

Atmosferako Aerosolen karakterizazioa

Lorena Miñambres, Francisco Jose Basterretxea

Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea
(UPV/EHU)

Laburpena: Lan honetan troposferan aurkitzen diren aerosolen zenbait propietate kimiko eta fisiko aztertuko dira laborategiko neurketen bidez. Ikertutako konposatuak amonio sulfatoa eta itsas aerosolaren zenbait osagai dira (sodio kloruro eta sodio bromuro, besteak beste). Alde batetik partikulen tamainaren karakterizazioa egin da, eta horretarako tamaina azpimikrometrikoko partikulen banaketak neurtu dira. Beste alde batetik, partikulen propietate higroskopikoak aztertu dira aerosolen xurgapen-espektro infragorrietatik ur likidoaren edukia kuantifikatuz. Azkenik, zenbait konposatu organiko adierazgarriak partikula ezorganikoetan duten eragina ikertu dugu, eta ikusi dugu partikula hauen propietate higroskopikoak aldatzen dituztela. Lortutako datuak interesgarriak dira Lurreko atmosferan gertatzen diren prozesu fisiko eta kimikoak deskribatzeko, eta datu horiek erabil daitezke eredu atmosferikoak osatzeko.

Hitz-gakoak: Atmosferako aerosolak, propietate kimiko eta fisikoak, espektroskopia infragorria, tamaina, higroskopizitatea.

Abstract: In this work several physico-chemical properties of representative tropospheric aerosols have been measured in the laboratory. The studied compounds are ammonium sulfate and some components of sea salt aerosol (mainly sodium chloride and sodium bromide). On the one hand, the characterization of submicron-sized particles has been carried out by measuring their size distributions. On the other hand, the hygroscopic behavior of the particles has been followed by quantifying their liquid water content by infrared spectroscopy. Finally, the influence of some notable atmospheric organic compounds in inorganic particles has been studied, concluding that the presence of the organic fraction affects the hygroscopic properties of inorganic particles. The obtained results are of interest to characterize chemical and physical processes taking place on the Earth's atmosphere, and to supply data to atmospheric models.

Keywords: Atmospheric aerosols, physico-chemical properties, infrared spectroscopy, size distribution, hygroscopicity.

SARRERA

Nork ez du gogoratzen 2010. urtean Eyjafjallajokull islandiar sumendiak aktibatuta eragindako nahasmena? Atmosferara milioika tona hauts partikula marra gabe igorri zituen. Apirilaren 14tik 20ra, sumendiaren hautsek Europako iparraldeko eremu zabalak estali zituzten, eta hainbat herri-tan aire-espazioa itxi eta milaka bidaiariri atzeraldiak eragin zitzaizkien. Horretaz gain, sumendien erupzioek lurrera heltzen den eguzki-argi kantitatea gutxitzen dute, eta tenperatura-aldaketak eragiten dituzte denbora tarte luzeetan; zenbait kasutan, klimari ere eragiten diote. Adibide honek, beste askorekin batera, agerian uzten du atmosferako fenomenoak zehazki ulertzeko beharra, batez ere osasunean eta lurraren kliman dauzkaten ondorioengatik.

Komunitate zientifikoa ahalegin handiak egiten ari da atmosferako fenomenoak hobeto ulertzeko: alde batetik, atmosferan bertan hartutako neurketen bidez, baina baita ere laborategiko saiakera ugari eginez eta atmosfera edo klima eredu berriak garatuz. Betebehar horietarako, zientzialariek lagun dituzte teknologia aurreratuenak eta geroz eta potentzia handiagoko ordenagailuak. Ikerketa horien bidez, atmosfera-aldaketa orokorrak auresateko gaitasuna lortu nahi da eta, beste alde batetik, aire-kalitatea, kimika atmosferikoa eta aldaketa klimatikoa uztartzea ere bai.

Lurraren atmosfera hainbat eremutan banatu ohi da, tenperaturak altituderekin erakusten duen aldaketaren arabera. Troposfera lur-gainazaletik gertuen dagoen eremua da, itsas mailatik 10-17 km-ra. Ereduak auresatzen dute geruza horretan berotze erradiatzailea altuerarekin gutxitzen doala. Troposferaren gainetik, trantsizio-geruza bat dago, tropopausa hain zuzen, non tenperaturak ez duen aldaketa handirik jasaten altuerarekiko. Ondorengo geruzaren izena estratosfera da eta 30-40 km-ra hedatzen da. Hemen tenperatura era mailakatuan igotzen da altuerarekiko. Estratopausa deituriko beste trantsizioz-geruza baten jarraian, 50 km-tik gora mesosfera dago. Geruza hori ezegonkortasun handikoa da eta 80 edo 90 km-raino heltzen da. Beste trantsizio-geruza bat (mesopausa) zeharkatu ondoren, termosfera dago. Azken honetan tenperatura altuerarekin igotzen doa, gasen dentsitate baxuak eta molekularterko talka urriak direla-eta. Gizakiarengan zuzeneko eragina duen geruza troposfera da bere hurbiltasunagatik. Beraz, funtsezkoa da troposferan gertatzen diren fenomenoak ikertzea eta auresateko ahalmena izatea.

Atmosferako osagaien artean, gas faseko substantziez gain, hainbat partikula mota daude. Partikula hauek, era berean, jatorri desberdinak dituzte: batzuk lur gainazaleko erosiotik sortzen dira (hauts partikulak), eta beste batzuk landarediaren edo erregai fosilen erreketatik datoz (kea edo «smog»-a); fenomeno meteorologikoen bidez ere sortzen dira (lanbroa, lai-

noa edo gandua) eta aipatu behar dira itsasoko olatuetatik aireratzen diren gatz partikulak edo ur/izotzez osatutako hodeiak [1] ere. Horiek guztiak atmosferako aerosolen adibide dira. Definizioz, aerosolak gas batean esekita dauden partikula solidoak edo likidoak dira. Aerosol hitzak bi adiera ohi ditu, alde batetik partikulak bakarrik kontutan hartzen dituen, eta beste aldetik partikula eta gas ingurutzailerak biltzen dituen. Aerosol atmosferikoek talde anitza osatzen dutenez, erraz uler daiteke dibertsitate handia aurkituko dela haien konposaketa kimikoan, neurrian, forman, barne-egituran edo fasean. Ondorioz, propietate hauek guztiak deskribatzea eta ulertzea lan konplexua eta gaitza da.

Atmosferako aerosolek garrantzia handia daukate osasun publikoan, arnas sisteman sartzerakoan arazo ugari ekar ditzaketelako, adibidez arnasketan, sistema kardiobaskularrean, edota alergietan [2]. Gainera, esekita dauden partikulak era aktiboan eragiten diote eguzkitik lurrazalera heltzen den erradiazioari. Atmosferako partikulek eguzkitik heltzen zaiGUN erradiazioa absorbatzen eta barreiatzen dute, Lurraren erradiazio-balantze orokorrean zuzenean eraginez, eta Lurreko tenperatura baldintzatuz. Gainera, partikulek atmosferako gas faseko substantziekin nahasterakoan, gas horiek disolba ditzakete (partikulak likidoak badira) eta garraiatu, edo erreakzio kimiko ugarian parte hartzen dute, prozesu heterogeneoak eta multifasikoak ahalbideratuz [3]. Ez dugu ahaztu behar aerosolek kondentsazio-nukleoak edo hodeien eraketan funtzio erabakiorra betetzen dutela. Azpimarratzekoa da partikula askok atmosferako ura onartzeko gaitasuna daukatela, beraien propietate fisikoak eta erreaktibitate kimikoa aldatuz: adibidez, itsasoko gatz partikula solidoak gehienbat sodio kloruroz osatuta daude, eta hezetasan altuetan partikula horiek ur-lurruna onartu eta likido bihurtzen dira. Nahiz eta atmosferako aerosolen garrantzia handia den, haiek jasaten dituzten prozesuak era mugatuan baino ez dira ulertzen oraindik [4].

IKERTUTAKO SISTEMAK: AMONIO SULFATOZKO AEROSOLAK ETA ITSAS AEROSOLAK

Lan honetan, atmosferako aerosolei buruzko informazioa lortzeko, laborategian sortutako ordeko aerosolak karakterizatu dira, zenbait propietate kimiko eta fisiko neurtuz: higroskopizitatea, tamaina, fasea eta konposaketa. Jakina da laborategiko neurketetan sistemen propietate jakinak baldintza kontrolatuetan iker daitezkeela, gainontzeko atmosferako prozesuen eragin konplexua saihestuz. Modu honetan lortutako datuak erabil daitezke atmosferako ereduetan inplementatzeko. Lan honetarako, troposferako aerosol nagusiak osatzen dituzten zenbait konposatu adierazgarri aukeratu dira. Aerosol ezorganikoetatik amonio sulfatoa eta itsas aerosolak

hautatu dira. Sulfatoak dira osagai ugarienetakoak troposferako kontinentee-tako aerosolen artean, (% 20-40ko proportzioan inguruaren arabera) eta itsas aerosolak dira gune ozeanikoetan frankoenak eta troposferan esekita dauden partikulen artean bigarren mota anitzena hauts aerosolen ostean [2, 3]. Itsas aerosolen osagai nagusia NaCl da, eta proportzio txikiagoan NaBr eta NaI. Bestalde, aerosol organikoak ehuneko aldakorrean agertzen dira atmosferan, % 20-90 pisutan, kokapenaren arabera; aerosol ezorganikoekin batera agertzen direnean, haien propietate kimiko eta fisikoak aldatzen dira, esate baterako gas faseko ura bereganatzeko ahalmena.

Zenbait teknika erabiliz ikertu dira propietate horiek laborategian, baina oraindik ez dago erabateko adostasunik emaitzak interpretatzeko orduan [5-10]. Konposatu organikoen artean atmosferan proportzio ugarian agertzen dira azido dikarboxilikoak, automobilen ihes-hoditik, haragiaren erreketatik, eta landare edo material organikoen pirolisitik igortzen baitira atmosferara. Azido hauek fase kondentsatuan egon ohi dira, uretan proportzio aldakorretan disolbatuta [11]. Hurrengo taulan agertzen dira laborategian sortutako aerosolen osagai ezorganikoak eta organikoak:

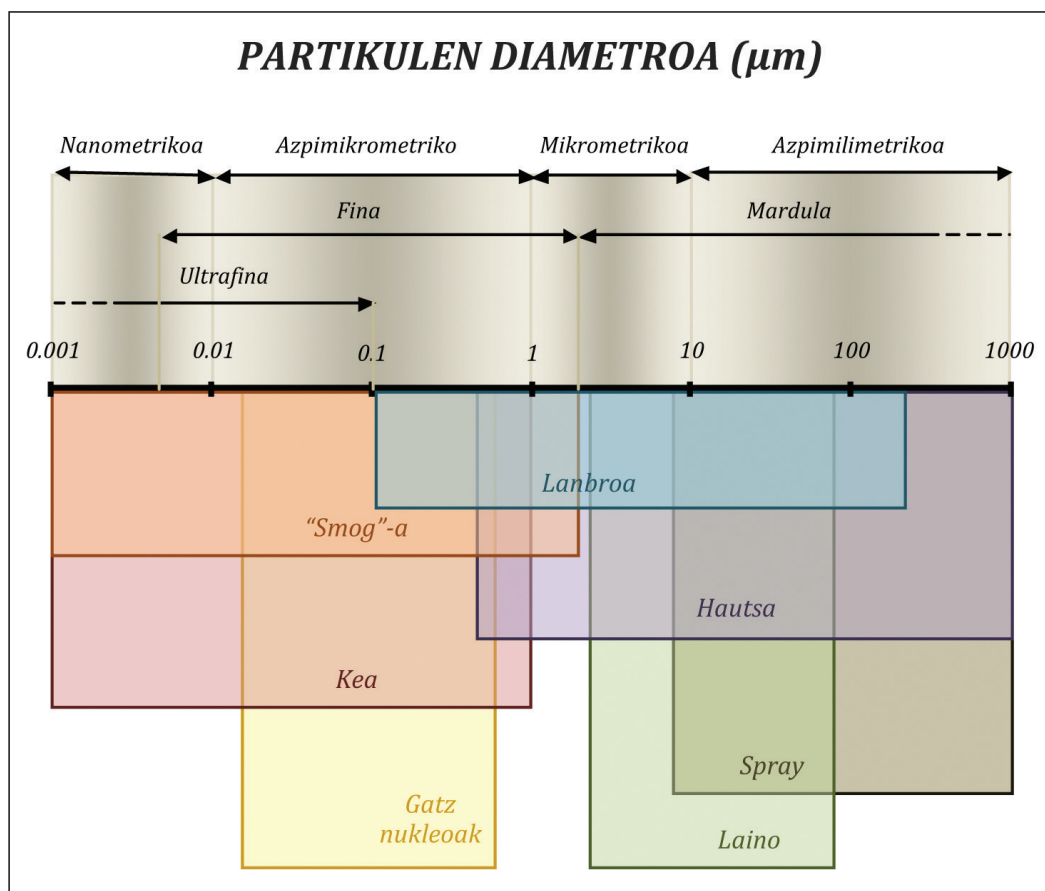
1. taula. Troposferan aurkitzen diren aerosolen zenbait konposatu. Ezorganikoen artean, amonio sulfatoa eta itsas aerosolak ikertu dira, eta organikoen artean azido dikarboxilikoak.

Konposatu ezorganikoak		Konposatu organikoak	
Amonio sulfatoa	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Azido oxalikoa	HOOC-COOH
Sodio kloruroa	NaCl	Azido malonikoa	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)-COOH}$
Sodio bromuroa	NaBr	Azido sukzinikoa	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$
Sodio ioduroa	NaI	Azido maleikoa	HOOC-(CH=CH)-COOH
		Azido glutarikoa	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$
		Azido pimelikoa	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$

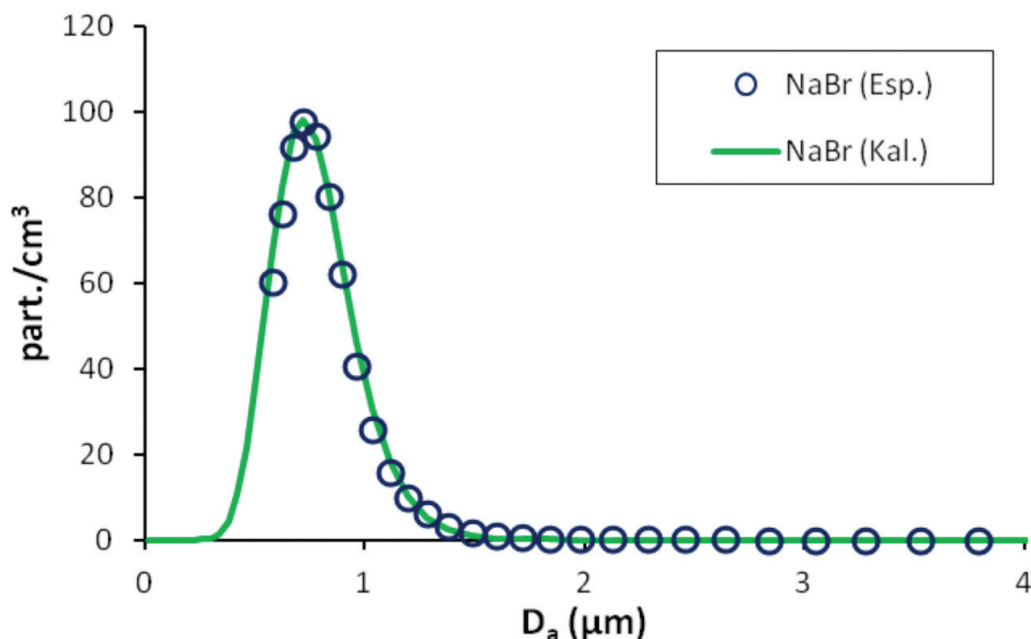
AEROSOLEN TAMAINA

Aerosolak karakterizatzeko propietate esanguratsuena tamaina da, aerosolen portaera eta jarraitzen dituzten legeak partikulen neurriaren menpean daudelako. Atmosferako partikulak naturan tamaina ugarian daude, banaketa zabalak osatuz; orokorrean tamaina txikienetik handienara bi magnitude-ordenako diferentzia dago [1]. Hurrengo irudian adierazten dira atmosferan dauden partikulen tamainaren adibideak:

1. irudia. Naturan agertzen diren partikula arrunt batzuen tamaina adierazten da.



Tamainak laborategian neurtzeko, aerosolak sortu ditugu merkaturako atomizagailu bat erabiliz. Horretarako substantzia jakin baten ur-disoluzioa atomizagailuaren barnean isurtzen da eta presio altuz nitrogenoa injektatuz, atomizatutako likidoa sortzen da. Tamaina handiko tantek ontziaren paretekin talka egiten dute, eta bakarrik mikrometro azpiko tamainakoak irteten dira nitrogeno-fluxuarekin batera. Hainbat laginen tamaina-banaketak karakterizatu ditugu, partikulen tamaina aerodinamikoa neurtzen duen espektrometro batez baliatuz (0.5 μm -tik 20 μm -ra). Adibide gisa, 2. irudian, 0.001 kg/L-ko sodio bromuro-disoluzio batetik atomizatutako aerosolen tamaina-banaketa erakusten da, eta era berean, teoria mailan kalkulaturako kurba ere agertzen da:



2. irudia. Sodio bromuro partikula lehorren kopurua diametro aerodinamikoaren aurrean. Borobil urdinez (○) partikulek jasaten duten banaketa esperimentalak adierazten da, eta lerro berde jarraituz (—), kalkulaturako banaketa.

2. irudian NaBr partikulek jasaten duten banaketa kasu askotan nahiko ondo erreproduzi daiteke banaketa lognormala deritzon funtzio analitikoa erabiliz [12]:

$$n_N(D_p) = \frac{N}{\sqrt{2\pi} D_p \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (1),$$

non D_p partikularen diametroa den, \bar{D}_g batez besteko diametroa, σ_g desbiderazio estandar geometrikoa, eta N partikula kopurua bolumen-unitateko. 2. irudiko datu esperimentalak aurreko banaketari doitu gero, hurrengo parametro hauek lortzen dira: $\bar{D}_a = 0.72 \mu\text{m}$ eta $\sigma_g = 1.27$. \bar{D}_a , diametro aerodinamiko, fluido likatsu batean dauden partikulek duten propietate fisiko bat da eta da eta hurrengo eran uztartzen da batez besteko diametroarekin:

$$\bar{D}_g = \bar{D}_a (\rho_0 / \rho)^{1/2} \quad (2).$$

Bestalde, esperimentalki lortutako balioa $\bar{D}_a = 0.74 \mu\text{m}$ da.

Tamaina horiek «partikula finen» barnean daude, hau da, beraien diametro aerodinamiko mikrometro bat baino txikiagoa da. Tamaina horretako partikulak hain dira txikiak ezen beraien gainazal/bolumen zatidura handia den. Honek alde batetik, zuzenean eragiten du eguzki-argiak eragindako erreakzio kimikoen etekin altuak ematea. Izan ere, partikula txikien gainazala nabarmen aldatzen da eguzki-erradiazioa xurgatzerakoan, beraien bolumen txikiarekiko, eta horrela, fotolisi erreakzioaren produktuen sormena ahalbidetzen da. Beste alde batetik, partikulek aztarna gasekin erreakzionatzen dute, hau da, kontzentrazio oso baxuan dauden gasekin, oxidazioak, nitrazioak, azido-base erreakzioak, hidrolisiak, eta bestelako erreakzio ugari faboratzen dira. Horrez gain, partikulen tamaina garrantziko eragilea da zenbait osasun-gaitz eragiteko orduan. Partikula handiak arnasbidera sartzen direnean, sudurrak edo eztarriak iragazten ditu, baina partikula txikiak birika edo bronkioetara heldu eta biriketako gas-trukerako gunea zeharkatuz eta gorputzeko zenbait organotan arazoak eragiten dituzte; adibidez arterietan ezartzen dira, eta hantura baskularrak edota arterioesklerosia (arterien gogortzea dakarrena) faboratzen dute [15]. Honekin guztiarekin argi ikus dezakegu aerosolen tamaina ondo karakterizatzearen garrantzia.

AEROSOLEN HIGROSKOPIZITATEA

Higroskopizitatea substantzia batek ura onartzeko duen gaitasuna da. Lan honetan ikertu diren substantzia guztiak uretan disolbagarriak dira, eta beraz, higroskopikoak dira neurri jakin batean. Horrek esan nahi du substantzia horiez osatutako partikula atmosferikoen tamaina alda daitekeela ur-lurruna tartean dagoenean [16]. Bestalde, atmosferan ur kantitatea gune edo altitudearekin aldatzen denez gero, funtsezkoa da ezagutzea atmosfera-ko aerosolen jokaera hezetasunarekiko. Hezetasun erlatiboa (HE) tenperatura jakin batean hurrengo eran definitzen da [17]:

$$HE = \frac{p}{p_s} \quad (3);$$

aurrekoan, p ur-gasaren presio partziala da, eta p_s ur likidoaren lurrun-presioa emandako tenperaturan; lurrun-presioa ur likidoarekin oreka termodinamikoan dagoen ur-lurrunaren presioa da. Hezetasun erlatiboaren igoerarekin partikula solidoak ura zurgatzen dute eta likido egoerara pasatzen dira; aldaketa prozesu horri *delikueszentzia* deritzo. Delikueszentzian fase-trantsizio bat gertatzen da, eta partikula solidoak disoluzio saturatu izatera iristen dira. *Efloreszentzia* prozesua berriz, delikueszentziaren alde-rantzizkoa da, hots, fase likidoko partikulak solido bihurtzen dira hezetasuna gutxitu ahala.

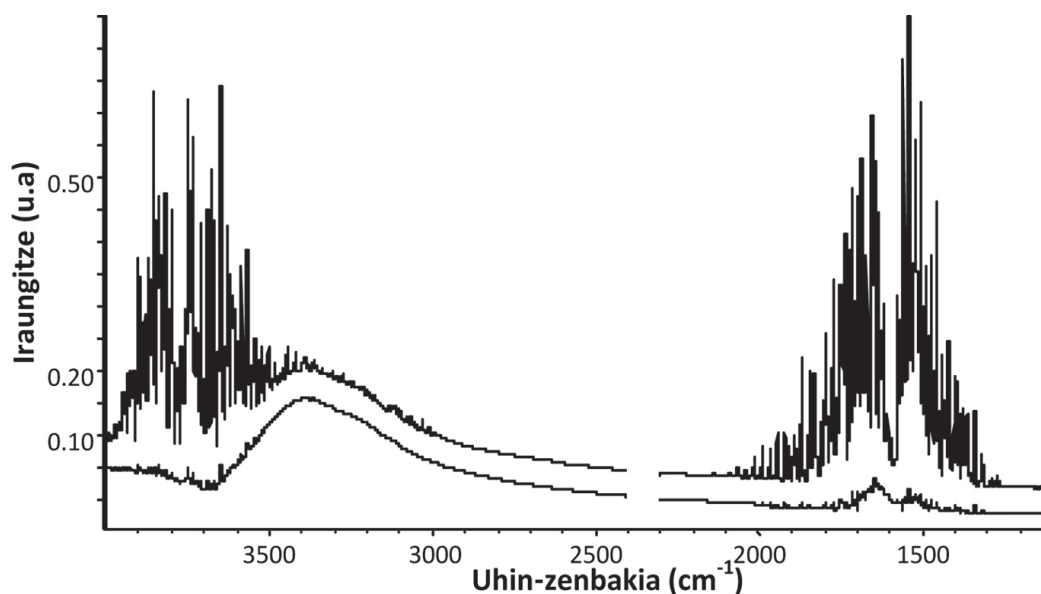
Aerosolen delikueszentzia-prozesuaren jarraipena egiteko, espektroskopia infragorria erabili dugu, ura detektatzeko sentikortasun handia baitauka. Horretarako, hezetasun erlatibo ezaguneko aerosol fluxuak itzalitako edo murriztutako erradiazioa erregistratu da, erradiazioaren uhin-luzera edo uhin-zenbakiaren aurrean, eta Fourierren transformatua egiten duen espektrometro batean [9, 18]. Adierazpen grafiko horri irauingitze-espektro infragorria deritza, eta bertan banda modura agertzen dira molekuletan gertatzen diren barne bibrazio-higidurak. Banda hauek gizakiok ditugun hatz-marken antzerakoak dira, konposatu kimiko bakoitzari dagozkionak eta bakarrak, eta guk geuk, espektroetatik aerosola osatzen duten konposatu kimikoak eta beraien fasearen informazioa atera dugu besteak beste.

Iraungitze-espektroan bi fenomenoren konbinazioa agertzen da: alde batetik, partikulen erradiazio-xurgapena, eta bestetik erradiazio-barreiapena. Erradiazio-xurgapena edo absortzioa eskala logaritmikoan neurtu ohi da, horretarako absorbantzia deritzon magnitudea erabiliz:

$$A(\lambda) = \log[I_0(\lambda)/I_T(\lambda)] \quad (4),$$

non $I_0(\lambda)$ eta $I_T(\lambda)$ hurrenez hurren erradiazioaren hasierako intentsitatea eta transmititutakoa diren. Adibide modura, 3. irudian sodio kloruroko partikula akuosoen irauingitze-espektro infragorria erakusten da, bertan ur-lurrun eta likidoaren bandak behatzen direlarik. NaCl konposatuaren absortzio-bandak ez dira agertzen gata guttiz ionizatuta dagoelako, eta beraz, barne bibrazio-higidurarik ez da ematen. Espektro mota hauetatik partikulei buruzko zenbait datu interesgarri lortzen dira atmosferarako, adibidez eguzki-argitik partikulek xurgatzen eta barreiatzen duten erradiazioaren portzentaia. Xurgatze handiago batek atmosferaren berotzea areagotzen duen bitartean, barreiapen handiagoak, alderantziz, lurra hozten laguntzen du, erradiazio hori ez delako lurrera heltzen. Beste alde batetik, infragorri-espektroetatik partikularen ur likidoa kuantifikatzen da, horrela delikueszentzia prozesuaren jarraipena ahalbideratuz.

3. irudian agertzen diren bi espektroen arteko ezberdintasuna hurrengo da: goikoan ur likidoa eta lurruna agertzen da eta behekoan berriz, ur likidoa soilik. Kenketa egin da partikulek onartu duten ura errazago kuantifikatzeko. Azterketa espektroskopikotik aerosolen datu ugari atera daitezke, konposatu lurrunen banda infragorriak estuak eta ondo mugatuak izan ohi dira, eta likidoarenak berriz, zabalagoak. 3. irudi honetan uraren bibrazio-higidurak agertzen dira; goiko espektroan ur lurrunaren lerro finak ikusten dira gehienbat: $3.500-3.900 \text{ cm}^{-1}$, tartean uraren tentsio asimetrikoa eta simetrikoa gainezarrita daudelarik, 3.750 eta 3.650 cm^{-1} balioetan hurrenez hurren [19]; flexioa berriz, 1.600 cm^{-1} inguruan agertzen da. Ur likidoaren banda zabalak ere antzeman daitezke goiko irudian, baina argiago agertzen dira espektroari ur-lurrunaren lerroak kendu ostean lortzen den



3. irudia. Goiko espektroan NaCl-ko ur-disoluzio batetik sortutako aerosolen infragorri-espektroa erakusten da, ur-lurruna eta ur likidoaren banda infragorriak agertzen direlarik. Beheko espektroan ur-lurrunaren espektroa kendu da. 2.300 cm^{-1} inguruan agertzen den gune moztua karbono dioxidoaren absortzio-bandari dago-kio, eta ezabatu egin da emaitzak argiago agertzeko.

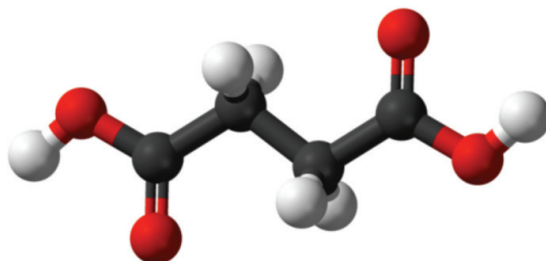
beheko espektroan. Flexio-banda 1.643 cm^{-1} -ean agertzen da, eta tentsio-bandak gehi molekularreko bibrazioetatik datozenak 2.500-3.700 cm^{-1} -tar-te zabalean agertzen dira [18].

Aurreko adibidearekin erakusten da infragorri-espektroskopiako tek-nikak sentikortasun handia duela partikulen konposizioa, bereziki uraren edukia, eta fasea neurtzeko; hala da, espezieek bibrazio-ezaugarriak baldin badituzte. Beste alde batetik, aerosola osatzen duen konposatu bakoitzaren kontzentrazioa jakin daiteke erregistratu diren espektro infragorrien bidez. Honetarako Beer-Lambert legea erabiltzen da konposatu kimikoen kon-zentrazioa eta erradiazio infragorriaren intentsitatea uztartzen baititu hu-rrengo eran:

$$A(\lambda) = \alpha(\lambda) l c \quad (5),$$

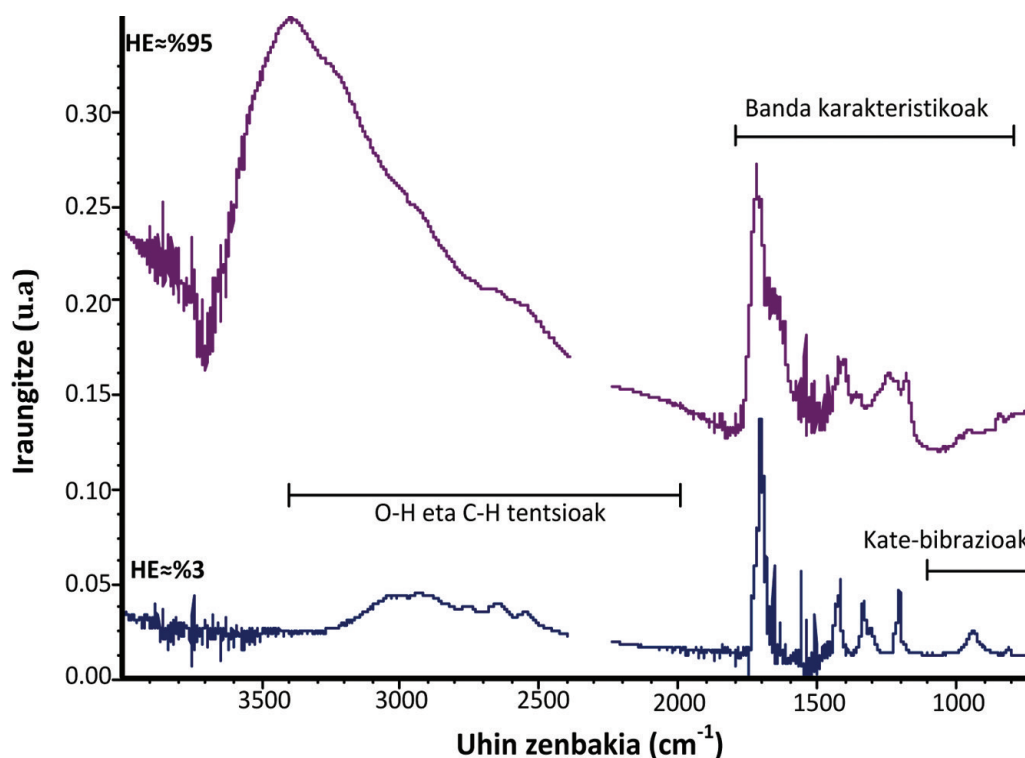
non hurrenez hurren $A(\lambda)$ eta $\alpha(\lambda)$ substantziaren absorbantzia eta ab-sortzio-koefizientea diren λ uhin-luzeran; l absortzio-zelularen luzera da. Absortzio-koefizientea substantzia bakoitzaren ezaugarria da. Aurreko for-mula partikuletako ur likidoaren kantitatea jakiteko erabiltzen da, nahikoa delako ur likidoaren banda infragorri jakin baten intentsitatea neurtzea eta Beer-Lambert legea ezartzea.

Espektroskopia infragorriaren aplikagarritasuna agerian uzten duen beste adibide bat azido sukzinikozko ur-aerosolak dira. Azido sukzinikoa osatzen duten molekulak hurrengo itxura honetan egokitzen dira:



1. irudia. Azido sukzinikoa. Kolore kodea: Hidrogenoa: zuria. Oxigenoa: Gorria. Karbonoa: Grisa.

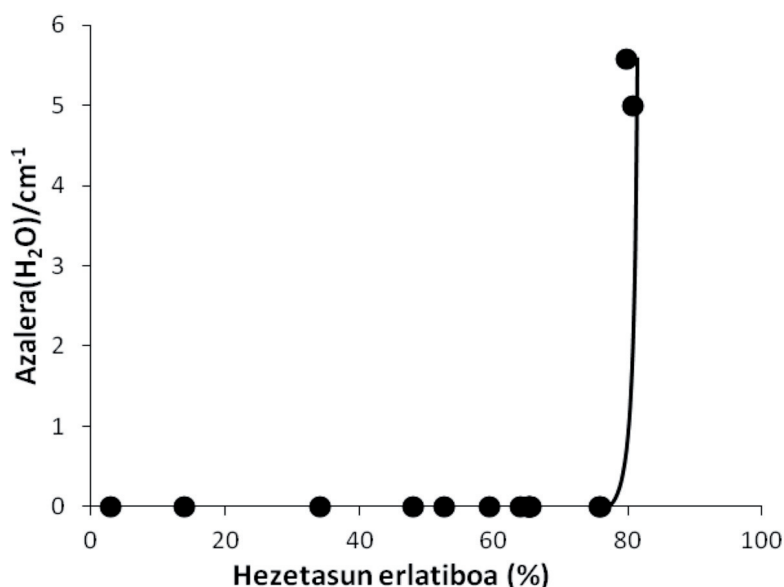
4. irudian agertzen da azido honen 0.05 kg/L-ko disoluzio batetik atomizatutako partikulen espektro infragorriak, hezetasun erlatibo desberdinetan.



4. irudia. Azido sukzinikoaren delikueszentzia prozesuaren espektro infragorri esanguratsuenak. Agertzen den gune moztua, 2.300 cm^{-1} inguruan, karbono dioxidoaren absortzio-bandari dagokio, eta ezabatu egin da emaitzak argiago agertzeko.

Beheko espektroan % 3ko hezetasun erlatiboa duen azido solidoaren absortzio- banda karakteristikoak erakusten dira. 4. irudi honen informazio espektroskopikoa 3. irudian erakusten dena baino askoz aberatsagoa da, eta 1. irudian erakusten den molekula jasaten dituen zenbait bibrazio-higidura agertzen dira. Esate baterako, 1.700 cm^{-1} -ean karbono eta oxigeno molekulen arteko lotura bikoitzaren (C=O) tentsio sendoa agertzen da; 3.400 cm^{-1} -tik 2.100 cm^{-1} -ra absortzio-gune zabal egituratua agertzen da, molekularteko C-O-H \cdots O egituratik eta molekula barneko tentsio-bibrazioetatik etorria; $1.100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ tartean C-C kate-bibrazioak daude. Goiko espektroan berriz (HE \approx % 95), banden formaren aldaketari arreta jarriz gero, azido-partikulek ura hartu dutela ikusten da; horrela, fase-aldaketa gertatzen eta likido bihurtzen da. Ikerketa espektroskopiko honen bidez, aerosolak osatzen dituzten konposatuak bereizi eta haien kontzentrazioa eta fasea ezagutu nahi dira.

Aerosoletako ur likidoaren absortzioaren jarraipena egiteko, 3. eta 4. irudietan adierazten den 3.400 cm^{-1} -eko ur-bandaren azalera neurtu dugu ($3.600\text{--}2.800\text{ cm}^{-1}$ tartean) hezetasun erlatibopean. Era honetan, partikulen delikueszentzia-kurba lortzen da. Adibidez, 5. irudian aurkezten da 0.05 kg/L -ko disoluziotik atomizatutako amonio sulfatozko aerosolen delikueszentzia-kurba:



5. irudia. Amonio sulfatozko partikulen delikueszentzia-kurba. Delikueszentzia-puntua \sim % 79ko hezetasun erlatiboan dago.

Irudian ikusten denez, partikulek ez dute urik xurgatzen hezetasun erlatiboaren balioa HE \sim % 79 den arte; balio horretatik gora hasten dira ura hartzen. Aldaketa horri dagokion HE *delikueszentziaren hezetasun erlati-*

boa (DHE) deritzo, eta balio horretan partikulak solidotik likidora aldatzen dira. Gure ikerketan, 1. taulako konposatu puru guztiez osatutako partikulen delikueszentzia-kurbak lortu dira, eta bai konposatu organiko/ezorganiko barne nahasketa. Emaitza adierazgarrienen artean, besteak beste, frogatu dugu amonio sulfato/azido sukziniko eta NaBr/azido sukziniko sistemetan, partikula nahastuen DHE balioak baxuagoak direla osagai bakoitzaren DHE balioak baino. Horrez gain, konposatu organikoaren presentziak partikula ezorganikoek organikoek onar dezaketen ur-kopurua murrizten du. Beraz, aztertutako konposatu organikoek ezorganikoen higroskopizitate ezaugarriak aldatzen dituzte.

ATMOSFERARAKO ONDORIOAK

Lortu diren emaitzak esanguratsuak dira atmosferan azaltzen diren partikulen portaera hobeto ulertzeko eta auresateko. Oro har, aerosolen propietate higroskopikoak funtsezkoak dira ziklo hidrológicoan, Lurreko tenperaturaren erregulazioan edo atmosferan gertatzen diren erreakzio kimikoetan. Ziklo hidrológicoak, edo uraren zikloak, urak naturan duen eten gabeko joan-etorria deskribatzen du. Itsas eta ozeanoetan, airea ur likidoarekin gainasetzen baldin bada, ur-lurruna kondentsatzen hasten da atmosferan dauden partikulen gainean, eta hodeiak edo ur tanta txikiak eratzen dira. Hodeiak, beren aldetik, eta hainbat faktoreren eraginez, hauspeatu eta euri edo txingor bilaka daitezke, geroago Lur-gainazalera itzultzeko. Horrela, atmosferako gunek jakin batean, hezetasun erlatiboaren balioak eta partikula-kopuruak hodeien formazioa baldintzatzen du.

Atmosferako partikulek eragina dute Lurraren energiaren balantzean, eguzkitik heltzen den erradiazioaren zati bat sakabanatzen edo xurgatzen dutelako. Adibidez, jatorri antropogenikoa duten sulfatozko partikula txikiak (bereziki 1 μm -ko diametroa baino gutxiagokoak) oso eraginkorrak dira eguzkiko erradiazioa barreiatzen, eta beraz Lurrera heltzen den eguzki-energia gutxitu eta Lurra hozten dute. Bestalde, atmosferako hezetasun erlatiboak partikula horien tamainak alda ditzake, hezetasun altuetan partikulek ur kantitate handiagoa xurgatzen eta beren tamaina handitzen dutelako. Ondorioz, partikulen propietate higroskopikoek eragina dute partikulen tamainan eta partikula horien eguzki-erradiazioarekiko erakusten duten portaeran.

Nabarmena da era berean itsas aerosolen gainazaleko erreaktibitate kimiko handia. Esate baterako, nitrogeno dioxido gaseosoek sodio kloruroko partikula solidoen gainazalekin erreakzionatu eta ClNO nitrosil kloruroa askatzen du:



Nitrosil kloruroa, bere aldetik, atmosferan ikusgaiko erradiazioarekin fotodisoziatzen da, eta erreaktibitate kimiko handia duten kloro atomoak sortzen dira. Kloro atomoek, berriz, azkar erreakzionatzen dute ozono molekulekin hurrengo eran:



Erreakzio ezagun horrek ozono geruzaren suntsipen kimikoa gertatzen laguntzen du. Esan bezala, (I) erreakzioa sodio kloruro solidoan gertatzen da. Higroskopizitate-ikerketek adierazten dutenez, baldintza hori hezetasun erlatiboan tarte jakin batean betetzen da, delikueszentzia gertatzeko behar den baino HE baxuagoan, hain zuzen. Beraz, (I) erreakzioa gerta daitekeen hezetasun erlatiboan tarte partikulen propietate higroskopikoen menpean dago.

Beste alde batetik, substantzia ezorganikoz osatutako partikulen DHE alda daiteke, substantzia organikoekin nahastuta agertzen direnean. Partikula nahastu horiek partikula ezorganikoen DHE baino hezetasun erlatibo baxuagoetan har dezakete ura, beraz fase likidoan gerta daitekeen hezetasun erlatiboan tarte handiagoa da. Fenomeno horrek ondorioak ditu atmosferako prozesuetan, partikulek atmosferako gasak xurgatzeko joera eta erreaktibitate kimikoa aldatzen direlako partikuletako ur kopuruarekin, eta bereziki, partikulak solidoak edo likidoak izatearekin.

BIBLIOGRAFIA

- [1] HINDS W. C. 1999. *Aerosol Technology. Properties, Behavior, and Measurements of Airborne Particles*. John Wiley & Sons. New York.
- [2] FINLAYSON-PITTS B. J. eta PITTS Jr. J. N. 1997. «Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles». *Science*, **276**, 1045-1051.
- [3] PÖSCHL U., RUDICH Y. eta AMMANN M., 2007. «Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions: Part 1: general equations, parameters, and terminology». *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 5989-6023.
- [4] SIGNORELL R. eta BERTRAM A. 2009. «Physical chemistry of aerosols». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 7759-7759.
- [5] MAX J.-J., GESSINGER V., VAN DRIESSCHE C., LAROUCHE P. eta CHAPADOS C. 2007. «Infrared spectroscopy of aqueous ionic salt solutions at low concentrations». *J. Chem. Phys.*, **126**, 184507, 14 orri.
- [6] SAXENA P., HILDEMAN L. M., MCMURRY P. H. eta SEINFELD J. H. 1995. «Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles». *J. Geophys. Res.*, **100(D9)**, 18755-18770.

- [7] CRUZ C. N. eta PANDIS S. N. 1998. «Activation of multicomponent organic and inorganic aerosols in ambient clouds». *J. Geophys. Res.*, **103** (D11), 13111-13123.
- [8] CRUZ C. N. eta PANDIS S. N. 2000. «Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic-organic atmospheric aerosols». *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4313-4319.
- [9] DONALDSON D. J. eta VAIDA V. 2006. «The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes». *Chem. Rev.*, **106**, 1445-1461.
- [10] MIÑAMBRES L., MÉNDEZ E., SÁNCHEZ M. N., CASTAÑO F. eta BASTERRETXE F. J. 2011. «Water uptake properties of internally mixed sodium halide and succinic acid particles». *Atmos. Environ.*, **45**, 5896-5902.
- [11] MIÑAMBRES L., SÁNCHEZ M. N., CASTAÑO F. eta BASTERRETXE F. J. 2010. «Hygroscopic Properties of Internally Mixed Particles of Ammonium Sulfate and Succinic Acid Studied by Infrared Spectroscopy». *J. Phys. Chem. A*, **114**, 6124-6130.
- [12] PRENNI A. J., DEMOTT P. J. eta KREIDENWEIS S. M. 2003. «Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids». *Atmos. Environ.*, **37**, 4243-4251.
- [13] SEINFELD J. H. eta PANDIS S. N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley-Interscience. Toronto.
- [14] WASHBURN E. W., NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.) eta NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE (U.S.). *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. 1928. McGraw-Hill. New York.
- [15] PÖSCHL U. 2005. «Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effect». *Angew. Chem.*, **44**, 7520-7540.
- [16] POPE C. A., BURNETT R. T., THUN M. J., CALLE E. E., KREWSKI D., ITO K., eta THURSTON G. D. 2002. «Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution». *JAMA*, **287**, **9**, 1132-1141.
- [17] HOBBS P. V. 2000. *Introduction to atmospheric chemistry*. Cambridge University Press. London.
- [18] FINLAYSON-PITTS B. J. eta PITTS Jr. J. N. 1997. «Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles». *Science*, **276**, 1045-1051.
- [19] MIÑAMBRES L., SÁNCHEZ M. N., CASTAÑO F. eta BASTERRETXE F. J. 2008. «Infrared spectroscopic properties of sodium bromide aerosols». *J. Phys. Chem. A*, **12**, 6601-6608.
- [20] HOLLAS, J. M. 2004. *Modern spectroscopy*. John Wiley and Sons. London.