

A légekőri szerves aeroszol másodlagos keletkezési mechanizmusának tanulmányozása

Szakmai beszámoló

Laboratóriumi modellkísérletekben tanulmányoztuk a másodlagos szerves aeroszol képződéséhez vezető oxidációs-polimerizációs reakciók mechanizmusát. Vizsgálatainkban a biomasszaégetés során a növényi lignin pirolízisével keletkező aromás vegyületek illetve az ezekhez hasonló szerkezetű komponensek (3,5-dihidroxi benzoosav, 3,5-dihidroxi benzil alkohol, illetve 4-metil-katekol) Fenton típusú reakcióban előállított OH gyökökkel végbemenő multifázisú reakcióit tanulmányoztuk. A reakciótermékeket elektropray ionizációs tömegspektrométerrel mértük. A kísérletekben szereplő vegyületek esetében a reagensek koncentrációaránya megegyezett a biomasszaégetést érintő terület feletti felhővízben mérhető koncentrációarányokkal. Mindhárom vizsgált vegyület esetében megfigyelhető volt a kiindulási vegyületnél 16-tal nagyobb molekulatömegű ion megjelenése, mely alapján egy oxigén atom beépülését valószínűsíthetjük. A 3,5-dihidroxi-benzoosav esetében a keletkező trihidroxi-benzoosav jelenlétét az oldatban gázkromatográfia-tömegspektrometria módszerrel is alátámasztottuk. A keletkező trihidroxi-benzoosav koncentrációja az oldatban maximumon megy át, amiből arra következtethetünk, hogy ez a komponens csak átmeneti termék a reakciónak. Folyadékkromatográfias elválasztás után a 3,5-dihidroxi-benzil alkohol oldatában és a 4-metil-katekol oldatában 14-gyel nagyobb molekulatömegű ionokat is detektáltunk. Ezek a vegyületek a reakció során keletkező kinoidális termékek jelenlétével magyarázhatók. A felhővíz tartózkodási idején belül az oldatokban számos, a kiindulási vegyületnél nagyobb molekulatömegű ($m/z < 800$) vegyület jelent meg. Ezek alapján feltételezhető, hogy a reakció oligomerizációs jellegű, mely során több aromás gyűrű illetve a reakció során keletkező termék kapcsolódik össze.

A reakciókban keletkező vegyületek pontosabb megismerése céljából a németországi Ökológiai Intézet Környezeti és Egészségügyi Nemzeti Kutatóközpontjával együttműködésben mintáinkat nagyfelbontású tömegspektrométerrel (FT-ICR-MS) is megvizsgáltuk. A módszer felbontása miatt lehetőségünk adódott a keletkező komponensek molekulatömegének és elemi összetételének vizsgálatára. A minták Van-Krevelen diagramja alapján megállapítható volt, hogy a reakció során elsősorban olyan komponensek keletkeznek, melyek szénhez viszonyított oxigéntartalma nagyobb, mint a kiindulási vegyületé. A H/C arányt tekintve megállapítható, hogy az a keletkező komponensek többségénél kisebb, mint a kiindulási vegyület esetében. A H/C arány csökkenéséből arra következtethetünk, hogy a

reakció során az aromás hidrogén atomok nem csupán OH csoportra cserélődnek le, hanem – a kiindulási molekula szerkezetének megváltozásával – kinoidális szerkezetű O atomokra. A modell oldatokban lejátszódó reakció során keletkező komponensek (ionok) molekulatömege illetve elemi összetétele alapján a kinoidális oxigéneket tartalmazó komponensek jelenléte mindhárom vizsgált vegyület esetében lehetséges. Mindhárom vegyületnél a nagyobb intenzitású (könnyen ionizálható) vegyületek között a molekulatömeg alapján számolt elemi összetétel alapján olyan vegyületeket sikerült azonosítani, melyek szerkezete levezethető a kiindulási anyag szerkezetéből. Ezek között olyan komponensek is előfordulnak, melyek szénatom száma 14 illetve 13. Ezek a szerkezetek nemcsak molekula adduktok jelenlétére vezethetők vissza, hanem két molekula C-C illetve C-O-C kötésekén keresztüli kapcsolódásával is magyarázható.

Vizsgálatainkat kiterjesztettük a szűrőre gyűjtött biomasszaégetésből származó aeroszol összetételének vizsgálatára is. Mintáink egy nemzetközi kampányból az Amazonas területéről (Ouro Preto do Oeste, Rondonia, Brazília) származtak. A mintáink a száraz évszaktól (a biomasszaégetés határozza meg az aeroszol tömegét) illetve az átmeneti évszaktól származtak. A napszakonként gyűjtött aeroszol mintavétele egy nagy térfogatú mintavevővel előre kifűtött kvarcszűrőre történt.

Munkánk során mértük az összes szén, vízoldható szén mennyiségének és termokémiai tulajdonságainak változását biomasszaégetést érintő területekről származó, éjjel és nappal gyűjtött mintákban. Az összes szén mennyisége napszakos változást mutatott: koncentrációja nagyobb volt éjjel, mint nappal. Ezt feltehetően a keveredési réteg magasságának változása és a folyamatos égési folyamatok együttesen okozhatták. A minták valamint a levoglukozán termokémiai viselkedése alapján megbecsültük a könnyebben illetve a nehezebben oxidálható (feltehetően nagyobb molekulatömegű) komponensek mennyiségét a mintákban. Megállapítottuk, hogy a nehezebben oxidálható komponensek relatív mennyisége a nappal gyűjtött mintákban nagyobb, mint az éjjel gyűjtött mintákban. Ezt a változást a különböző égési folyamatokkal magyarázhatjuk. Feltételezhető, hogy az égés inkább lángoló jellegű nappal és a kisebb hőmérséklet és nagyobb relatív nedvességtartalom miatt füstölgő éjszaka. A füstölgő égés több könnyebben oxidálható komponens emisszióját eredményezi, szemben a lángoló égéssel, mely során nagyobb mennyiségben keletkezik korom. Az eltérést azonban a multifázisú öregedési folyamatokkal is magyarázhatjuk. Ennek vizsgálatához a vízoldható komponensek koncentrációjának és termokémiai tulajdonságainak napszakos változását tanulmányoztuk. A vízoldható komponensek mennyiségét a vizes extrakció után felvett termogramból határoztuk meg. A vízoldható szerves szén koncentrációját a

nehezebben oxidálható, feltehetően nagyobb molekulatömegű anyagok határozták meg. E komponensek koncentrációja is napszakos változást mutatott, koncentrációjuk nagyobb volt a nappali mintákban, mint az éjjeli mintákban. Ezt az ingadozást azonban nem okozhatta a nappali és éjszakai égési folyamatok minőségében bekövetkező változás, mivel a nappali lángoló égés során nagyobb molekulatömegű, azonban vízben kevésbé oldható komponensek keletkeznek (pl. korom). A vízben oldható, nagyobb molekulatömegű komponensek relatív mennyiségének megnövekedését feltehetően légkörben lejátszódó fotokémiai folyamatokhoz köthetjük. Ezek követéséhez a kisebb molekulatömegű, egyedileg is azonosítható komponensek napszakos változását tanulmányoztuk a biomasszaégetéses illetve átmeneti időszakban gyűjtött mintákban, gázkromatográfia-tömegspektrometria módszerével. Azt tapasztaltuk, hogy az anhidrocukrok (levoglukozán, galaktozán, mannozán) illetve a lignin pirolíziséhez kapcsolható komponensek (4-hidroxi-benzoésav, 3-metoxi-4-hidroxi benzoésav, 3,5-dimetoxi-4-hidroxi-benzoésav) összes szénhez viszonyított relatív mennyisége nagyobb az éjjeli mintákban, mint a nappali mintákban. Ennek feltehetően a fentebb említett nappali és éjjeli égési folyamatok közötti különbség az oka, azonban az aromás savak esetében ezen felül a fotokémiai folyamatok is hozzájárulhatnak a nappali mintákban mért relatív mennyiségük csökkenéséhez. A fenolos OH csoporthoz képest orto helyzetben metoxi csoportot (csoportokat) tartalmazó aromás vegyületekből OH gyökökkel történő reakció után képződő fenoxi gyököket a metoxi csoportok stabilizálják, ennél fogva azok képződése energetikailag kedvezményezett. Mivel a vizsgált aromás savak levoglukozánhoz viszonyított mennyiségének változása a metoxi csoportok számától is függ, feltételezhetjük, hogy a fotokémiai folyamatok fontos szerepet játszanak a biomasszaégetésből származó aeroszol poláris és vízoldható anyagainak átalakulási folyamataiban, illetve a nagyobb molekulatömegű anyagok kémiai tulajdonságainak meghatározásában. Vizsgálataink során bemutattuk, hogy a biomasszaégetésből származó légköri aeroszol vízoldható anyagai nem elhanyagolható mértékben járulnak hozzá a napsugárzás légköri abszorpciójához, ezáltal hozzájárulva a felhővízben lejátszódó Fenton típusú reakciók illetve a multifázisú folyamatok felgyorsításához.

A közelmúltban végzett ködkamra kísérletekben bemutatták, hogy különböző szerves anyagok (aldehidek és alkoholok) heterogén fázisú reakcióban kénsavat is tartalmazó aeroszol részecskéken szulfát észtert képeznek. Feltételezhető, hogy a humuszszerű anyagok csoportjába tartozó szulfátészterek felületaktív tulajdonságaik következtében a felhőképződési folyamatok egyik jelentős szereplői lehetnek. Munkánk során a szerves kén tömegkoncentrációját illetve annak méret szerinti eloszlását határoztuk meg két egymástól

független nagy érzékenységű analitikai módszer segítségével. Mintáinkat a magyarországi háttérleghatárérték-mérő állomáson K-Pusztán gyűjtöttük egy 8 fokozatú kaszkád impaktorról (Berner impaktor). Mivel ködkamra kísérletek eredményei alapján feltételezhetjük, hogy a szerves szulfátok másodlagos folyamatokban keletkeznek, vizsgálatainkban a 2 μm -nél kisebb frakciót (5 impaktor fokozat) vizsgáltuk. A minták vizes extraktumából a szulfát és metánszulfonát ionokat ionkromatográfiával határoztuk meg, az összes vízoldható kén tömegkoncentrációjának mérését pedig röntgenfluoreszcens spektrometria módszerével végeztük. A szerves kén tömegkoncentrációját az összes kén és az ionkromatográfiával mért kénvegyületek (szulfát és metánszulfonsav) koncentrációjának különbségéből becsültük. Az összes kén valamint a vizsgált kénvegyületek egyes impaktorfokozatokon mért tömegkoncentrációjának bizonytalanságát kísérleti úton, a hibaterjedés szabályainak figyelembe vételével határoztuk meg. A mérések alapján megállapítható, hogy a 2 μm -nél kisebb finom aeroszolban a szerves kén tömegkoncentrációja 0,02 μgSm^{-3} és 0,09 μgSm^{-3} között változik. Ez az összes kén koncentrációjának 6-12%-át, a szulfát koncentrációjának 6-14%-át jelenti. Bár a relatív szórás értékei a hibaterjedés szabályainak figyelembe vétele miatt viszonylag nagy (58-129%), az eredményekből világosan látszik, hogy a szerves kénvegyületek tömegkoncentrációja nem elhanyagolható a nyári k-pusztai finom aeroszolban. Méréseink során a szerves szulfát mennyiségét közvetett módon becsültük, azonban kémiai összetételük jellemzésükre az általunk használt vizsgálati módszerek nem voltak alkalmasak. Elektrospray ionizációs tömegspektrometriával, Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával, valamint számos szerves aeroszol alkotó nagyfelbontású tömegspektrométerrel korábban végzett vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a szerves kén szerves szulfát észterek formájában van jelen a légköri aeroszolban. Ezt a megállapítást a ködkamrákban illékony szerves vegyületekkel és savas aeroszol részecskékkal illetve kén-dioxiddal végzett kísérletek eredményei is alátámasztják. Mivel nem áll rendelkezésre a finom aeroszolban található összes kénvegyület szerves vegyület molekulatömeggel súlyozott szén/kén aránya, a szerves kénvegyületek arányát az összes szén mennyiségéhez képest csak nagy bizonytalansággal tudjuk megbecsülni. Irodalmi adatok alapján azonban a kén és szén moláris aránya az eddig azonosított kénvegyületekben 2 és 10 között változik. Ha feltételezzük, hogy a szén és kén moláris aránya átlagosan 6, azt kapjuk, hogy a szerves szulfátvegyületek hozzájárulása az összes szén tömegkoncentrációjához 8-50%-os.

A szerves szulfát méreteloszlásából annak keletkezési mechanizmusára vonhatunk le következtetéseket. A nukleációs módusban a mérések bizonytalanságát is figyelembe véve nem találtunk nagy tömegkoncentrációban szerves kéntartalmú vegyületet. Feltételezhető tehát hogy szerves kéntartalmú vegyületek nagy tömegben nem a frissen keletkező, erősen savas aeroszol részecskék felületén keletkeznek. Mivel a szerves kénvegyületek abszolút és a szulfáthoz viszonyított relatív tömegkoncentrációjának az akkumulációs módusban volt maximuma, ott ahol az effektív felület méreteloszlásának is maximuma van, feltételezhető, hogy a szerves szulfát vegyületek a már meglévő aeroszol részecskék felületén kémiai reakcióval keletkeznek a félig illékony karbonil vegyületek, valamint a gázfázisú reakcióban keletkező kénsav már meglévő aeroszol részecskékre történő kondenzációja után. Ezt a feltételezést korábbi transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek is alátámasztják, melyek azt mutatták, hogy ammónium szulfát részecske felületén az elektronsugárnak és nagy vákuumnak ellenálló szerves film található. A javasolt keletkezési mechanizmus nem a kiindulási szerves vegyületek savas aeroszol részecskék felületére történő közvetlen felvételét valószínűsíti, hanem a fotokémiai reakciók során keletkező anyagok kémiai reakcióval történő átalakulását már meglévő aeroszol részecskék felületén. A részecskék felületén lejátszódó észterképződési reakció a félig illékony karbonil vegyületek folyamatos nyelője, így a fizikai megoszlással összehasonlítva ez a folyamat jelentős mennyiségű másodlagos aeroszol képződését eredményezi. Meg kell jegyezni azonban, hogy irodalmi adatok alapján nem zárható ki, hogy más folyamatok is szerepet kapnak a szerves kéntartalmú vegyületek keletkezése során.

További vizsgálataink során ködkamrakísérletekből származó minták felhasználásával folyadékromatográfia-tömegspektrometria módszerével vizsgáltuk a növényzet által kibocsátott illékony szerves anyagok átalakulási folyamatait. Mintáinkat nemzetközi együttműködés keretein belül gyűjtöttük a németországi Jülichben található Sapphire ködkamrában. Az itt található ködkamra lehetővé teszi, hogy az átalakulási folyamatokat tág relatív nedvességtartalom között vizsgáljuk. Mivel a ködkamra megvilágítása természetes fényel történik, lehetőség nyílik a természetben is lejátszódó másodlagos folyamatok tanulmányozására. 5 monoterpén (α -pinén, β -pinén, limonén, ocimén, Δ^3 -karén) és 2 szeszkviterpén (β -kariofillén, α -farnezen) felhasználásával különböző reakciókörülmények (megvilágítás, hőmérséklet, relatív nedvességtartalom, ózonkoncentráció) mellett vizsgáltuk a másodlagos aeroszol képződését. A szűrőre gyűjtött minták acetonos extraktumát HPLC-MS módszerrel vizsgáltuk. A minták tömegspektrumában számos nagyobb intenzitású negatív ionot sikerült azonosítani. Nagy gyakorisággal a mért ionok között $m/z=44$ -es különbség volt

megfigyelhető, ami a karboxilát csoport elvesztésére utal. A nátrium ionnal történő klaszterképzésből is azt a következtetést vonhattuk le, hogy a másodlagos folyamatokban keletkező vegyületek karboxilcsoportokat tartalmaznak. Vizsgálataink során számos dikarbonsavat sikerült azonosítani, melyeket korábban már leírtak az irodalomban. Abból a célból, hogy az extraktumnak a kromatográfiás oszlopon irreverzibilisen kötődő komponenseit is vizsgálhassuk, a szűrőről extrahált reakciótermékeket közvetlenül is elemeztük elektropray ionizációs tömegspektrométerrel. Az $m/z=300-800$ tartományban az egyes ionok között $m/z=14$ -es különbséget figyeltünk meg. Az eloszlás intenzitásának maximuma 350-550 között volt. Ez a periodicitás illetve a detektált ionok nagy száma a humuszszerű anyagok tömegspektrumára jellemző, bár ott az intenzitás maximuma $m/z=250-300$ között található. A vizsgált minták UV spektruma és néhány esetben a minták fluoreszcens tulajdonságai is humuszszerű anyagokéra hasonlítanak.