átalakulási, öregedési folyamatainak vizsgáltuk. A biomaszaégetésből származó kis molekulatömegű anyagok közül számos cukorszármazékot sikerült azonosítani, melyek a növényi cellulóz és a hemicellulóz pirolízise során keletkeznek. A cellulózon kívül a növények másik fontos alkotóeleme a lignin, mely pirolízise során az anhidrocukrokkal ellentétben reaktív vegyületek keletkeznek. Eredményeink alapján megállapítottuk, hogy a nehezebben oxidálható komponensek relatív mennyisége a nappal gyűjtött mintákban nagyobb, mint az éjjel gyűjtött mintákban. Az eltérést többfázisú öregedési folyamatokkal is magyarázhatjuk, hiszen a vízben oldható, nagyobb molekulatömegű komponensek relatív mennyiségének megnövekedését feltehetően légkörben lejátszódó fotokémiai folyamatokhoz köthetjük. Mivel a vizsgált

aromás savak levoglukozánhoz viszonyított mennyiségének változása a metoxi csoportok számától is függ, feltételezhetjük, hogy a fotokémiai folyamatok fontos szerepet játszhatnak a biomasszaégesből származó aeroszol poláris és vízdoldható anyagainak átalakulási folyamataiban, illetve a nagyobb molekulatömegű anyagok kémiai tulajdonságainak meghatározásában.

A szerves szulfátok előfordulását, gyakoriságát vizsgáltuk különböző meteorológiai paraméterek mellett gyűjtött mintákban. A minták vizes extraktumából elválasztottuk a humuszszerű anyagokat, melyek molekulatömegét, nagy pontossággal, FT-ICR-MS módszerrel mértük. A mintákban számos kéntartalmú anyag jelenlétét mutattuk ki és a van Krevelen diagramok alapján megállapítottuk, hogy az egyes komponensek kéntartalma nagy oxigéntartalommal is párosult. A mintákban néhány kiindulási szerves anyag és azok szulfát észter származékai együtt fordultak elő, a kéntartalmú anyagok az összes komponens 33%-át alkották. Kísérleteinkben bemutattuk, hogy a kéntartalmú anyagok nagy számban keletkeznek fotokémiai reakciók során. A heterogén fázisban keletkező nagyszámú kéntartalmú komponens befolyásolhatja az aeroszol felhőképződésben betöltött szerepét, valamint a csapadékvíz kémiai összetételét.

A légköri aeroszol és csapadék minták fémion tartalmának meghatározásával foglalkoztunk a Balaton környezetében bekövetkező légköri száraz és nedves ülepedés becslése céljából három Balaton mellett fekvő településen gyűjtött minták vizsgálata alapján. Az aeroszol mintákra alkalmazott szekvens kioldási módszer segítségével előkészített minták eredményei azt mutatták, hogy az Al és Fe a környezeti szempontból stabilis frakciókban (pl. savoldható szilátokban), a Na környezeti körülmények között könnyen mobilizálható és a stabilis fázisok között oszlik meg. A Ca-t legnagyobb mennyiségben a mobilis fázis tartalmazza, míg a Mg három frakcióban egyenletesen oszlik meg. A csapadékminták fémtartalmának meghatározásával az egyes fémek éves nedves ülepedését becsültük. A nedves ülepedés és az összes ülepedés (száraz+nedves) összehasonlítása azt mutatja, hogy a vizsgált elemek esetében a fő nyelő folyamat a nedves ülepedés. A magnézium kivételével a száraz ülepedés hozzájárulása a teljes ülepedéshez 10 %-nál kevesebb.

Az aeroszolminták policiklusos aromás szénhidrogén (PAH) szennyezettségét vizsgáltuk. A PAH vegyületek fő forrásai közé tartoznak a fosszilis tüzelőanyagok valamint a biomassza égetése. Szobahőmérsékleten az illékonyabb komponensek gázfázisban maradnak, a kevésbé illékony alkotók pedig kondenzálódnak vagy adszorbeálódnak a légkörben található szilárd részecskék felületén, elsősorban a koromrészecskéken. Termodinamikai megfontolások alapján a nagy fenantrén/antracén és kis fluorantén aránnyal jellemezhető aeroszol petrogén, míg ennek ellentéte pirogén eredetre utal. Eredményeink alapján az aeroszol PAH szennyezettsége többnyire pirogén forrásból ered. Az egyedi vegyületek eloszlása alapján megállapítható, hogy a fluorantén és a pirén a domináns alkotó, de emellett a több (5-6) kondenzált gyűrűt tartalmazó PAH-ok is jelentős mennyiségben fordulnak elő.

Tihanyban méret szerint gyűjtött légköri aeroszol- és csapadékmintákban az átmeneti fémeket atomabszorpció (AAS-GF) és atomemissziós (ICP-AES) módszerekkel határoztuk meg. A Berner-impaktorral gyűjtött minták vizsgálati eredményeiből meghatároztuk a Balaton környezetére jellemző ülepedési sebességet, amelynek segítségével a száraz ülepedés számítható. A fémionok kémiai kötés szerinti elválasztása alapján megállapítottuk, hogy a króm-, vas-és mangánionok a stabilis frakcióhoz kötötten fordulnak elő. Az ólom-, a cink- és a kadmiumionok jelentős része a mobilis részben azonosítható. A nikkel a nehezen mobilizálható frakcióhoz kötődik leginkább. A nedves és a száraz ülepedés mértékének becslése szerint a Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn 72–95 %-ban a nedves ülepedéssel kerül a vízbe, talajba, a növények, egyéb élőlények felületére, kisebb a száraz ülepedés mértéke. A vizsgálatok eredményei alapján mintegy 38 t vas, 8 t mangán, 2,5 t réz, 14 t cink, 346 t nikkel, 1,4 t ólom, 150 t kadmium és 305 t króm ülepedik ki évenként a Balatonba. Az üledékre

vonatkozó vizsgálatok szerint a fémionok stabilizálódnak az üledékben, nem tapasztalható az ismételt víztestbe jutásuk.