

ÓZON A TROPOSZFÉRÁBAN

CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN, kémia professzor, Basel

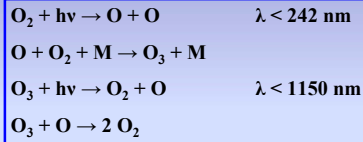
- **1839:** elektromos kísérleteknél, vízbontásnál szagos anyag keletkezését észleli → **felfedezi az ózont**
- **1850-es évek:** mérési módszert dolgoz ki → **megállapítja az ózon légköri jelenlétét**
- **1853-1888:** európai mérőhálózatot szervez tanulmányozásra méltó ingadozásokat, jelenségeket nem tapasztalnak, módszertani kritikák, a méréseket megszüntetik

- **1879-1881: Sir Walter Noel Hardy** tisztázza, hogy miért hiányzik a felszínen a napsugárzásból a 0,3 μm alatti sáv → O_3 elnyeli
- **1913:** A talajközeli ózonmennyiség nem elegendő a 0,3 μm alatti sáv kiszűréséhez
- **1920-1929: Gordon M. B. Dobson (Oxford)**
Módszer a légkör teljes ózonmennyiségének meghatározására
Dobson-spektrofotométereiből álló globális mérőhálózat a teljes légköri ózontartalom mérésére
Módszer az ózon magasság szerinti eloszlásának meghatározására

Az ózon zöme a sztratoszférában van!

• 1930: Sydney Chapman

Magyarázat az ózon sztratoszférikus keletkezésére (Chapman-mechanizmus)

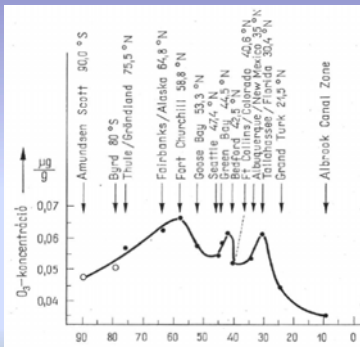


A 242 nm-nél rövidebb hullámhosszú napsugárzás nem jut le a troposzférába (O₃ elnyelés, Hardy-sáv)

A troposzférában nem keletkezhet ózon

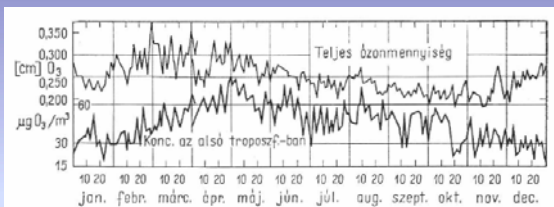
A troposzférikus ózon a sztratoszférából származik

szórványos mérések alátámasztani látszanak



Forrás: Pruchniewicz, 1973

szórványos mérések alátámasztani látszanak



Forrás: Junge, 1963

A sztratoszféra és a troposzféra ózon-koncentrációja nem egyenlítődik ki, mert a troposzférában van fogyás:

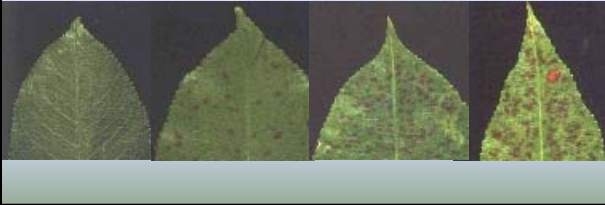


+ reakciók a felszínnel

1940-es évek vége, 1950-es évek eleje:
súlyos légszennyezettségi epizódok Los Angeles környékén

egészségügyi panaszok:
szem- és torok irritáció, légzési panaszok

növénykárosodások:



különbözik a jól ismert londoni típusú szmogtól

LONDONI TÍPUSÚ SZMOG:
A főleg széntüzelésből származó korom, kén-dioxid és egyéb szennyezőanyagok felhalmozódása (füstköd).
TÉLI JELENSÉG



smoke (füst) + fog (köd) = smog (szmog)

LOS ANGELES-I TÍPUSÚ SZMOG:
Nincs köze a fűtéshez, nincs korom, kén-dioxid. A légkör átlátszósága romlik, barnás elszíneződés. Más jellegű egészségügyi panaszok.
NYÁRI JELENSÉG



magas ózon-koncentráció!



a troposzférában is képződik ózon!

1960-as évek eleje:

A globális troposzférikus ózontépcsődésben három anyag játszik főszerepet:

nitrogén-oxidok (villámlás, denitrifikáció, antropogén források)
(NO, NO₂)

szén-monoxid (biomassza égés, antropogén források)
(CO)

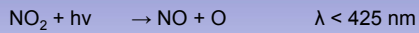
metán (CH₄) (anaerob bomlás, antropogén források)

szennyezett levegőben:

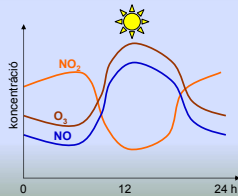
illékony szerves anyagok (VOC – Volatile Organic Compounds) (belső égésű motorok, párolgó üzemanyagok, szerves oldószerek)

szennyezetlenben is (bioszférikus források!)

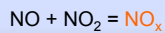
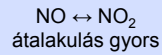
NO – NO₂ kémia:



kvázistacionárius közelítés:
$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J_2(+ \text{emisszió})}{k_1[\text{O}_3]}$$



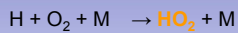
nettó O₃ termelés nincs, de a napi menet magyarázható



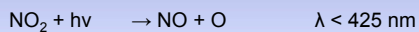
bevétel: NO term./antrop. kibocsátás

kikerülés: NO₂ + OH + M → HNO₃ + M

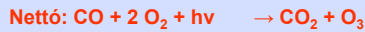
CO kémia:



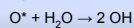
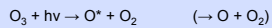
konkurens az NO + O₃ → NO₂ + O₂ reakcióval!



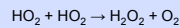
az OH a troposzférában is fontos katalizátor anyag



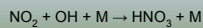
OH keletkezés a troposzférában:



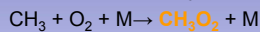
HO₂ távozás:



OH távozás:



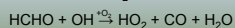
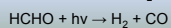
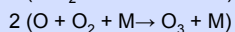
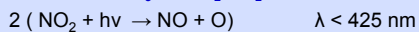
CH₄ kémia:



konkurens az NO + O₃ → NO₂ + O₂ reakcióval!



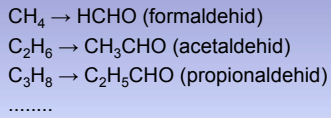
konkurens az NO + O₃ → NO₂ + O₂ reakcióval!



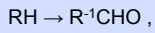
formaldehid

CO és HO₂ keletkezik belőle, így további O₃ molekulák forrása

Magasabb szénatomszámú szénhidrogénekből magasabb szénatomszámú aldehidek keletkeznek:

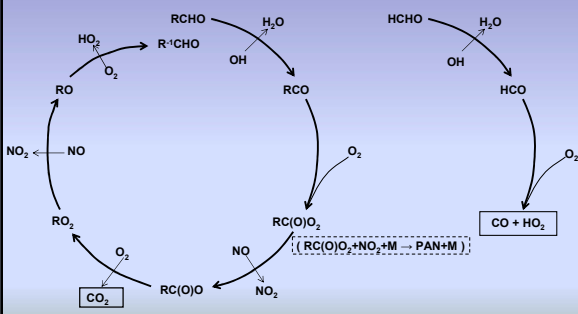


általában:

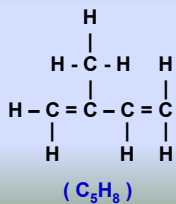


ahol R egy alkil gyök (CH_3 , C_2H_5 , stb.), R^1 pedig egy eggyel kisebb szénatomszámú alkil gyök

Aldehidek oxidálódása/lebomlása:

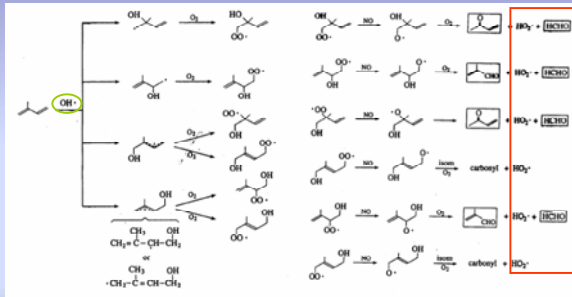


- Az illékony telített szénhidrogének reaktivitása ugyan a szénatomszámmal nő, mennyiségük azonban a szennyezetlen troposzférában 3 nagyságrenddel kisebb, mint a metáné, ezért csekély szerepet játszanak az ózonképződésben
- Az egyetlen a természetben nagyobb mennyiségben előforduló telítetlen szénhidrogén az izoprén.

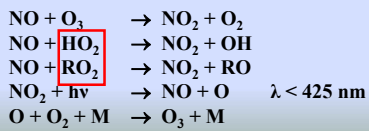
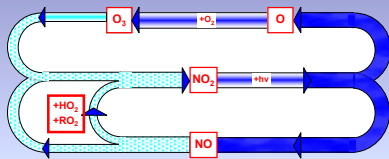


Igen reaktív. Forrásai a lomblevelű fák. Kibocsátása erősen fény- és hőmérsékletfüggő (nyári maximum). Csak az 1990-es évek elején fedezték fel. Reakció-mechanizmusa még csak részben ismert.

Az izopren oxidációja:



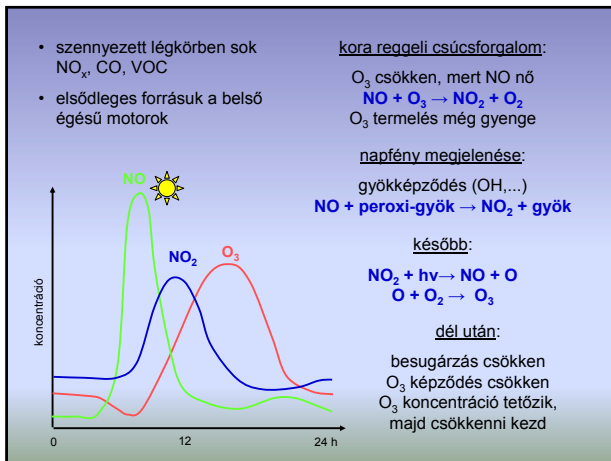
AZ ÓZONKÉPZŐDÉS KÉMIAJA (összefoglalás)

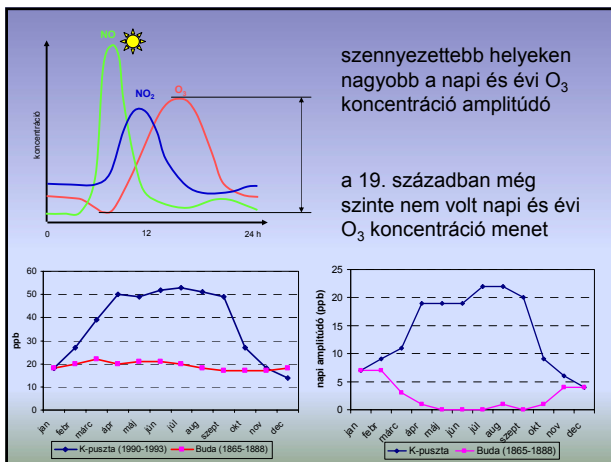


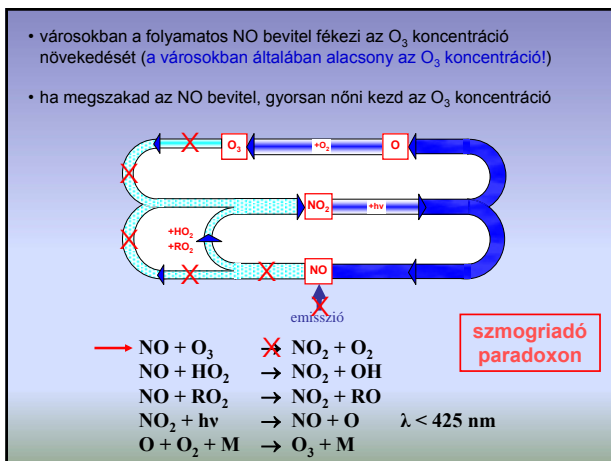
Globális troposzférikus ózon-mérleg

	Tg O ₃ /év
Források:	3400-5700
Kémiai források:	3000-4600
NO+HO ₂	70%
NO+CH ₃ O ₂	20%
NO+RO ₂	10%
Sztratoszféra	400-1100
Nyelők:	3400-5700
Kémiai folyamatok:	3000-4200
O ₃ +hv	40%
O ₃ +HO ₂	40%
O ₃ +OH	10%
egyéb (pl. NO+ O ₃)	10%
Száraz ülepedés	400-1500

regionálisan, szennyezett levegőben lényegesen eltérők lehetnek az arányok!







Hogyan szakadhat meg az NO bevitel?

A szennyezett levegő kisodródik a forrásterületről (városból).

Következmény:

- 1) A városkönyvéki területek O_3 terhelése nagyobb, mint a városé
- 2) A városokban akkor mérhető magas O_3 koncentráció, ha a várost egyszer már elhagyó légtömeg visszasodródik



LOS ANGELES

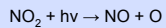
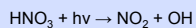
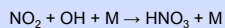
magas kibocsátás (gépkocsi forgalom, már az 1950-es években is), erős napsugárzás, tengerparti cirkuláció, keletre hegyek korlátozzák a terjedést

O_3 maga is messzire sodródhat (ha nincs NO bevitel)

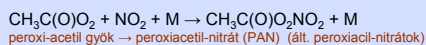
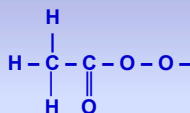
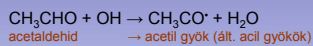
Tároló vegyületek:

hosszabb légköri tartózkodási idejű vegyületek, amelyek az ózonképződés nyersanyagaiból (prekurzor anyagok) képződnek. Elbomlásukkor a prekursor anyagok visszakerülnek a légkörbe, és olyan helyeken is lehetővé teszik a fokozott ózonképződést, ahol közvetlen szennyezés nincs.

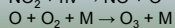
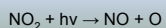
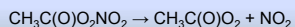
Salétromsav (HNO_3):



Peroxiacetyl-nitrát (PAN – erősen környezet és egészségkárosító)



PAN: vízben gyengén oldódik, kémiaiilag passzív, bomlása erősen hőmérsékletfüggő, hidegben (magasban) nagy távolságra eljuthat



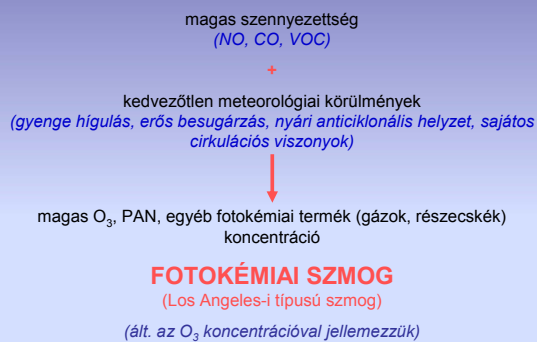
O₃ képződés kiindulóanyagai: NO, CO, CH₄, illékony szerves anyagok (VOC – metán nem tartozik bele!) az ózonképződés **prekursor anyagai** (prekursorok) **elsődleges szennyezőanyagok** (közvetlenül kerülnek a légkörbe)

O₃, PAN: **másodlagos szennyezőanyagok** (a légkörben keletkeznek kémiai úton)

HNO₃, PAN: tároló vegyületek, áttételesen szétteríthetik az antropogén eredetű ózont

Prekursor anyagok kibocsátásának növekedése → O₃ koncentráció növekedés

Európában az O₃ koncentráció a 19. század végétől a 20. század végéig megduplázódott (~15 ppb → ~30 ppb)!



Ózon:

- már viszonylag alacsony koncentrációban is károsítja a növényeket (terméshozam csökkenés)
- tüdőkapacitás csökkenés, nyálkahártya irritáció, köhögés

PAN:

- erősen fitotoxikus anyag (növénymérreg)
- erősen irritáló (köhögés, könnyezés), lehet, hogy rákkeltő

O₃-PAN szinergizmus (együttes hatás):

együttes jelenlétük súlyosabb következményekkel jár, mint ha külön-külön akár magasabb koncentrációban lennének (nem dönthető el, melyikük okozza inkább a panaszokat, károkat)

környezet- és egészségvédelem → határértékek

intézkedések a határértékek betartására

intézkedések a határértékek túllépése esetére
(riasztás, szmogriadó-tervek)

Egészségvédelem – koncentráció-határok

(14/2001. (V.9.) KöM-EüM-FVM együttes rendelet)

egészségügyi határérték: (8 órás mozgóátlag)	110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (~55 ppb)
tájékoztatói küszöbérték: (órás átlag)	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (~90 ppb)
riasztási küszöbérték: (órás átlag)	360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (~180 ppb)

Szmogriadó-tervre vonatkozó követelmények:

21/2001. (II.21.) Korm. rendelet
(minden >200 ezer lakosú településen kötelező készíteni)

EU 2002/3 Irányelv az emberi egészség védelmére:

2010 után: határérték a 8 órás mozgóátlagra 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (~60 ppb), amely évente legfeljebb 25 napon léphető túl (3 év átlagában)

hosszú távon: 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (~60 ppb)

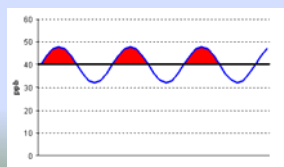
Vegetáció védelme:

a vegetáció érzékenyebb a dózisa, mint a koncentrációra

AOT – Accumulated exposure Over Threshold

$$\text{AOT}_x = \int c \, dt, \text{ ahol } c = \begin{cases} 0, & \text{ha } [\text{O}_3] \leq x \\ [\text{O}_3] - x, & \text{ha } [\text{O}_3] > x \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{ppb h} \\ \text{vagy} \\ \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h} \end{matrix}$$

a vegetációs periódus
kritikus részére



AOT40 – mezőgazdasági
területekre

AOT60 – erdőkre

EU 2002/3 Irányelv a mezőgazdasági növényzet védelmére:

2010 után: AOT40 18000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h}$ (5 év átlagában), a május-júliusi időszakra

hosszú távon: AOT40 6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h}$

Ajánlás az erdők védelmére:

AOT60 10000 ppb h, az április-szeptemberi nappali (>50 W/m^2) időszakra

PROBLÉMA:

Az ózon hatása függ a növény fejlődési fázisától, a környezeti viszonyoktól
(pl. szárazság)

Közvetlenül a száraz ülepedést kellene mérni, és arra adni határértéket

Drága, szakember-igényes (jelenleg).

A határértékeket be is kell tartani!

Közvetlen O₃ kibocsátás nincs → a prekursor anyagok kibocsátását kell korlátozni

Az O₃ képződés függ:

- meteorológiai feltételek (transzport, hígulás, besugárzás, hőmérséklet, légnedvesség, stb.)
- légszennyezés (a kibocsátás mennyisége, összetétele, időbeli menete, térbeli eloszlása, stb.)

túl komplex → matematikai modellek

meteorológiai-kémiai folyamatok leírása matematikai egyenletekkel

A koncentráció-változás egy adott térbeli/időbeli pontban:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = P_i - L_i c_i + E_i - v_d c_i - w_i c_i + T_i$$

kibocsátás
száraz
ülepedés
nedves
ülepedés
hígulás,
transzport

sok egymással kölcsönhatásban lévő anyag →
csatolt differenciál-egyenlet rendszer
numerikus megoldás

>3000 anyag, >10000 elemi reakció – túl sok

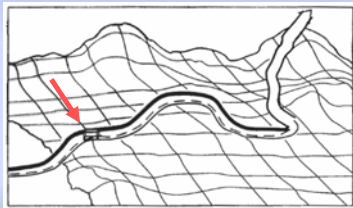
különböző reakciómechanizmus-redukciós technikák
(pl. érzékenység-analízis)

Általában: 20-200 anyag, 50-1000 reakció
a cél (kutatás, esettanulmány, operatív előrejelzés)
és a számítógépes kapacitás függvényében

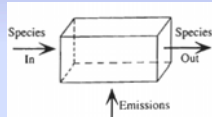
különböző felépítésű, komplexitású modellek:

Lagrange-i modell (trajektória modell) : a légtömeggel együtt mozgó koordináta-rendszer (alapesetben 0 dimenziós)

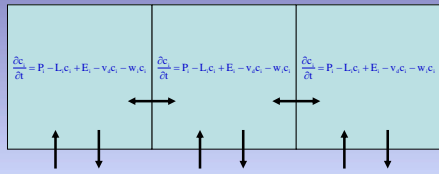
Euler-i modell (rács-modell): rögzített koordinátarendszer, (lehet 0-3 dimenziós)



Lagrange-i modell

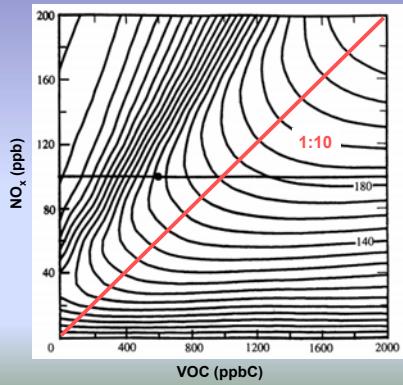


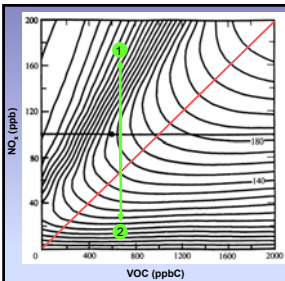
Euler-i modell



Egy egyszerű 0-dimenziós (box v. doboz) modell is alkalmas a kémiai folyamatok jellegzetességeinek, a környezeti viszonyok hatásának a leírására

A maximális ózon-koncentráció a reggeli szennyezőanyag összetétel függvényében





⊖ **NO_x több az „optimálisnál”**

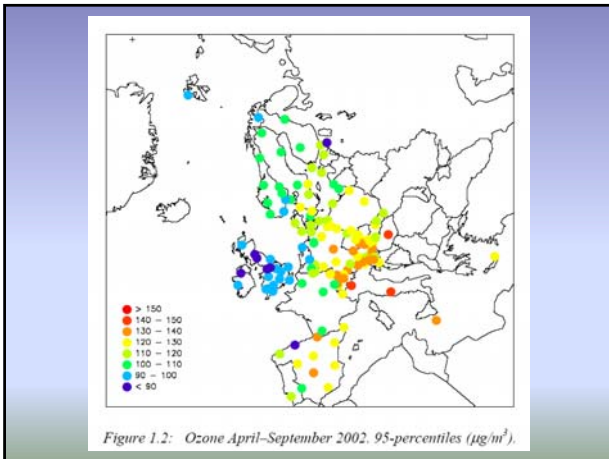
- több O₃ reagál el a többlet NO-val → O₃ csökken
- a többlet NO csak akkor termelne több ózont, ha lenne hozzá elég peroxi gyök
- a többlet peroxi gyökhöz több VOC kellene

VOC-korlátos (VOC-limited) helyzet

⊕ **NO_x kevesebb az „optimálisnál”**

- NO oxidáció lassul, kevesebb NO₂ termelődik → O₃ csökken
- a többlet NO-ra lenne szükség ahhoz, hogy a rendelkezésre álló peroxi gyöket kihasználhassuk

NO_x-korlátos (NO_x-limited) helyzet



Fotokémiai szmog:

Először az 1940-es években: Los Angeles (jelentős szennyezőanyag kibocsátás, erős besugárzás, spec. cirkuláció)

Ma: világszerte

lokális – pl. Mexico City, Sao Paolo, Athén, Róma, Marseille, stb. (nagy kibocsátás + spec. éghajlat)

regionális (alacsonyabb konc., de kiterjedt területen) – Európa nagy része, USA déli, keleti része, stb.



A nagyvárosok többsége nem szmog-veszélyes (magas NO bevitel). **Hétvége hatás.**
Az agglomeráció a veszélyeztetett! **Városi vagy regionális szmog-riadó?**

AZ ÓZONKÉPZŐDÉS MODELLEZÉSE

Statisztikai modellek:

korábbi mérések statisztikai elemzésével, kis számú paraméter figyelembevételével becslik a várható koncentrációt

Előny: egyszerű és olcsó alkalmazhatóság

Hátrány: nem képesek az időben változó folyamatokat nyomon követni, az évek során megváltozott kibocsátás (mennyiség, összetétel, területi eloszlás) hatását figyelembe venni, nem alkalmasak a beavatkozások hatásának előrejelzésére

AZ ÓZONKÉPZŐDÉS MODELLEZÉSE

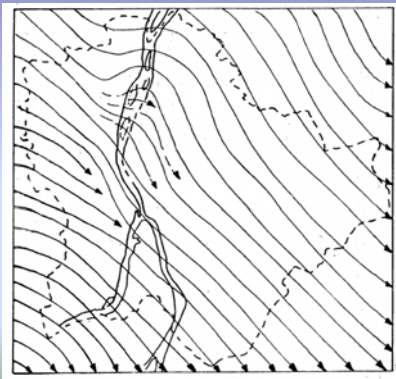
Dinamikai modellek:

adott kiindulási helyzetből a fizikai és kémiai folyamatok matematikai leírásán keresztül becslik a jövőben előálló helyzetet

Előny: képesek az időben változó folyamatokat nyomon követni, az évek során megváltozott kibocsátás (mennyiség, összetétel, területi eloszlás) hatását figyelembe venni, alkalmas a beavatkozások hatásának előrejelzésére

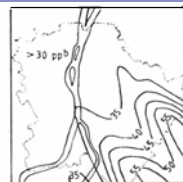
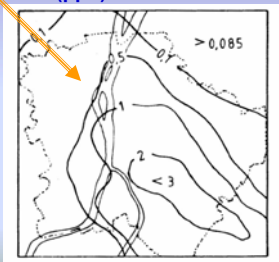
Hátrány: komoly számítástechnikai igény

Első magyarországi vizsgálatok (1983-1989): trajektória modell Budapestre



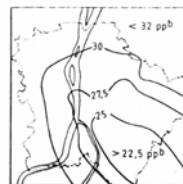
O_3 (ppb)

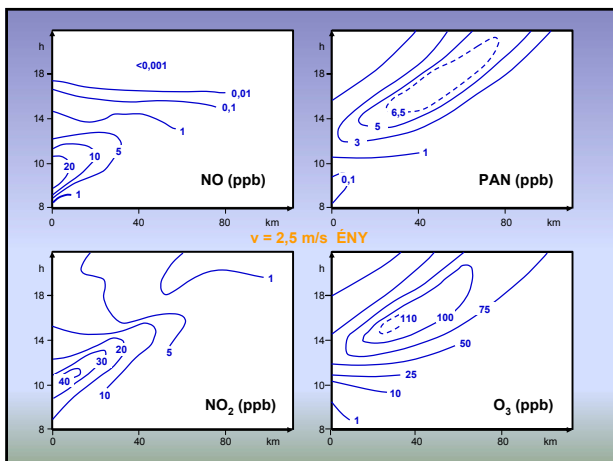
NO (ppb)



14 h

18 h

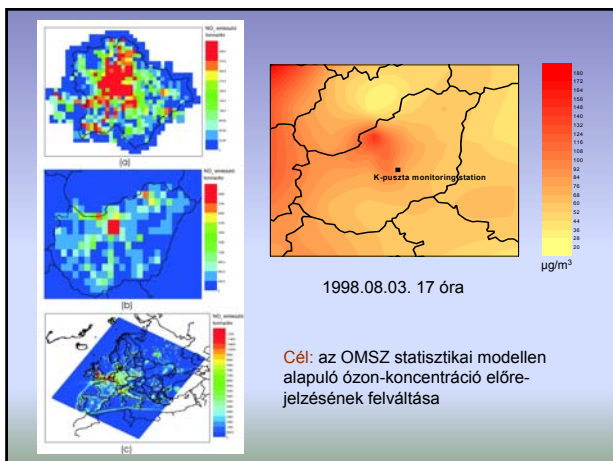




ADAPTÍV RÁCS-MODELL (Lagzi I.)

Hagyományos rácsmodelleknél a felbontás rögzített, helyenként és időnként nem elégséges, máshol fölöslegesen részletes

Adaptív rácsmodelleknél a felbontás a véges felbontásból származó numerikus hibától függően sűrűsödik vagy ritkul, növelve a pontosságot és csökkentve a számítástechnikai igényt.



1970-es évek vége: felismerik, hogy a fotokémiai légszennyeződés Európában is környezeti probléma lehet

Az ózon, illetve a prekursor anyagok átlépi az országhatárokat →
→ csak nemzetközi egyezményekkel érhető el eredmény

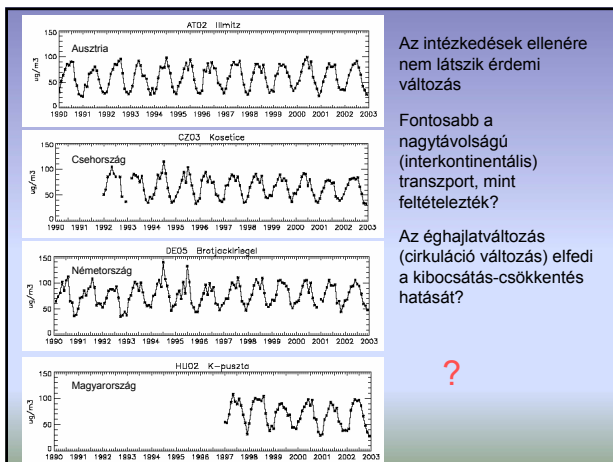
Szófia, 1988: Európai egyezmény a nitrogén-oxidok kibocsátásának csökkentéséről (elsődleges célja a környezet-savasodás csökkentése)

Genf, 1991: Európai egyezmény az illékony szerves anyagok kibocsátásának csökkentéséről

Az ózon-koncentráció csak a prekursor anyagok összehangolt csökkentésén keresztül valósítható meg gazdaságosan. A hatás nem feltétlenül a forrásterületen jelentkezik

Göteborg, 1999: Európai egyezmény a savasodás, eutrofizáció és a **felszinközeli ózon-koncentráció** csökkentéséről

A nemzetközi egyezmények részletei: <http://www.emep.int>
<http://www.unece.org/env/lrtap/welcome.html>



Sztratoszféra

- Ózonkeletkezés a sztratoszférában (Chapman-mechanizmus), katalitikus ózon bomlás (fontosabb katalizátor anyagok és reakcióik, kikerülésük a légkörből)
- A sztratoszférikus ózon tér- és időbeli eloszlása
- Dobson mérési módszere a légkör teljes ózontartalmára, Dobson-egység (DU)
- A sztratoszférikus ózonsűrűség csökkenésének és ingadozásának okai (antropogén eredetű szennyezőanyagok, vulkáni tevékenység, naptevékenység, stb.), valamint következményei
- A felszín eléréő UV-B sugárzás alakulása, szokásos mértékegységei (energia-fluxus, effektív besugárzás/dózis, MED), UV-index
- Az antarktisi időszakos ózonhiány („ózon-lyuk”) kialakulásának okai (homogén és heterogén kémiai folyamatok)
- A sztratoszférikus ózonréteg védelmére hozott intézkedések (Montreáli Jegyzőkönyv és szigorításai)

Troposzféra

- A troposzférikus ózon eredete (sztratoszféra, kémiai folyamatok)
- Troposzférikus ózommérleg (források, nyelők)
- A PAN képződése, szerepe a szennyezőanyagok nagytávolságú terjedésében
- Az ózon és a PAN környezeti hatása, határértékek
- A fotokémiai szmog fogalma, kialakulása; elsődleges és másodlagos szennyezőanyagok
- Matematikai modellek a fotokémiai folyamatok, a levegőszennyeződés alakulásának leírására
- „NO_x-korlátos” és „VOC-korlátos” ózonképződés
