

ÜVEGHÁZHATÁSÚ GÁZOK NAGY PONTOSSÁGÚ MÉRÉSE MAGYARORSZÁGON

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR
METEOROLÓGIAI TANSZÉK

Diplomamunka



Készítette:

KOVÁCS EDINA

ELTE TTK Meteorológiai Tanszék

Témavezetők:

DR. BARCZA ZOLTÁN

ELTE TTK Meteorológiai Tanszék

DR. HASZPRA LÁSZLÓ

Országos Meteorológiai Szolgálat

DR. SZILÁGYI ISTVÁN

MTA Kémiai Kutatóközpont

Budapest, 2008.

Tartalomjegyzék

Bevezetés	3
1. Alapfogalmak	6
2. Mérési módszerek	10
2.1. A mérőállomás elhelyezkedése	10
2.2. Gázkromatográfiás mérések	11
2.3. Palackos mérések.....	15
2.4. Az adatminőség objektív vizsgálata	16
3. Kalibrációs eljárások	19
4. Stabilitásvizsgálat	24
5. Helyi források vizsgálata	30
5.1. Helyi források.....	30
5.2. Antropogén hatások vizsgálata	35
Összefoglalás	37
Köszönetnyilvánítás	38
Irodalomjegyzék	39

Bevezetés

„A természet erős bosszúálló, ki magát megcsúfolni nem engedi.” (Jókai)

Az ipari forradalom kezdete óta az emberiség egyre nagyobb mennyiségű fosszilis tüzelőanyagot éget el energiaigényének kielégítésére. Az ipar mellett rohamos fejlődésnek indult a mezőgazdaság is, hogy a nagy ütemben gyarapodó földi lakosság élelmiszerigényét kielégítse. Ennek érdekében egyre nagyobb területen folyik intenzív növénytermesztés és állattenyésztés. A fentiek miatt a légkörben jelen levő üvegházhatású gázok mennyisége ugrásszerű növekedésnek indult. A meglévő üvegházhatású gázokon kívül az emberi tevékenység által olyan anyagok is a légkörbe jutnak, melyek a természetben egyáltalán nem fordulnak elő. Közülük elsősorban a halogéntartalmú vegyületeket emelhetjük ki. Napjainkban leginkább a szén-dioxid (CO₂) koncentráció változásairól értesülünk, amelynek mennyiségét az emberi tevékenység közvetlenül befolyásolja. Ám rajta kívül léteznek egyéb üvegházhatású gázok is, melyek ugyan nagyságrendekkel kisebb mennyiségben fordulnak elő, jelentőségük azonban nem elhanyagolható. Ebbe a csoportba tartozik többek között a metán (CH₄), a dinitrogén-oxid (N₂O), a kizárólag antropogén tevékenységből származó kén-hexafluorid (SF₆) és a másodlagos üvegházhatású gázként emlegetett szén-monoxid (CO).

Az üvegházhatású nyomanyagok feldúsulása a felszín-légkör rendszer energia eloszlásának módosulásához – úgynevezett sugárzási kényszerhez – vezet. A Naptól érkező energiamennyiség térbeni eloszlása és időbeni alakulása minden időjárási és éghajlati folyamat elsődleges hajtómotorja. A felmelegedett felszín által kibocsátott infravörös hősugárzás egy részét a felhők, illetve a légkör üvegházhatású összetevői elnyelik és az elnyelt energia egy részét kisugározzák, melynek döntő hányada a felszín felé irányul. Ily módon tehát a Föld-légkör rendszer egészének szempontjából az üvegházhatású gázok nem "fűtik" bolygónkat, hanem – az alsóbb légrétegek melegedésével és a magasabb tartományok lehülésével – a hőmérséklet függőleges eloszlásának szerkezetét változtatják meg (IPCC, 2007).

A kilencvenes évek közepe óta úgy tűnik, hogy a metán koncentrációja stagnál, sőt, kis mértékben csökken, ennek oka azonban máig nem tisztázott (Bousquet et al., 2006). A szén-dioxidnál körülbelül 21-szer hatékonyabb elnyelési tulajdonsággal rendelkező metánnak mindössze egyharmada származik természetes forrásokból, míg a fennmaradó

rész emberi eredetű. Természetes körülmények között állati és növényi részek bomlásakor keletkezik. Az antropogén források közül kiemelt jelentőségű a fosszilis tüzelőanyagok és a biomasza égetése, az állattenyésztés és a rizstermelés (*Keppler et al., 2006; Bousquet, et al., 2006; Houweling et al., 2008*).

A légkörben a második legnagyobb mennyiségben előforduló nitrogénvegyület a dinitrogén-oxid. Legfontosabb természetes forrása a denitrifikáció, mely az utóbbi időben a légköri nitrogént megkötő haszonnövények termesztésével és a nitrogén tartalmú műtrágyák túlzott használatával egyre inkább erősödik. Nem elhanyagolható forrásai továbbá a műanyagipar, a salétromsav-gyártás, a fosszilis tüzelőanyagok égetése, valamint az állattenyésztés (*Chapuis-Lardy et al., 2007*).

A kén-hexafluorid olyan üvegházhatású gáz, amely a földtörténet korábbi időszakaiban nem tartozott a légkört alkotó gázok csoportjába, hanem az infrastruktúra fejlődésével vált nélkülözhetetlenné. Nagy mennyiségben használja fel az elektronikai ipar, illetve fontos résztvevője a magnézium-, alumínium- és a félvezetőeszközök gyártásának. A felszíni mérőállomások 1978-tól követik nyomon a kén-hexafluorid koncentráció gyorsütemű globális növekedését (*Maiss et al., 1996; 1998*).

A szén-monoxid másodlagos üvegházhatású gáz, mivel elsősorban oxidációs reakciói révén közvetve több nyomanyag, köztük a metán, a szén-dioxid és nem utolsósorban a troposzférikus ózon légköri mennyiségét és tartózkodási idejét is befolyásolja. A szén-monoxid metánból és illékony szerves vegyületekből (VOC) oxidációval keletkezik a légkörben. Mennyiségének legnagyobb hányada antropogén forrásokból származik. Leginkább fosszilis tüzelőanyagok égetése során, például a belsőégésű motorok által felhasznált üzemanyagok égéstermékeként jelentkezik (*Warneke et al., 2006; Duncan et al., 2007*).

Annak érdekében, hogy a fent említett gázok légköri mennyiségéről minél pontosabb információt kapjunk, sűrű és pontos adatokat szolgáltató mérőállomás hálózat telepítésére van szükség. Világszerte kezd elterjedni a magas mérőtornyokra telepített méréstechnika. Az ilyen mérőtornyok magától értetődően, a sűrűn lakott területektől messze helyezkednek el, ahol a lokális források nem befolyásolják a mérést (*Haszpra et al., 2001*).

Magyarországon, Hegyhátsálon (Vas megye) 1993 márciusában jött létre magyar – amerikai együttműködés keretében az első hazai magas mérőtornyos állomás. Itt kezdetben csupán szén-dioxid koncentráció-mérések történtek, négy magassági szinten. A kutatási tevékenység 2006 januárjában kiegészült a szén-dioxidon kívüli, három, úgynevezett

egyéb üvegházhatású gáz folyamatos mérési programjával. Mindez a CHIOTTO (Continuous High-precision Tall Tower Observations of greenhouse gases) nevű Európai Unió projekt segítségével valósult meg (*Haszpra et al., 2001; Haszpra, 2005*).

A szakdolgozat célja, hogy bemutassa a mérőállomáson alkalmazott mérési módszereket és ismertesse a segítségükkel nyert eredményeket.

A dolgozat öt fő fejezetre tagolódik. Az első fejezetben a mérésekkel kapcsolatos alapfogalmak áttekintésére kerül sor. Ezt követően részletesen bemutatom a mérőállomást, és az ott alkalmazott mérési módszereket. A harmadik fejezetben részletesen olvashatunk méréseink során használt kalibrációs módszerekről. A negyedik és ötödik fejezetekben az eredmények bemutatására kerül sor.

1. Alapfogalmak

A mérés a természet jelenségeiről való ismeretszerzés egyik alapvető módszere. A mérési adatok a mérendő mennyiség valódi értékétől többé-kevésbé eltérnek, minden mérésnek van hibája. Bár nincs tökéletes mérés, mégis nélkülözhetetlen elemei a modelleknek, legyen szó akár időjárás-előrejelzési, vagy különböző szennyezőanyagok terjedését, ülepedését szimuláló modellekről. A pontosabb mérési módszer általában költségesebb, időigényesebb, de több információt ad a vizsgált jelenségről. Mérés nélkül nincs értelme modelleket konstruálni, hiszen azok jósága, megbízhatósága nem ellenőrizhető. A mérésekkel kapcsolatban néhány definíció ismertetése elengedhetetlen.

A Nemzetközi Metrológiai Szótár szerint a mérési eredmény definíciója a következő: „Mérési eredményen a legjobb becslést értjük, a szóródáshoz a bizonytalanság minden összetevője hozzájárul” (*Nemzetközi Metrológiai Szótár, 1998.*). A mérési bizonytalanság az említett szótár szerint nem más, mint a mérési eredményhez társított paraméter, mely a mérendő mennyiségnek megalapozottan tulajdonítható értékek szóródását jellemzi (*Nemzetközi Metrológiai Szótár, 1998.*). Maga a paraméter lehet szóródás, valamint számítható a mérési sorozatok eredményeinek statisztikai eloszlásából is.

A mérésekkel kapcsolatos legfontosabb fogalmak a következők: bizonytalanság (uncertainty), pontosság (accuracy), precizitás (precision), véletlenszerű hiba (random hiba), és szisztematikus hiba (bias).

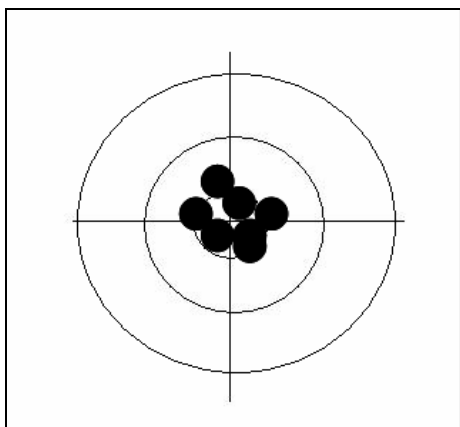
A mérési **bizonytalanság** (uncertainty) nem más, mint az eredményhez társított paraméter, amely a mérendő mennyiség szóródását jellemzi. A bizonytalanságot leíró matematikai mérőszám lehet például a szórás, vagy egy meghatározott megbízhatóságú tartomány félszélessége. A mérési bizonytalanságnak általában több összetevője van. Ezek egy része a mérési sorozatok eredményeinek statisztikai eloszlásából számíthatók ki, és a tapasztalati szórással jellemezhetők. A többi összetevőt, amelyek ugyancsak tapasztalati szórásokkal jellemezhetők, kísérlet, vagy egyéb információ alapján feltételezett valószínűség eloszlásokból számolhatók (*Nemzetközi Metrológiai Szótár, 1998.*).

A **pontosság** (másképpen helyesség; accuracy) azt jellemzi, hogy az adott mérés eredménye milyen közel esik a valódi értékhez (másképpen: mekkora a mérés torzítása, hibája). Egy módszer pontosabb, mint a másik, ha eredménye kisebb hibával terhelt. A pontosság legfontosabb jellemzője a véletlen hiba szórása (*Pungor et al., 1978.*). A

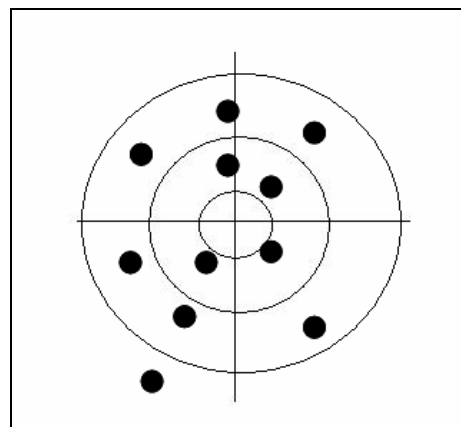
dolgozat későbbi fejezetében két különböző mérési módszer eredményeinek bemutatásán keresztül választ adunk méréseink pontosságára.

A **precizitás** (precision) a kölcsönösen független megismételt (párhuzamos) vizsgálatok eredményei közötti egyezés mértéke, melyet általában a tapasztalati szórással jellemzünk. Egy későbbi fejezetben szót ejtünk méréseink precizitásáról és segítségével választ kapunk méréseink stabilitására is.

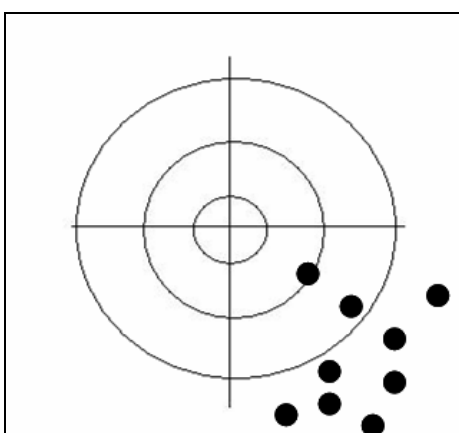
Összefoglalóan, ha a mérési hiba kicsi, akkor pontos mérésről vagy nagy pontosságú mérésről beszélünk. Amennyiben a mérési adatok szórása kicsi, akkor azt mondjuk, hogy a mérés precíz. Annak a ténynek a megvilágítására, hogy egy mérési sorozat eredményének pontossága és precizitása nem függ feltétlenül össze, a célba lövés példáját szokás hozni. Az alábbi négy ábra (1-4. ábrák) azt illusztrálja, hogyan helyezkednek el a mérési adatok (lövedékek) a valódi érték (a céltábla közepének) környezetében.



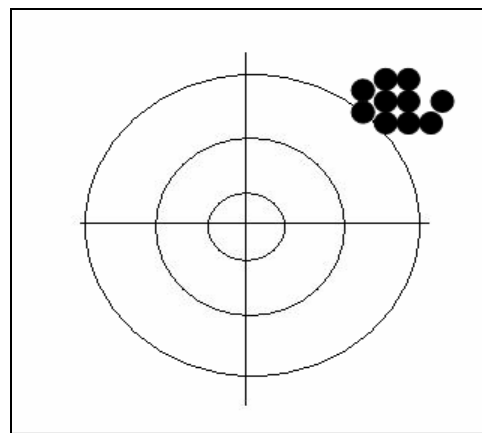
1. ábra. Pontos és precíz mérés



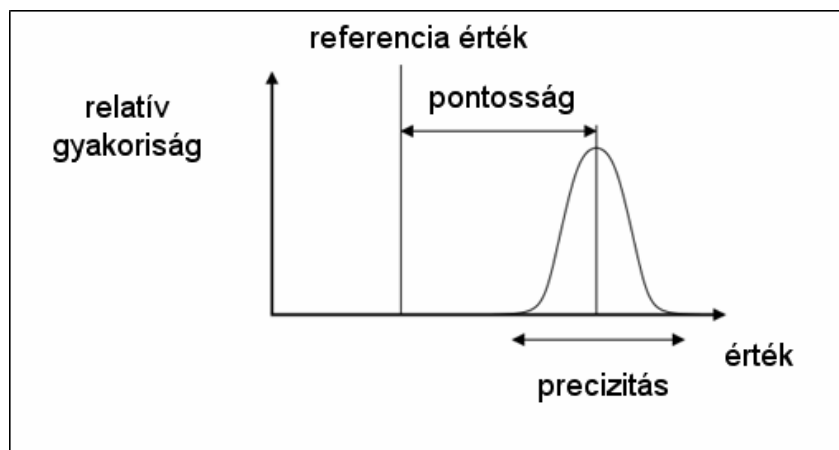
2. ábra Pontos, de kis precizitású mérés



3. ábra Pontatlan és kis precizitású mérés



4. ábra Pontatlan, de nagy precizitású mérés



5. ábra A pontosság és a precizitás egymáshoz való viszonya (Forrás: Wikipédia)

A 5. ábra segítségével megállapítható, hogy a pontosság valamely referencia érték és a várható érték közti különbséget jelenti (jobb oldali vízszintes vonal). A precizitás viszont a várható érték körüli ingadozás mértékét fejezi ki.

Attól függően, hogy milyen méréseket hasonlítunk össze a precizitás megállapításakor, ismételhetőségről (repeatability), vagy reprodukálhatóságról (reproducibility) beszélünk.

Az *ismételhetőség* (repeatability) az ismételhető körülmények között elvégzett kísérletekre, mérésekre vonatkozik, vagyis mértéke kifejezhető, pl. azonos módszerrel, azonos anyagon, azonos műszerrel, azonos kezelő által azonos mérőhelyen különböző időpontban végzett meghatározások eredményei közötti szórással.

A *reprodukálhatóság* (reproducibility) viszont ugyancsak megismételhető körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik, vagyis pl. azonos módszerrel, *de* különböző anyagon, különböző műszerrel végzett meghatározások közötti szórással fejezhető ki.

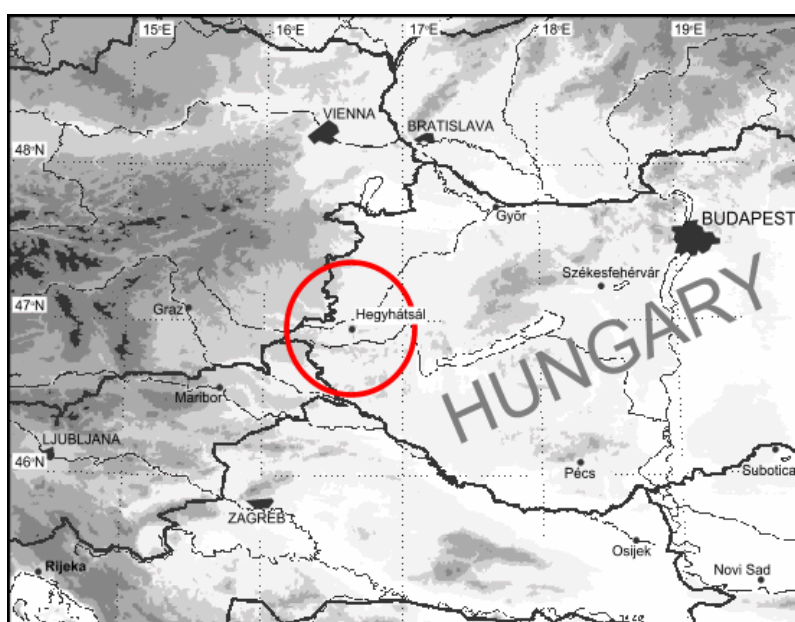
A **véletlen hibák** (random hiba), a mérési eredmények szóródásában jelentkeznek, – ez kapcsolódási pont a bizonytalanság fogalmához – vagyis abban, hogy az ismételt mérések más-más eredményre vezetnek. A véletlenszerű (tágabb értelemben: véletlen) hiba a mért érték és a várható érték eltérése. Ha az ilyen hiba várható értéke zérus, és szórása értelmezhető, akkor szűkebb értelemben véletlen (random) hibáról beszélünk. A véletlenszerű hibákat sztochasztikus folyamatok eredményének tekintjük, és matematikai-statisztikai eszközökkel írjuk le. A véletlen hiba nagyságát a szórással jellemezzük. Kiküszöbölni nem lehet, de hatása csökkenthető a mérések számának növelésével (2. ábra).

Rendszeres, **szisztematikus hibáról** (bias) akkor beszélünk, ha a mért érték és a valódi érték között adott minta és adott körülmények esetén meghatározott eltérés, torzítás lép föl (szoros kapcsolat a pontosság fogalmával). Példaként tekintsük a 4. ábrát. A szisztematikus hibát determinisztikus folyamatok eredményének tekintjük, és függvényekkel írjuk le. Forrása lehet maga a készülék hibája. Az eszközök és a műszerek rendszeres kalibrálásával és karbantartásával ez a fajta hiba minimalizálható. Hibaforrás lehet továbbá magának a módszernek a hibája. Például a kémiai reakció nem tökéletes, ez jelentheti a lassú, vagy a nem teljes reakciót. A minősített standardok, illetve két vagy több független módszer hatékony használatával kiküszöbölhető (Galbács *et al.*, 2003).

2. Mérési módszerek

2.1. A mérőállomás elhelyezkedése

Az üvegházhatású gázok megfigyelésére, magyar és amerikai együttműködés keretében 1993-tól működik hazánkban egy komplex magas tornyos mérőállomás a Körmend melletti Hegyhátsál (N 46°57', E 16°39') község közelében, 248 m tengerszint feletti magasságban (6. ábra).



6. ábra Hegyhátsál elhelyezkedése Magyarországon (bal oldal) és a légköri mérésekre használható adótorony (jobb oldal)

A régióban nincs számottevő ipar, elsősorban a mezőgazdasági tevékenység dominál. A környező földek 60%-a szántó, 30%-a erdő, a maradék 10% szőlő vagy legelő. Az erősen iparosodott régióban a közvetlen szennyezéstől mentes mérőállomás megfelelően alkalmazható a regionális háttér-légszennyezettség mérésére (Haszpra et al., 2001).

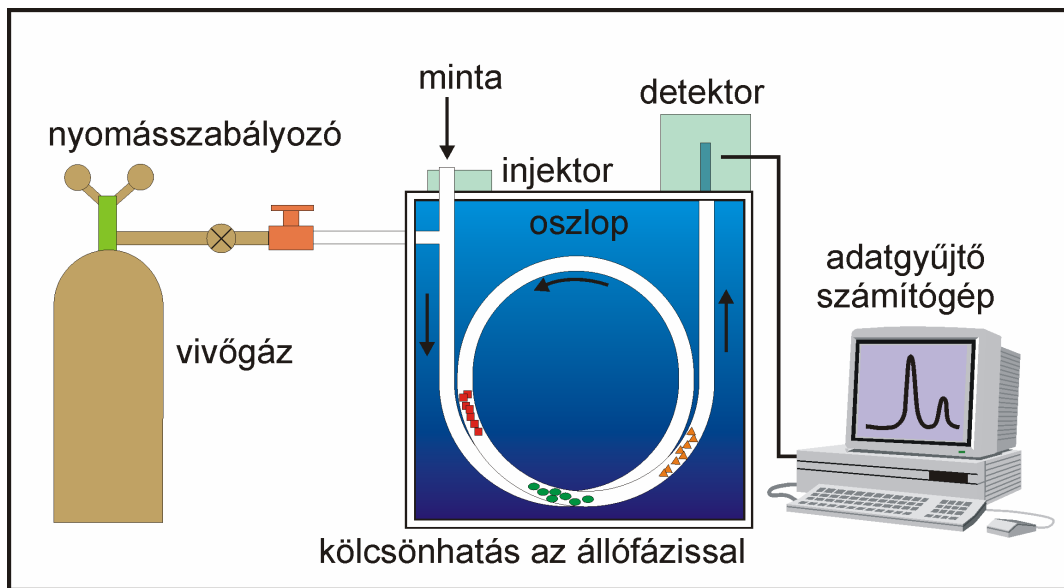
2.2. Gázkromatográfiás mérések

Hegyhátsálon 2006 januárja óta rendelkezünk közvetlen (*in situ*) mérési adatokkal melyeket az ott működő Agilent 6890N típusú automatikus gázkromatográf szolgáltat. A 10 percenkénti mintavétel 96 m magasról történik. Vizsgáljuk a metán (CH₄), a dinitrogén-oxid (N₂O), szén-monoxid (CO) és a kén-hexafluorid (SF₆) folyamatos koncentráció-változásait.

A kromatográfia nem más, mint a többfokozatú, nagy hatékonyságú, dinamikus elválasztási módszerek gyűjtőneve. Működésük alapja, hogy az elválasztandó komponensek egy állófázis és a meghatározott irányban áramló mozgófázis között megoszlanak. A kromatográfiás módszereknek igen sokféle változata alakult ki, melyek több szempont szerint csoportosíthatók. Az egyik csoportosítás értelmében a mozgófázis halmazállapotát tekintjük meghatározónak: eszerint folyadékkromatográfiát (liquid chromatography, LC) és gázkromatográfiát (gas chromatography, GC) különböztetünk meg.

A gázkromatográfiás mérés feladata, hogy a levegőminta komponenseit egymástól elválassza. Működésének általános sémája a 7. ábrán látható. A módszer kiindulópontja, hogy a mozgófázisba kevert mintaelegyet szoros kapcsolatba hozzuk egy, a vele nem elegyedő fázissal, melyet állófázisnak hívunk (ez egy cső – kolonna, vagyis oszlop – belsejében rögzített szemcsés szilárd anyag, vagy szilárd hordozó felületén elosztatott folyadék). A mozgófázist (eluens) állandó mozgásban tartva a mintaelegy komponensei az állófázissal való kölcsönhatásuk különböző mértéke miatt egy adott idő után elkülönülnek egymástól.

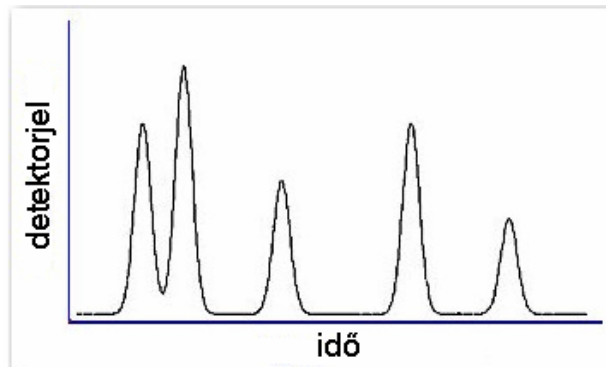
A kromatográfiás módszerek nagy előnye, hogy a mérési körülmények alkalmas megválasztásával az elválasztandó komponensek igen széles körére alkalmazhatók. Megfelelően érzékeny detektor felhasználásával akár nyomnyi mennyiségű vegyület jelenléte is kimutatható (Kovács, 2006; 2008).



7. ábra A gázkromatográfok felépítésének általános sémája (Kreuz, 2000). Az oszlopban lévő színes szimbólumok az egymástól elváló gázkomponenseket szimbolizálják.

Amennyiben a kolonna után egy detektort helyezünk el, – ami a mintakomponenseket képes megkülönböztetni az eluáló gáztól – akkor a detektorjel idő függvényében való ábrázolásakor a minta komponenseit reprezentáló csúcscsoportot fogunk észlelni, melyet kromatogramnak nevezünk (8. ábra).

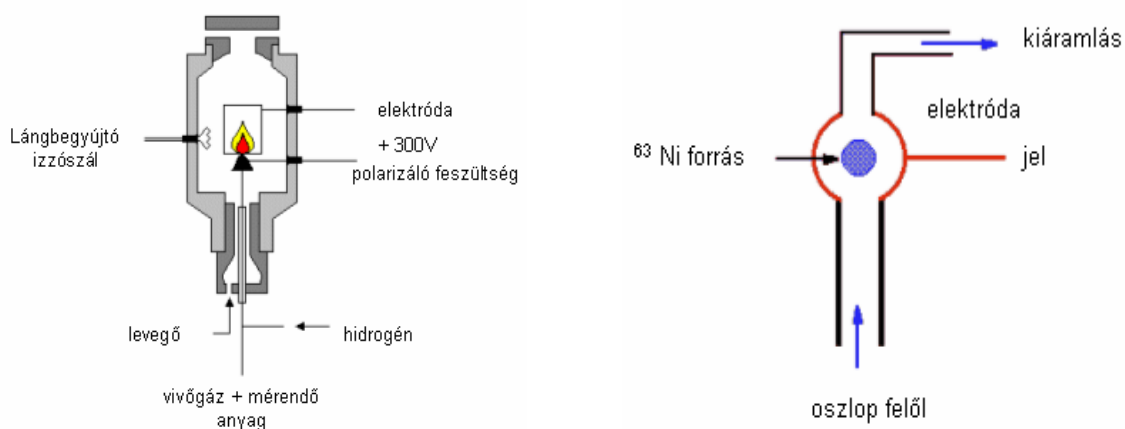
A kromatogramról leolvasható egyik legfontosabb adat, az egyes kromatográfias csúcsokhoz tartozó retenciós idő (= visszatartási idő), ami a minta mozgófázisba juttatásától a komponens detektor által mért maximális koncentrációjának (a megfelelő jelcsúcs maximális értékének) megjelenéséig eltelt idő. A retenciós idő minden komponensre más és más, így a komponens anyagi minőségével függ össze. A 8. ábrán egy tetszőleges analízis során kapott kromatogram látható, melynek vízszintes tengelyén a retenciós időt, míg a függőlegesen a jel erősségét tüntettük fel.



8. ábra Az analízis során készült kromatogram

A kromatográfias mennyiségi analízis alapja a csúcsok területének (keskeny és hegyes csúcsok esetén a csúcsmagasság) arányossága a koncentrációval. Ismert koncentrációjú mintasorozat mérésével kalibrálva, vagyis kalibrációs görbe felvétele után, az ismeretlen koncentráció a görbéről meghatározható.

A lángionizációs detektor (FID, 9. ábra, bal oldal) a gázkromatográfok standard, nagyon érzékeny és sokoldalúan alkalmazható detektora. A detektor fő része nem más, mint egy hidrogén/levegő eleggyel táplált mikroégő, amely fölé elektród párt helyeznek el. A két elektród közé olyan feszültséget kapcsolnak, amelyen még nem keletkezik szikrakisülés, az igen nehezen ionizálható vivőgázban. Az oszlopot elhagyó összetevők a lángba jutva többlépéses reakcióban, oxigén közreműködésével ionizálódnak. Az elektródok között, a bejutó ionok hatására áram folyik, ami erősítés után mérhető. A detektortípus nagy előnye, hogy a válaszjel jó közelítéssel egyenesen arányos a molekula szénatom számával, azaz nem igényli minden komponensre egyedi kalibráció felvételét. A legkisebb kimutatható anyagmennyiség 10^{-10} – 10^{-11} g/s (Burger, 1999).



9. ábra A lángionizációs-, (FID, bal oldal) és az elektronbefogásos detektor (ECD, jobb oldal) sematikus rajza (Lázár, 2007)

A lángionizációs detektor segítségével a metán és a szén-monoxid koncentrációja mérhető. Mivel a szén-monoxidra a lángionizációs detektor nem kellően érzékeny, ezért azt a detektorba jutás előtt metánná redukáljuk 375°C hőmérsékletű nikkal katalizátor és hidrogén közreműködésével.

A specifikus detektorok csoportját képviseli az elektronbefogásos detektor (ECD, 9. ábra jobb oldal). A detektor egy ^{63}Ni radioaktív izotóppal bevont cellát tartalmaz. Ebből elektronok szabadulnak fel, melyek ütköznek a vivőgáz molekuláival, minek következtében szabad elektronok keletkeznek. A szabad elektronok az elektródokra adott feszültség hatására áramot hoznak létre (referencia áram). Amikor a minta (elektronegatív = elektront befogó) komponensei belépnek a detektorba, az elektronok negatív ionokat képeznek velük. Az így keletkező ionok nem jutnak el az elektródokra, a detektor alapárama lecsökken. Ezt az áramot mérik és hasonlítják össze a referencia árammal. A korszerű elektronbefogási detektorok már nem egyenfeszültséget alkalmaznak az ionizáció révén keletkező elektronok begyűjtésére, hanem az állandó detektoráramot a polarizációs feszültség frekvenciájának automatikus változtatásával érik el. Amikor az elektronbefogó tulajdonságú komponens áthalad a cellán a rezgésszám megnő, ezt az elektronika érzékeli és regisztrálja. A minta egyes összetevőinek koncentráció-meghatározása úgy történik, hogy a detektoron kapott jelet összehasonlítják az ismert komponensű referenciagázokkal (Lázár, 2007).

Az eluenst, amelyet vivőgáznak nevezünk, rendszerint egy nagynyomású gázpalackból vesszük. Megválasztása leginkább a detektor függvénye: lángionizációs detektorhoz például nitrogén vagy argon használható, az elektronbefogásos detektor estén

a vivőgáz az úgynevezett P5, amely 95% argongáz és 5% metán elegye (*Gázkromatográfia elektronikus jegyzet, 2006*).

2.3. Palackos mérések

1967-ben alakult meg az Amerikai Egyesült Államok Nemzeti Óceán- és Légkörkutató Hivatal (National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA) szénkörforgalomban résztvevő üvegházhatású gázokkal foglalkozó munkacsoportja (Earth System Research Laboratory – ESRL).

Kezdetben mintegy kéttucatnyi, az akkori mérési koncepciónak megfelelően a potenciális forrásoktól és nyelőktől távol elhelyezett mérőállomáson hetente egy alkalommal vett üvegpalackos levegőminták elemzése a Colorado-beli központi laboratóriumban történt és történik napjainkban is (*Haszpra, 1993; 2005*).

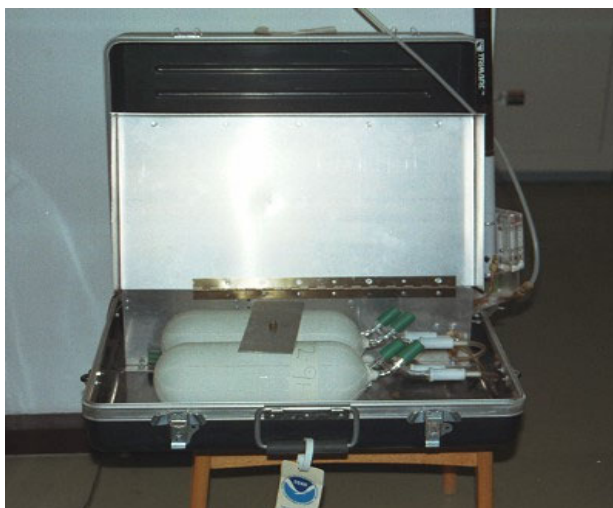
A levegőmintákból eleinte csak a szén-dioxid mennyiségét határozták meg, majd a 1980-as évek elejétől a vizsgált komponensek számát megnövelték (*Mészáros, 2006*). Megkezdődött többek között a metán, a dinitrogén-oxid, a szén-monoxid és a kén-hexafluorid vizsgálata is.

A mintavevő állomások száma az utóbbi másfél évtizedben számottevő növekedésnek indult. Az alapállomások (Point Barrow, Alaszka (BRW), Amerikai Szamoa (SMO), Mauna Loa, Hawaii (MLO) és Déli Sark (SPO)), folyamatosan kiegészültek egyéb szárazföldi mintavevő állomásokkal (ide tartoznak a repülőgépes méréseket és magas mérőtornyos méréseket végző állomások is), valamint a kereskedelmi hajók méréseivel. A hálózatot jelenleg 56 állomás alkotja.

A levegőminták alkotórészeinek analízise gázkromatográfok segítségével történik, kivéve szén-dioxid esetén, melynek mérésére infravörös spektroszkópiás eljárást alkalmaznak. Megállapítják a minták szén-dioxid (CO₂), metán (CH₄), szén-monoxid (CO), dinitrogén-oxid (N₂O) és kén-hexafluorid (SF₆) tartalmát, valamint a szén-dioxid stabilizotóp összetételét. A magyar mintákból ugyan nem, de sok más helyről vett levegőmintából meghatározzák a metán szén-stabilizotóp összetételét, valamint a hidrogén koncentrációját is regisztrálják. Az izotóp-mérésekhez gázkromatográfal összekapcsolt tömegspektrométert használnak (*Haszpra, 2005*).

A palackos mintavétel során nyert adatokból kimutatható az üvegházgázok évszakos változása, segítségével fel tudjuk mérni a koncentráció területi eloszlását is.

Magyarországon a hegyhátsáli mérőállomásról palackos mérési adatsor 1993 márciusa óta áll rendelkezésünkre. A mintavétel ugyanúgy, mint a gázkromatográfiás mérések esetén, 96 m magasról történik, reggel 8 és délután 4 óra között. A levegőminta az állomás épületében elhelyezett mintavevő rendszeren keresztül 2 darab sorba kötött 2,5 literes, teflon O-gyűrűs szelepekkel ellátott üvegpalackba kerül. A palackokban a mintavétel során létrehozott túlnyomás (1,3 bar) alatt a levegőminták összetétele akár négy hónapig is stabil marad. A stabilitás azért lényeges, mert a mintavétel után a palackokat el kell juttatni a központi laboratóriumba, így eltelik egy kis idő, mire a minták analízisére sor kerül (Mészáros, 2006), valamint a túlnyomás jelenléte nagyobb mennyiségű minta vételére ad lehetőséget. A palackos mintavevő berendezés a 10. ábrán látható.



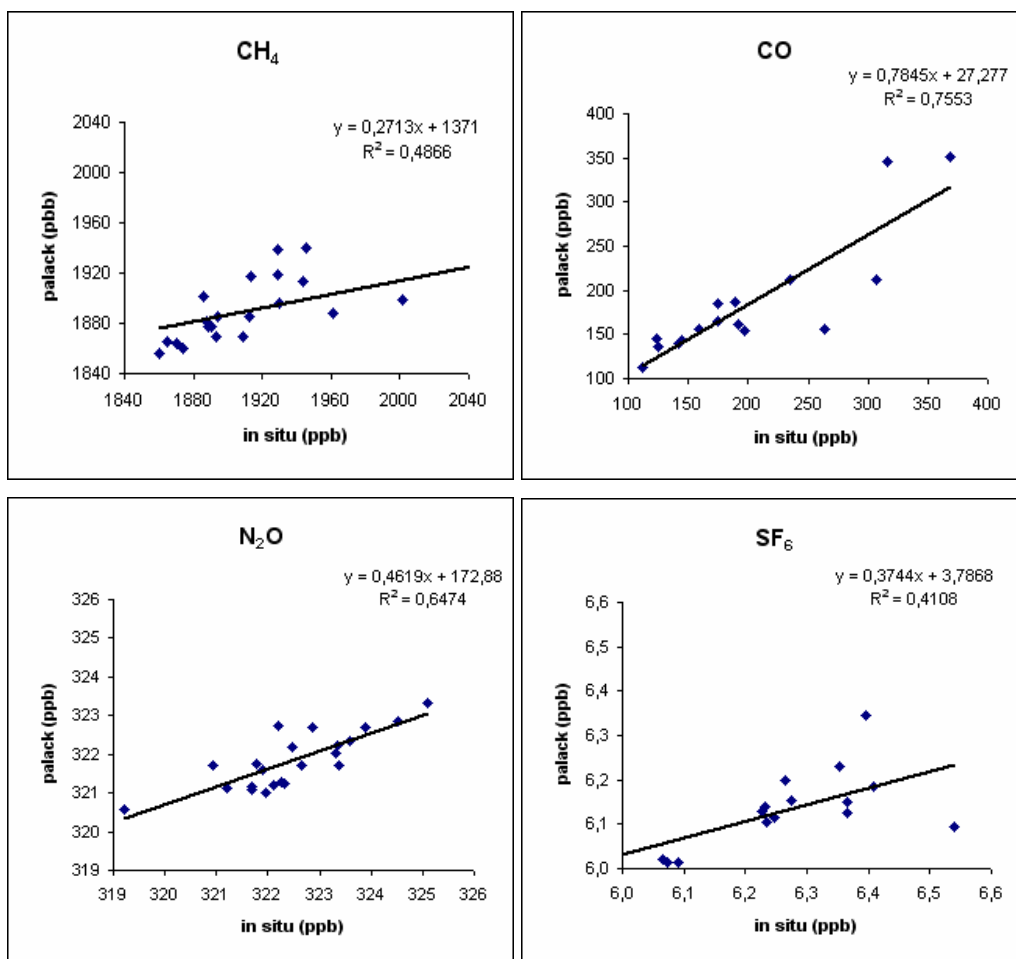
10. ábra A NOAA palackos mintavevő berendezés (MAKS)

2.4. Az adatminőség objektív vizsgálata

Az adatminőség objektív vizsgálata során méréseink pontosságára (accuracy) kerestük a választ. Ennek érdekében elkészítettük a korábbi fejezetben ismertetett palackos és gázkromatográfiás mérések eredményeinek összehasonlító elemzését.

Az összehasonlítás elsősorban az adatminőség szempontjából lehet kulcsfontosságú. Mindkét esetben a mintavétel 96 m magasságból történik, valamint a minták analízise egyaránt gázkromatográfiás módszerrel történik. Az egyes gázokra vonatkozó vizsgálatokat a következőképpen végeztük el: mivel a palackos mérések nagyon rövid (pillanatszerű) időpontra vonatkoznak, illetve két palack töltődik egyszerre, ebből

adódóan két adat állt rendelkezésre. E két adatból átlagos értéket számítottunk és a kapott eredményt használtuk fel a későbbiek folyamán. A következő lépésben megkerestük az adott palackos mintavétel időpontjához legközelebb eső gázkromatográffal (röviden GC) mért 10 perces értéket (ha volt a palackos mintavétel időpontjában GC-s mérés), majd az előálló adathalmazt ábráztuk, melyek eredménye a 11. ábrán látható.



11. ábra A palackos és a gázkromatográfiás mérési adatsor összehasonlítása 2006. évi adatsorra vonatkozóan

Az összehasonlítás alapján elmondható, hogy a gázkromatográfiás és a palackos mérési adatok között a korrelációs együttható négyzet értékek magasak, annak ellenére, hogy a GC adatok órás átlagok, míg a palackos mérések egy adott időpillanatban vett levegőminta koncentrációját jellemzik (a mintavétel időpontját). A két adatsor közötti eltérés lehetséges oka az, hogy a GC alapú mérések pontossága még nem megfelelő az elvárt értékekhez képest, mivel mérési zaj rakódik adatainkra.

Fontos továbbá megemlíteni, hogy csupán a 2006-os adatokra vonatkozóan végeztük el az összehasonlítást, mivel a NOAA – rajtunk kívülálló okok miatt – már nem biztosít számunkra szabad hozzáférést a palackos mérési adatokhoz.

3. Kalibrációs eljárások

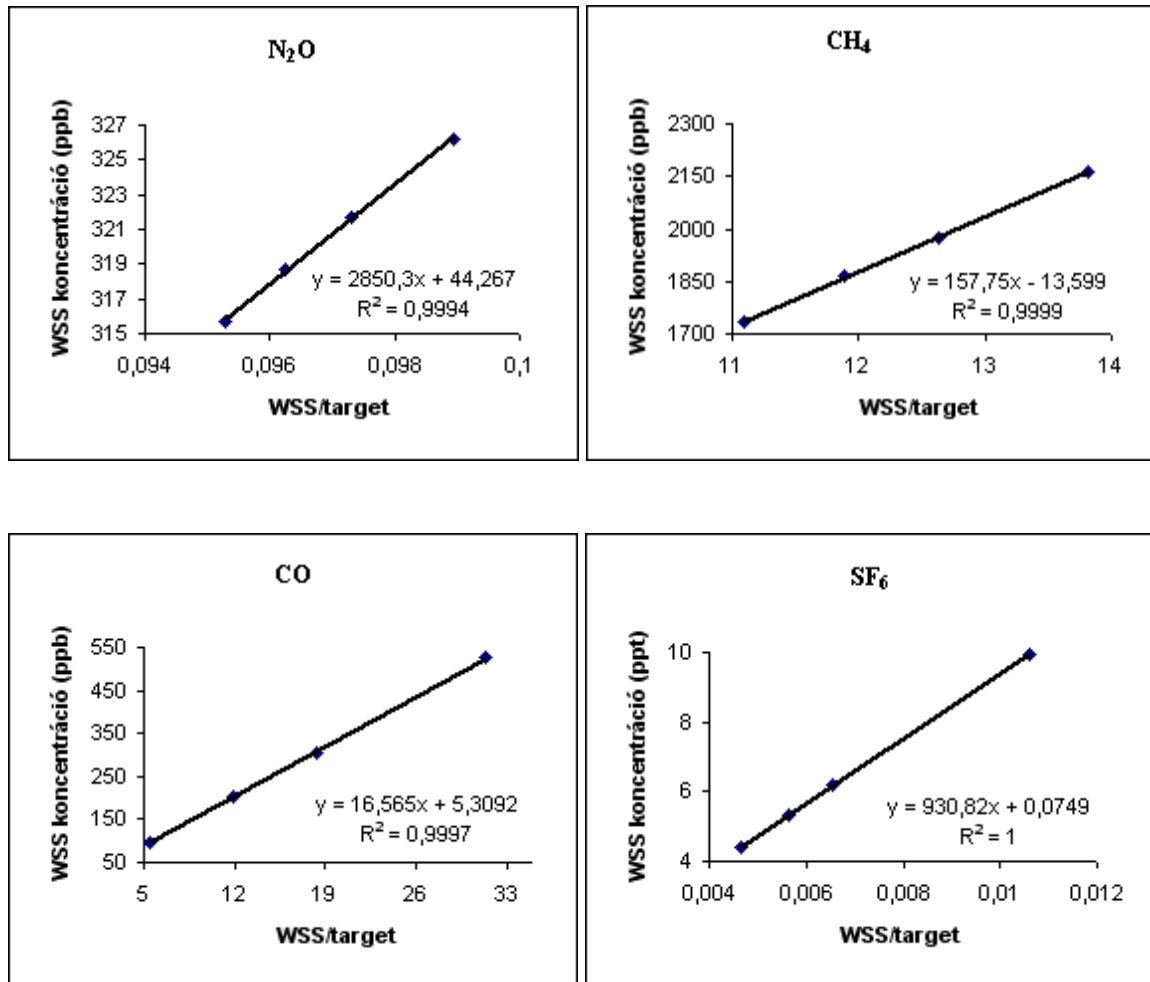
A kalibráció folyamata során a műszer válaszjele és a mérendő gázok koncentrációja közötti összefüggéseket állapítjuk meg. A kísérletileg meghatározott kapcsolatot a *kalibrációs görbe* (másképpen: mérőgörbe, analitikai görbe) írja le, amely a műszer válaszjelét, vagy egy abból közvetlenül származtatott mennyiséget ábrázolja a mérendő komponens koncentrációja vagy anyagmennyisége függvényében. A kalibrációs görbe segítségével megállapítható a mérendő komponens anyagmennyisége a mintában, ha annak válaszjelét ismerjük. A görbe meghatározását ismert koncentrációjú mintasorozattal végezzük. Alakja az alkalmazott műszertől, illetve mérési módszertől függően lehet más és más, azonban mindig szigorúan monoton növekvő.

A hegyhátsági gázkromatográfias mérési adatsort hosszú szekvenciák (13. ábra) összessége alkotja. Egy mérési sorozat 12 órás időszakot foglal magába. Minden szekvencia kezdetén 4 pontos kalibráció történik, melyet a levegőminták mérése követ, felváltva egy ún. target gáz mérésével egészen a szekvencia végéig. Maga a 4 pontos kalibráció a négy WSS gáz és a target felváltva történő mérését jelenti (13. ábra).

A WSS (Working Secondary Standard) gázok olyan sűrített levegős minták, melyek ismert koncentrációban tartalmazzák a vizsgálandó gázokat. Koncentrációértékeiket a Max Plack Biogeokémiai Intézetben (Jéna, Németország) határozták meg igen pontos mérésekkel. Léteznek úgynevezett elsődleges (primary) standard gázok is, melyek az egyes mérőhelyek által meghatározott koncentrációk összhangját hivatottak biztosítani. Számunkra mégis azért fontosak, mivel az elsődleges standardok segítségével határozzák meg a másodlagos standardok koncentráció értékeit.

A target (a továbbiakban segédgáz) lényegében egy közbülső, ismeretlen összetételű levegőelegy (közönséges sűrített levegő), amelyben a mérendő anyagok koncentrációját a WSS (Working Secondary Standard) standardok (1. táblázat) segítségével határozzuk meg előzetesen. Az így megállapított koncentrációk alapján számítjuk ki később a mérőrendszer precizitását (precision). A gyakori újrakalibrálás és a majdnem azonos időben mért segédgáz és levegő minták anyag koncentrációinak összehasonlítása (pontosabban az arányuk kiszámítása) kiküszöböli a készülék- és környezeti hatások változása által okozott hibákat. Ilyen értelemben nem a levegőminták csúcsterületét vetjük össze az ismert koncentrációjú WSS gázokhoz tartozó csúcsterületekkel, hanem a segédgázhoz tartozó csúcsokkal normált csúcsterület-arányok

alapján végezzük a számításokat. Az ismert koncentrációjú WSS gázok, valamint a segédgázzal normált csúcsterület-arányok közötti lineáris kapcsolatot a 12. ábrán mutatjuk be.



12. ábra Kalibrációs egyenesek az egyes gázokra vonatkozóan



13. ábra A hegyhátsági mérési szekvencia bemutatása.

Alkalmazott rövidítések; x_i ($i=1,4$): a WSS csúcsok területe, t illetve t_i ($i=1,4$): a target (segédgáz) gáz csúcsainak területe, a : a levegőben lévő gázokhoz tartozó csúcsterület.

tank	CH ₄ [ppb]	N ₂ O [ppb]	CO [ppb]	SF ₆ [ppt]
WSS4	2164,59	326,24	525,45	9,94
WSS3	1976,34	321,71	304,62	6,17
WSS2	1864,81	318,72	204,44	5,35
WSS1	1735,33	315,75	98,20	4,40

1. Táblázat A WSS gázok koncentrációi az egyes gázok esetén (Max Planck Institute által közölt értékek)

Méréseink kezdetén a kalibráció úgy történt, hogy az ismert koncentrációjú WSS gázok koncentrációját, illetve a WSS gázok és a segédgáz területek arányát határoztuk meg, és a kapott értékekre lineáris illesztést alkalmaztunk, melynek meredeksége s , ordináta tengelymetszete i (lásd még 12. ábra):

$$y = i + s \frac{x_i}{t_i} \quad (1)$$

ahol y jelöli a WSS gáz ismert koncentrációját (lásd 1. táblázat), x_i a WSS gázokhoz tartozó csúcsterület, t_i pedig a segédgáz csúcsterülete. Az első 8 mérést követően a levegő minta/segédgáz aránypárokat vesszük, és meghatároztuk a kalibrált keverési arányt a következő formulával:

$$c = i + s \frac{a}{t} \quad (2)$$

ahol c a levegőmintában lévő gáz koncentrációja (vagyis a keresett koncentráció), i és s az (1) egyenletben illesztett egyenes y metszéspontja, illetve meredeksége, a a levegőminta csúcsterülete, t pedig a segédgáz csúcsterülete.

A másik kalibrációs módszer akkor szükséges, ha meg szeretnénk határozni a segédgáz koncentrációját. Ebben az esetben más módszerrel számítjuk a segédgáz csúcsának területét. Ekkor a paraméterek közötti kapcsolatot a következőképpen teremtjük meg: a négyponos kalibráció első lépéseként a WSS gázok koncentrációját és az egyes vizsgált gázok csúcsterületét hozzuk közvetlenül összefüggésbe. A fent említett jelölésrendszert felhasználva:

$$y = i + sx_i \quad (3.)$$

ahol, y a WSS gáz koncentrációja, x_i pedig a WSS gázokhoz tartozó csúcsterületeket jelöli. Ezzel a módszerrel a segédgáz koncentrációja:

$$z = i + sa \quad (4.)$$

ahol, a a levegőminta vagy segédgáz csúcsterülete, z pedig a koncentrációja.

Utóbbi módszerrel meghatároztuk a segédgáz koncentrációját. A becsült koncentrációkat a 2-4. táblázatok mutatják be. Két alkalommal történt segédgáz csere (2007. május 15. és 2008. február 6.).

target gáz	koncentráció (ppb)
tCH ₄	1926,25
tN ₂ O	331,98
tCO	193,98
tSF ₆	0,025

2. Táblázat A becsült target koncentráció értékek 2006. január26. – 2007. május 14.

target gáz	koncentráció (ppb)
tCH ₄	2224,52
tN ₂ O	84, 50
tCO	649, 84
tSF ₆	0, 0093

3. Táblázat A becsült segédgáz koncentráció értékek 2007. május 15. – 2008. február 6.

target gáz	koncentráció (ppb)
tCH ₄	2522,5
tN ₂ O	345,91
tSF ₆	0,00819

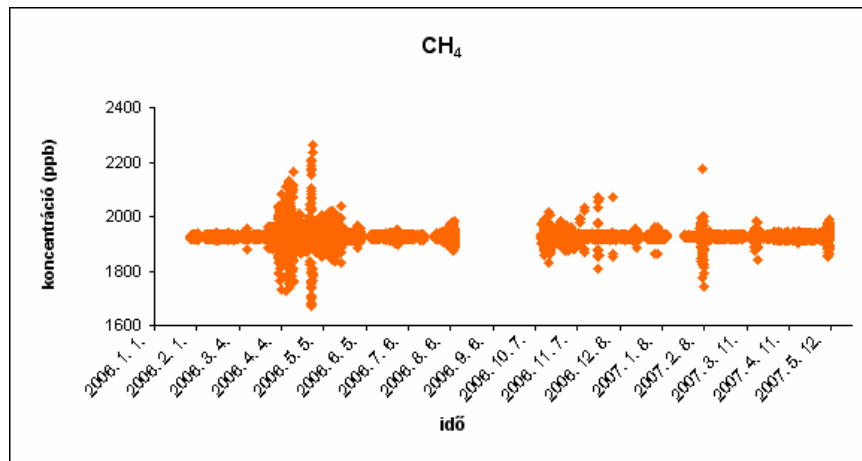
4. Táblázat *A becsült segédgáz koncentráció értékek 2008. február 6-tól – 2008. április 10-ig*

A segédgázokkal kapcsolatban fontos megemlíteni, hogy egymást követő csúcsterületeik aránya értelemszerűen optimális esetben 1, de a műszerzaj miatt ezt az értéket pontosan nem éri el, hanem 1 körül ingadozik. Az ingadozás mértéke szorosán függ a mérésre rakódó zajtól, amely a mérés precizitását rontja. A teljes időszorra vonatkozóan meghatároztuk az egyes segédgáz arányokat és vettük a becsült értékekkel (2-4. táblázatok) való szorzatát. A kromatográfias mérés precizitásának meghatározása érdekében a segédgáz keverési arányának szórását határozzuk meg hosszabb időszak átlagára vonatkozóan.

4. Stabilitásvizsgálat

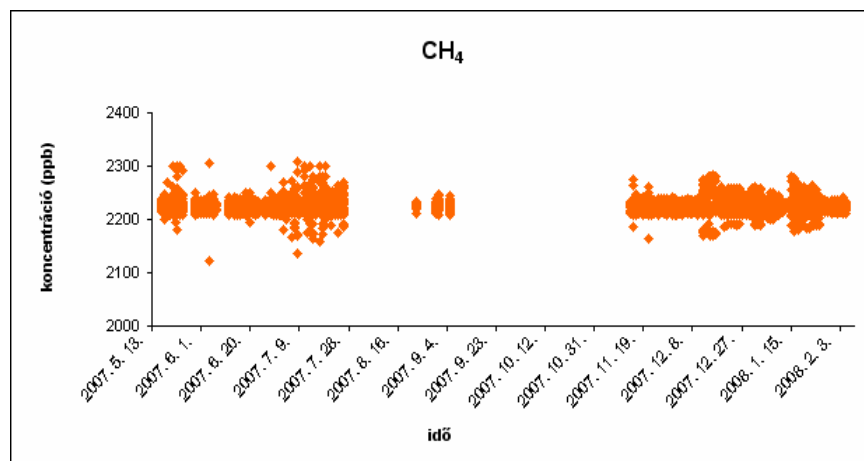
A kalibrációval foglalkozó fejezetben említettük, hogy meghatároztuk a segédgáz csúcsterület-arányokat a vizsgált időszakra vonatkozóan, valamint vettük ezek szorzatát a becsült segédgáz koncentrációkkal. A négy gázból csupán háromra (metán, dinitrogén-oxid és kén-hexafluorid) vonatkozóan ábrázoltuk a szorzatértékeket a 2006. január 1.–2008. április 10. közötti időintervallumra. A kapott eredmény információt szolgáltat eddigi méréseink precizitásáról, melyről már az alapfogalmak című fejezetben szó esett. Az összehasonlításban nem szerepel a szén-monoxid, mivel méréseink 2007-ben meglehetősen hiányosak voltak. Külön kiemeljük, a 2007. május 15-i és 2008. február 6-i időpontokat, mikortól is, az eddigiektől meglehetősen eltérő segédgázt használtunk (lásd bővebben 2-4. táblázatok). A segédgáz okozta különbségek jól láthatók az elkészített ábrákon is. Fontos megemlíteni még, hogy a metán és a dinitrogén-oxid esetében három-három ábrát készítettünk, míg a kén-hexafluorid esetén két ábrát mutatunk be. Az első a méréseink kezdetétől, 2007. május 15-ig, a második ábra pedig 2007. május 15.-től 2008. február 6-ig, a harmadik, 2008. február 6.-tól egészen napjainkig, pontosabban 2008. április 10-ig mért adatokból számítottuk. Magától értetődik, ahol a pontthalmazban szakadás lép fel, ott valamilyen ok folytán nem áll rendelkezésre mérési adat.

A precizitást (precision) olyan időszakok adatai alapján határoztuk meg, amikor a mérés stabil volt. Azonban voltak olyan zajos időszakok is, mikor a mérések nem voltak alkalmasak arra, hogy értékeljük őket.

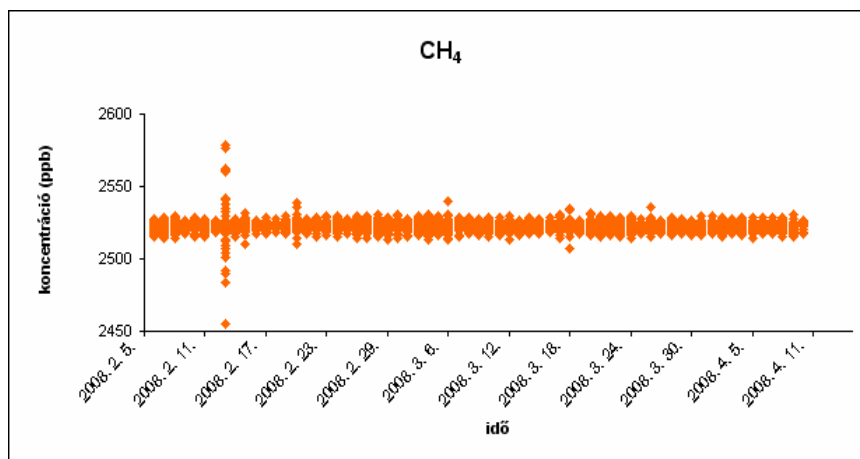


14. ábra A segédgáz mért koncentrációjának változása a metán esetén 2006. január 1-től 2007. május 15-ig

A metán esetében (14. 15. és 16. ábrák) a 2006. január 27-i mérésindulást követően stabil időszak jelentkezik, majd az áprilisi hónapban jelentkezett egy hosszabb zajosabb szakasz. Hasonlóan több hétig elhúzódó zajos periódus már nem volt jelen 2006-ban, csupán az év utolsó két hónapjában találunk néhány kiugró értéket, de ezek mennyisége nem számottevő. Az előbbi állítás a 2007. év május elejéig megállja a helyét.

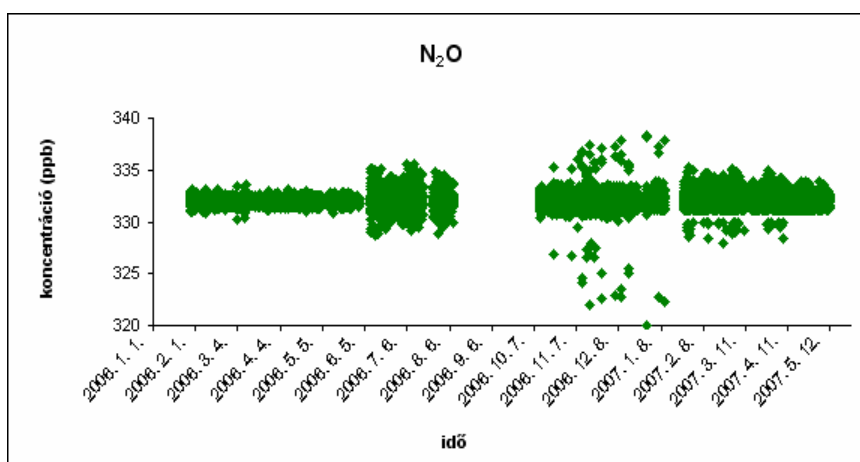


15. ábra A segédgáz mért koncentrációjának változása a metán esetén 2007. május 15-től 2008. február 6-ig



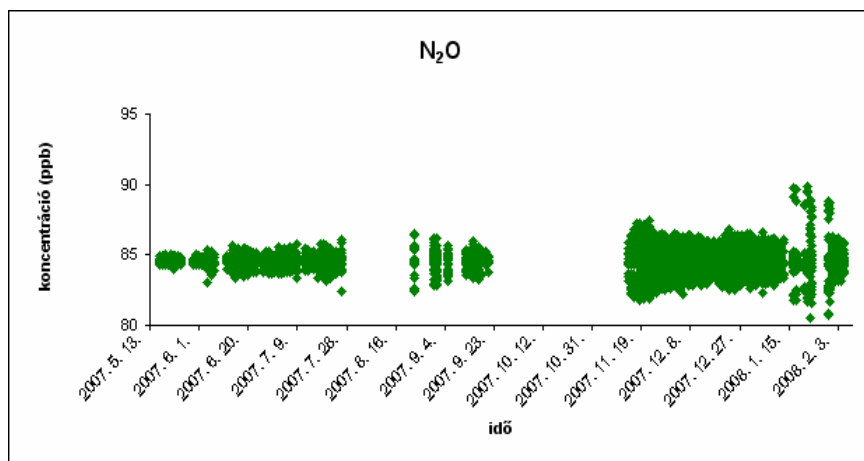
16. ábra A segédgáz mért koncentrációjának változása a metán esetén 2008. február 6. és 2008. április 10. között

Az első segédgáz cserét követően (15. ábra) sem állt be drámai változás, minimális zaj kisebb-nagyobb mértékben állandóan jellemezte méréseinket. 2008. februárjától (16. ábra) kezdve látványosan csökkent a zaj mértéke, csupán az időszak elején látunk egy kiugróan zajos mérési napot, majd a vizsgált időszak végéig stabil, kiegyenlített a mérés.

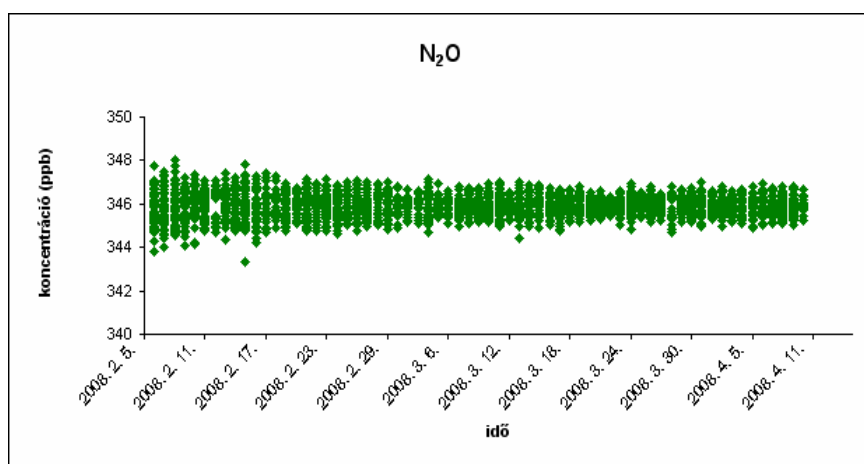


17. ábra A segédgáz mért koncentrációjának változása a dinitrogén-oxid esetén 2006. január 1-től 2007. május 15-ig

A dinitrogén-oxiddal kapcsolatban azonban, egész más tapasztalataink voltak. A mérések kezdetét követően egy viszonylag stabil időszak jelentkezik, majd a megfigyelt időintervallum további részét egyértelműen a zaj jellemzi (17. ábra). A helyzet sajnos nem javul a segédgáz cseréjét követően sem (18. ábra).

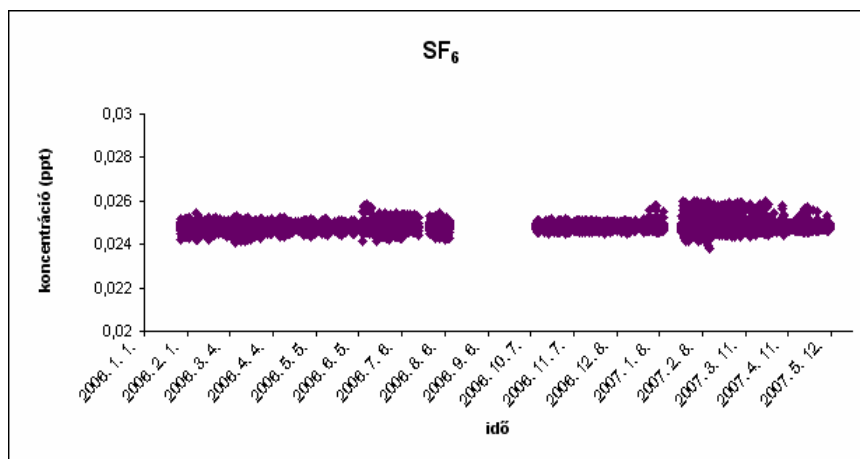


18. ábra A segédgáz mért koncentrációjának változása a dinitrogén-oxid esetén, 2007. május 15-től 2008. február 6-ig



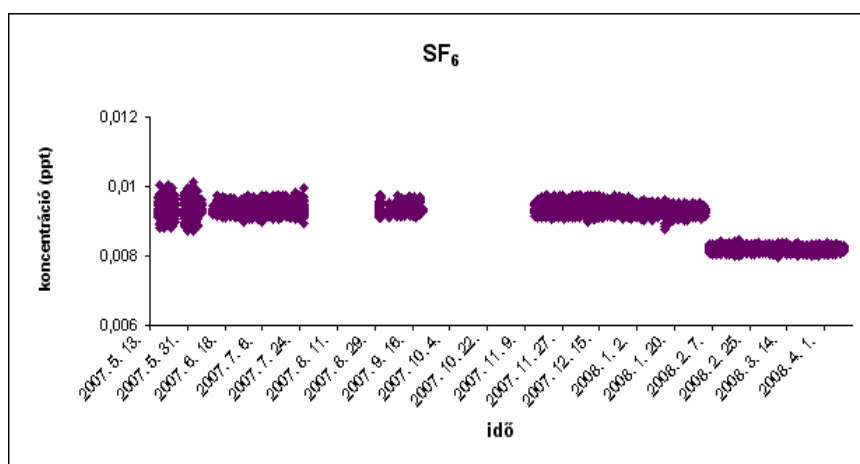
19. ábra A segédgáz mért koncentrációjának változása a dinitrogén-oxid esetén 2008. február 6-tól 2008. április 10-ig

A második segédgáz cserét követően február elején még meglehetősen zajos a mérés, majd folyamatosan csökken és egy viszonylag stabil mérési időszak következett (19. ábra).



20. ábra A segédgáz mért koncentrációjának változása a kén-hexafluorid esetén 2006. január 1-től, 2007. május 15-ig

A kén-hexafluoriddal kapcsolatban elmondhatjuk (20. ábra), hogy a mérések kezdete óta jelen van némi zaj, és ez hol kicsit gyengül – 2006. év végén, 2007 kezdetén –, hol pedig erősödik – 2007 februárjától – a bemutatott mérési időszakban Erősen eltérő értéket nem figyelhetünk meg.



21. ábra A segédgáz mért koncentrációjának változása a kén-hexafluorid esetén 2007. május 15-től 2008. április 10-ig

A helyzet változatlan az első, majd a második segédgáz cserét követően is (21 ábra). Mivel a második segédgáz cserét követően a mért segédgáz koncentráció értékek nem változtak meg számottevően, ezért egy ábrán mutatjuk be a kén-hexafluorid esetén. A kezdeti nagyobb változékonyságot követően ismét helyreáll a mérés, csupán egészen kicsi eltéréseket figyelhetünk meg.

	koncentráció
metán (ppb)	$\pm 5,79$
dinitrogén-oxid (ppb)	$\pm 1,47$
szén-monoxid (ppb)	$\pm 8,24$
kén-hexafluorid (ppt)	$\pm 0,12$

5. Táblázat *A stabil mérési időszakok szórásértékeinek átlaga a vizsgált gázok esetén 2006. január 27.-2008. április 10. között*

A szórásértékek meghatározásánál az adatsorból olyan időszakokat választottunk ki, amikor is megítélésünk szerint a mérés rendben volt. Például szolgál az említett periódusra: a dinitrogén-oxid, 2008. február 9-től április 10-ig terjedő időintervallumban. Majd az említett időszakokra egyenként kiszámítottuk a szórásértékeket és vettük ezek átlagát.

Eredményeinket az 5. táblázatban tüntettük fel. Az eredmények alapján szembetűnik a legkisebb (dinitrogén-oxid) és a legnagyobb szórásértékkel (szén-monoxid) rendelkező gázok. A szén-monoxid esetén a nagy szórásérték lehetséges oka az lehet, hogy kevés mérés állt rendelkezésre és meglehetősen kevés olyan időszakot fedeztünk fel, amikor mérésünket stabilnak ítéltük meg.

A táblázatban feltüntetett szórásértékek tulajdonképpen méréseink precizitását számszerűsítik. Érdemes a kapott az értékeket összevetnünk a WMO (World Meteorological Organization) követelményeivel (6. táblázat).

metán (ppb)	± 2
szén-monoxid (ppb)	± 2
dinitrogén-oxid (ppb)	$\pm 0,2$
kén-hexafluorid (ppt)	$\pm 0,06$

6. Táblázat *A WMO követelmények az egyes gázok mérési pontosságára vonatkozóan (Worhy et al., 2003)*

Ennek alapján elmondható, hogy méréseink még nem tesznek eleget a szigorú követelményeknek.

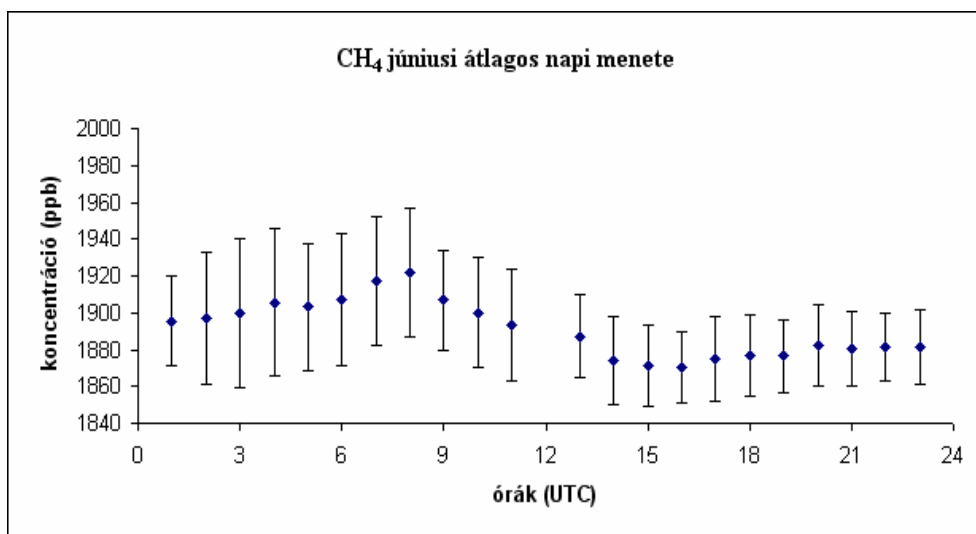
5. Helyi források vizsgálata

5.1. Helyi források

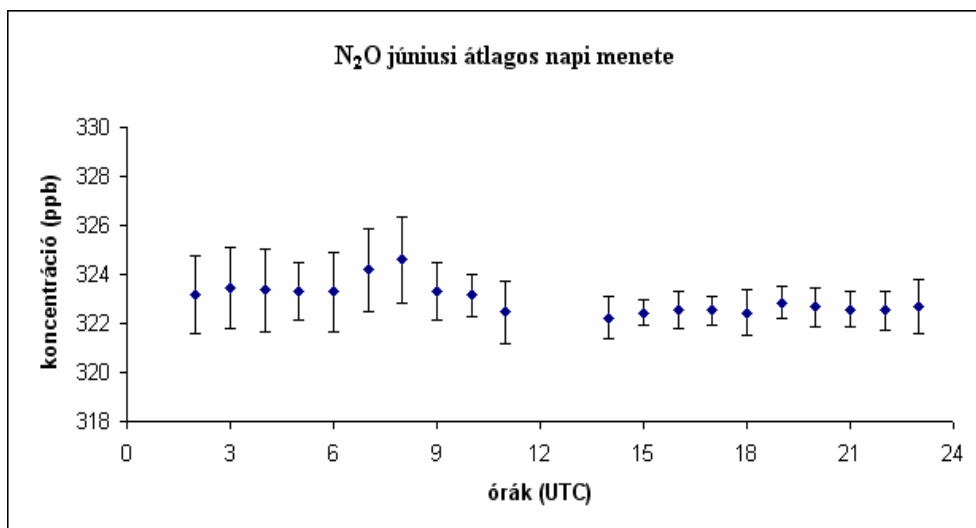
A mért adatok értelmezésének első lépéseként statisztikai módszerrel elemeztük a gázok koncentrációjának változását. Mind a négy vizsgált gázra vonatkozóan, az *in situ* gázkromatográfiás adatokból először órás átlagokat képeztünk. Ezek után, az adott időpontra vonatkozó órás átlagértékek havi átlagát határoztuk meg. Így megkaptuk a gázok koncentrációjának havi átlagos napi menetét. Vizsgálatainkat olyan hónapokra végeztük csupán el, amikor is megfelelő számú – vagyis havonta legalább 20 – mérési adat állt rendelkezésre. Illusztrációképpen a 2006 júniusában mért eredményeket mutatjuk be. Ebben a hónapban mindegyik vizsgált gázok esetén rendelkezésre állt a megfelelő adatmennyiség, illetve elsősorban a természetes források jelenlétének kimutatása a célunk, melyre egy nyári hónap megfelelő példa lehet.

A vizsgált gázok közül a metán, és a dinitrogén-oxid esetén érdekes jelenséget figyeltünk meg. A metán koncentrációja az éjszakai órákban folyamatosan növekszik, majd, egy ponton hirtelen lecsökken és a nap hátralevő részében, közel konstans értéket vesz fel.

Az eredményekből készített ábrákon észrevehető, hogy éjfél és egy óra, valamint dél és délután egy óra között nem szerepel mérési adat. Ennek oka, hogy az említett időpontokban történik a gázkromatográfiás mérés kalibrációja.



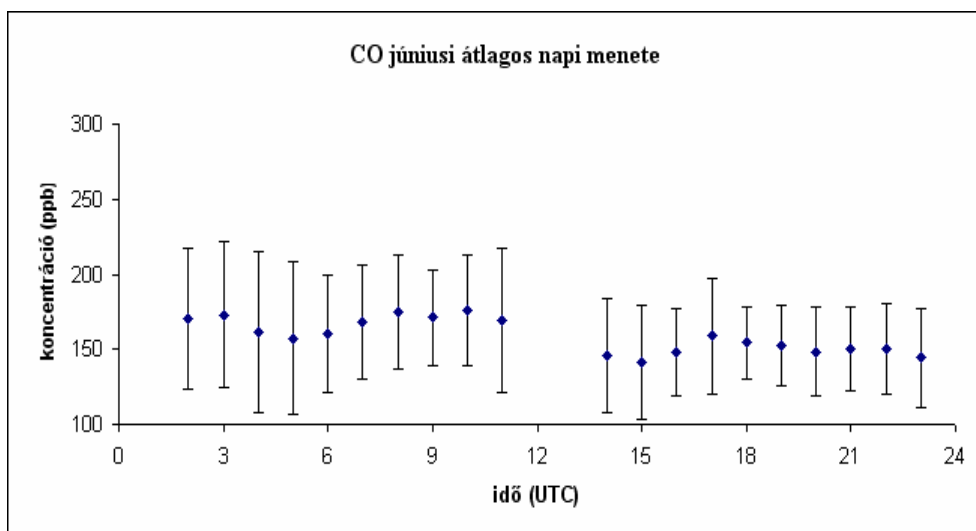
22. ábra A metán 2006 júniusi átlagos napi menete



23. ábra A dinitrogén-oxid 2006 júniusi átlagos napi menete

A dinitrogén-oxid esetében is az éjszaka második felében némi koncentráció - emelkedést figyelhetünk meg.

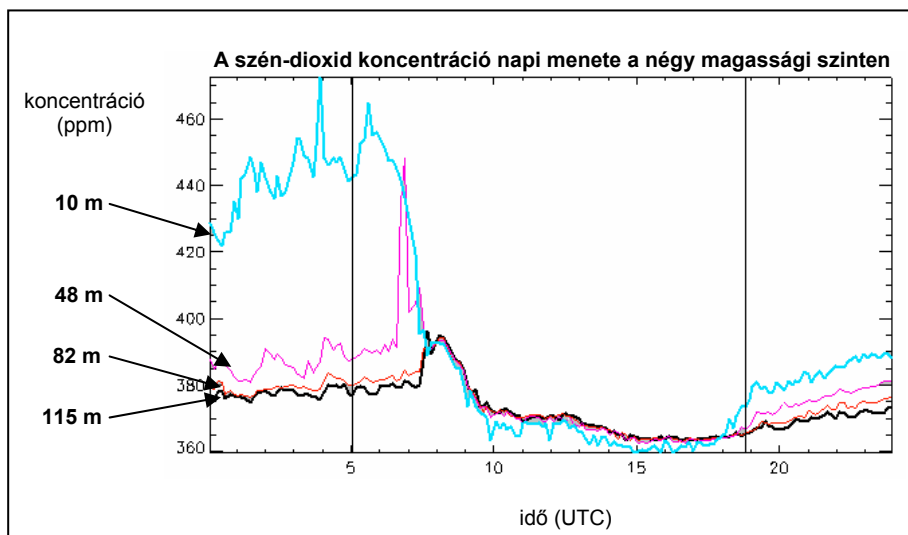
A mért adatokkal együtt ábráztuk az adatokból számított szórásértékeket is. Mind a dinitrogén-oxid (23. ábra), mind pedig a metán (22. ábra) esetén egyértelműen kirajzolódik a határozott koncentráció-emelkedés a kora reggeli órákban.



24. ábra A szén-monoxid 2006 júniusi átlagos napi menete

A szén-monoxid (24. ábra) esetén a kora reggeli koncentráció-emelkedés nem olyan látványos, mint a metánnál, sőt meglehetősen fluktuál az éjszaka második felében. Ebben az esetben az is megfigyelhető, hogy a mért jel erősségekhöz viszonylag nagy szórásérték társul.

Ahhoz, hogy az említett növekedést megmagyarázzuk, a párhuzamosan folyó szén-dioxid koncentráció mérések adatait hívtuk segítségül. Szén-dioxid profil-mérések 1994-ben kezdődtek a hegyhátsáli mérőállomáson. Itt négy magassági szinten, 10, 48, 82 és 115 m-es talaj feletti magasságban folyamatosan mérik a CO₂ légköri keverési arányát és az alapvető meteorológiai paramétereket (Haszpra et al., 2001; Haszpra, 2005).

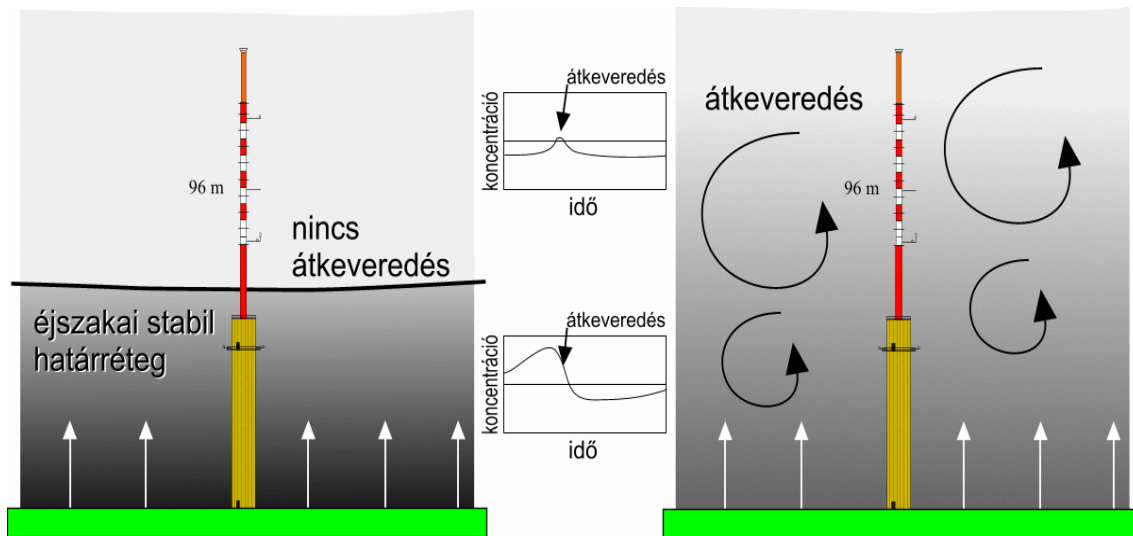


25. ábra A szén-dioxid koncentráció napi mente a négy mérési magasságban, egy tipikus nyári napon

A 25. ábrán egy tipikus nyári napon észrevehető, hogy a szén-dioxid esetén is a 82 és a 115 m-es szintek közötti tartományban (nekünk ez a két magassági szint fontos, mivel közöttük helyezkedik el a 96 m-es mérési magasság) az éjszaka folyamán viszonylag alacsony koncentráció értékeket regisztráltak a műszerek. Ezzel ellentétben a 10 m magasságban jóval magasabb koncentrációt mértünk. Napkelete után – amit a függőleges vonal jelöl 5 óránál – 8-9 óra táján, egy lokális koncentráció-emelkedés tapasztalható, majd a nap további részében erőteljesen lecsökken a szén-dioxid légköri mennyisége. A szén-dioxidról tudjuk, hogy van helyi forrása (éjszaka a növények és a talaj respirációja), valamint helyi nyelője is (nappal a növényi fotoszintézis) (Haszpra et al., 2005). Mivel a metán, a dinitrogén-oxid és a szén-monoxid havi átlagos napi menetei a szén-dioxidéhoz hasonlóan változtak a vizsgált hónapban, ebből arra következtethetünk, hogy a fent említett gázok rendelkeznek helyi forrással, legalábbis az éjszaka folyamán.

A hirtelen koncentráció-emelkedés a planetáris határréteg nappali és éjszakai változásával magyarázható. A légkör felszínrel érintkező 30 m - 3 km-ig terjedő rétegét nevezzük planetáris határrétegnek. E rétegben a kisskálájú örvények következtében a

momentum, a hő, a vízgőz és egyéb tulajdonságok folytonos kicserélődése megy végbe (Götz és Rákóczi, 1981).



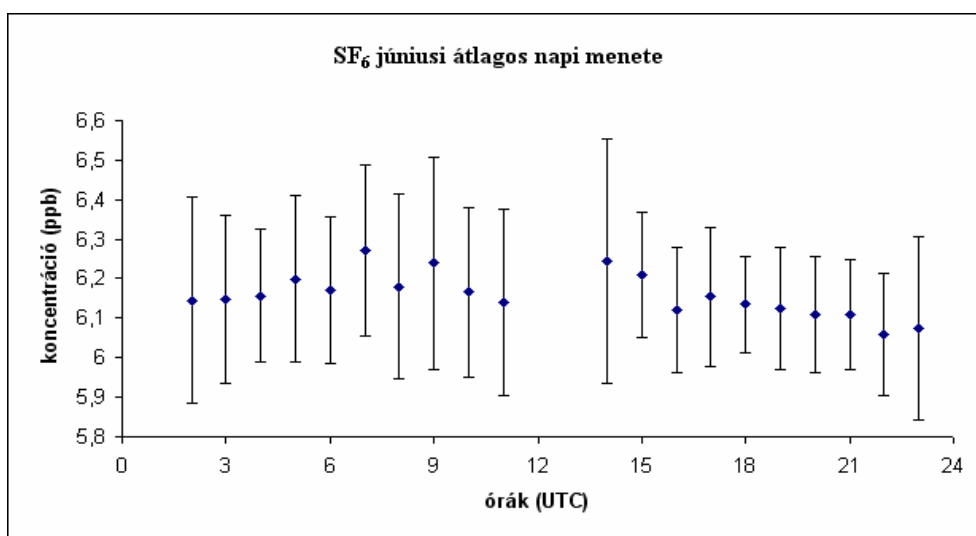
26. ábra A planetáris határréteg szerkezetének változása a mérőállomás közelében, illetve a különböző magasságban végzett mérések várható napi menetei. Bal oldalon az éjszakai állapotot ábrázoltuk, míg jobb oldalon az éjszakai határréteg megszűnését követő átkeveredés látszik. A napi menetekben az átkeveredés időpontját nyíl jelzi.

A határréteg az átkeveréshez energiát adó napsugárzás megszűnése után sem szűnik meg, csupán kettébomlik (26. ábra, bal oldal). Alsó részéből kialakul a stabil éjszakai határréteg, ahol a különböző felszínről származó nyomanyagok felhalmozódhatnak az éjszaka folyamán, amennyiben van helyi forrásuk. Felette viszont, a felszíntől elzártan, a tárolási réteget találjuk, amelynek összetétele megőrzi a nappali határréteg összetételét.

Gyakran előfordul, hogy a mintavételi pont az éjszakai stabil határréteg felett helyezkedik el. Ebből adódóan az inverzió alatt felhalmozódó nyomanyagokról itt az éjszaka folyamán nem kapunk információt. A szén-dioxid alacsonyabb szinten mért koncentráció értékeiből, a hőmérsékleti illetve páratartalom adatokból következtethetünk a stabil éjszakai határréteg magasságára. Napfelkelte után megindul az intenzív besugárzás, a mechanikus turbulencia mellett megjelenik a termikus eredetű turbulencia is, fokozódnak az átkeveredési folyamatok. A stabil éjszakai határréteg fokozatosan elkeveredik a felette elhelyezkedő maradék réteggel (26. ábra, jobb oldal). Mikor a felszakadó éjszakai határréteg teteje eléri a 96 m-es mintavételi pontot, átlagos koncentrációja még mindig magasabb, mint az éjszaka során a maradék rétegben kialakult koncentráció. Ezt a koncentráció-különbséget mutatja a délelőtt folyamán regisztrált lokális emelkedés. A

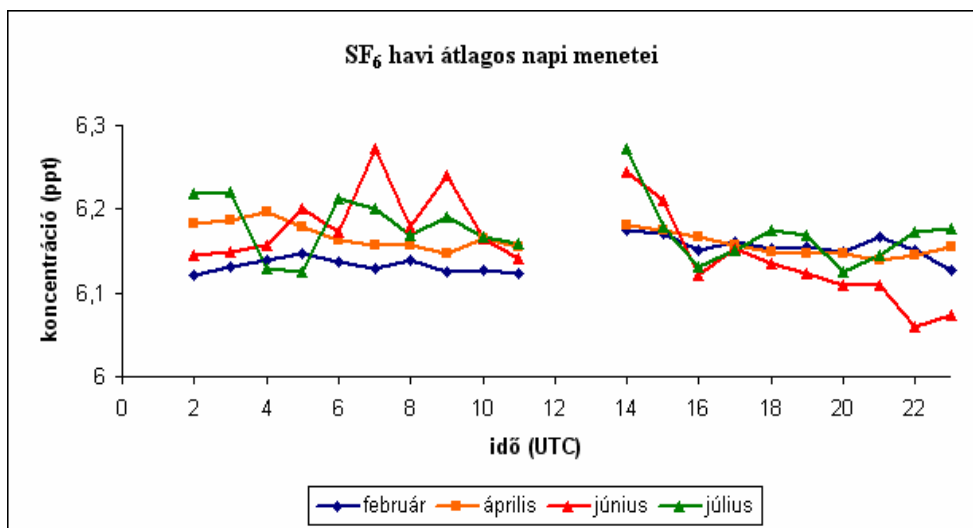
folyamat végén a stabil éjszakai határreteg teljes mértékben elkeveredik a felette lévő maradék réteggel, a turbulens mozgások átkeverik a határreteg alsó részét, ami a CO₂ koncentráció-értékek kiegyenlítésében nyilvánul meg (26. ábra). Az átkeveredés eléri a mintavételi pontunkat is, melynek során már egy kisebb mértékű, de határozott koncentráció-emelkedés figyelhető meg.

A kén-hexafluorid ezzel szemben másképp viselkedett mindegyik vizsgált hónapban, melyek közül példaként a 2006. júniusában történt változásokat mutatjuk be.



27. ábra A kén-hexafluorid 2006. júniusi átlagos napi menete

A 27. ábrán látható, hogy a kén-hexafluorid, a fent említett három gázzal ellentétben nem változott számottevően a nap folyamán. Mivel ennek okát nem tudjuk pontosan, ezért kíváncsiak voltunk arra, hogy csak a vizsgált hónapban mutatja ezt a változást, vagy más hónapban is előfordul hasonló jelenség. Ahhoz, hogy a felvetésünkre választ kapjunk, elkészítettük több hónapra vonatkozóan a havi átlagos napi menet grafikonját (28. ábra).



28. ábra A kén-hexafluorid havi átlagos napi menetei 2006 négy hónapjára vonatkozóan

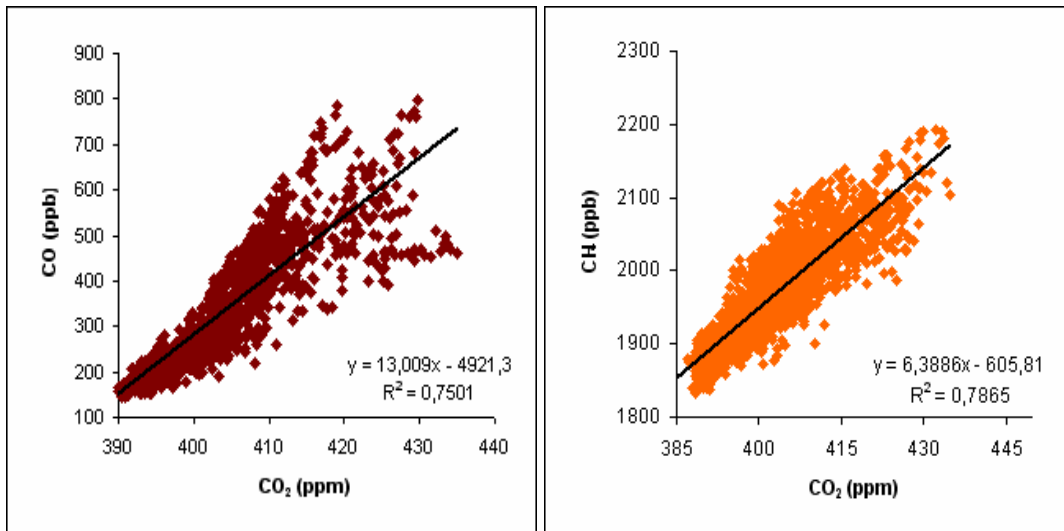
A 28. ábrán észrevehető, hogy nem mutat szabályos, a légkör átkeveredésével korrelációt mutató változást. Az ábra alapján arra következtethetünk, hogy a kén-hexafluoridnak nincs forrása a hegyhátsági mérőállomás közelében. Mind a nappali, mind pedig az éjszakai órákban folyamatosan transzportálódik a kibocsátó területek felől.

5.2. Antropogén hatások vizsgálata

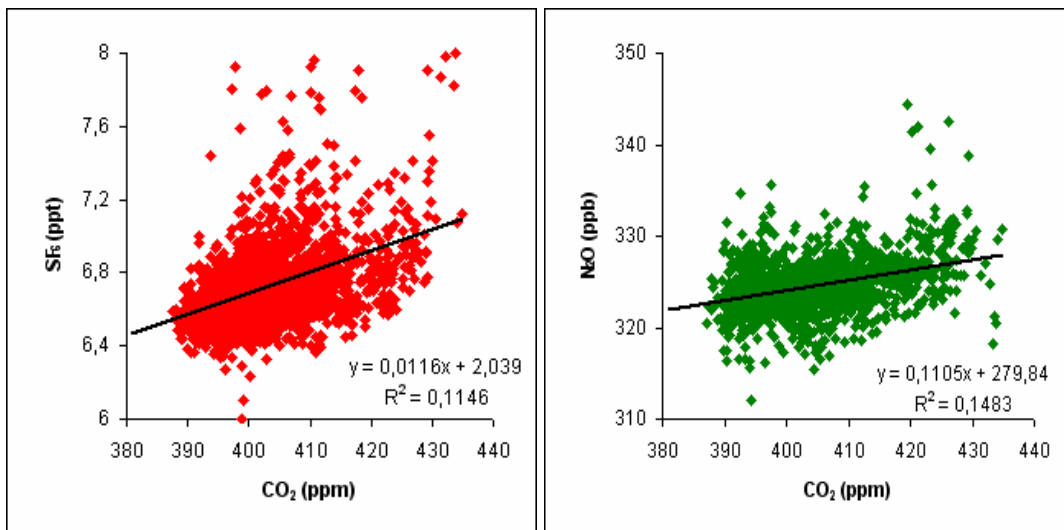
Munkánk következő fázisában kapcsolatot kerestünk a vizsgált gázok és a szén-dioxid koncentrációjának változása között, felhasználva a 2007-ben regisztrált órás átlagokat.

A szén-monoxiddal és a szén-dioxiddal kapcsolatban tudjuk, hogy különösen a téli időszakban a fűtés, mint emberi tevékenység indikátorai. Ez a tény indokolta, hogy megvizsgáljuk a két gáz kapcsolatát az októbertől januárig tartó időintervallumban (29. ábra bal oldala). A fűtési szezon kezdetének 2007. október 15-i időpontot választottuk, és az adatokat egészen 2008. március 12.-ig ábráztuk, mivel eddig az időpontig állt rendelkezésre mérési adat.

Ahogy vártuk a kapcsolat egyértelmű, hiszen magas korrelációs együttható négyzet értékekkel találkozunk. Ugyanez a helyzet a metán esetén is (29. ábra jobb oldal), hiszen a fosszilis tüzelőanyagok – kőolaj és földgáz – égetésekor nagy mennyiségben keletkezik.



29. ábra A szén-monoxid(bal oldal) és a metán (jobb oldal) szén-dioxiddal történő összehasonlítása 2007. október15. – 2008. március 12. közötti időszakban



30. ábra A kén-hexafluorid (bal oldal) és a dinitrogén-oxid (jobb oldal) szén-dioxiddal történő összehasonlítása 2007 október 15. – 2008. március 12. közötti időszakban

Kicsi korrelációs együttható négyzet értéket tapasztaltunk a kén-hexafluorid és a dinitrogén-oxid szén-dioxiddal való összevetése esetén (30. ábra). A kén-hexafluoriddal történő összehasonlítás során nem találtunk kapcsolatot, mivel a két gáz meglehetősen eltérő jellegű antropogén kibocsátással rendelkezik. A dinitrogén-oxid esetében ennek oka valószínűleg az, hogy a fő emberi tevékenységből származó források, úgy mint a mezőgazdaság, a fent említett időszakban nem meghatározó.

Összefoglalás

Szakdolgozat célja az volt, hogy bemutassam a nyugat-magyarországi Hegyhátsálon működő komplex mérőrendszer két szegmensét, a gázkromatográfiás valamint a palackos mérési módszereket.

Az eredmények ismertetését megelőzően célszerűnek láttuk, hogy megismertessük az olvasót a mérési módszerekkel, valamint, a mérésekkel kapcsolatos alapfogalmakkal. Szó esett a kalibrációról és ábráztuk a mérések precizitását meghatározó adatsorokat, és összevetettük azokat a WMO követelményekkel, melyeknek sajnos még nem tesznek eleget méréseink. Konkrét szórásértékeket csupán azon időszakokra adtunk meg, amikor a mérést nagyjából rendben találtuk.

A mérőállomás része a NOAA ESRL (Earth System Research Laboratory) globális mérőhálózatának. Ebből adódóan rendelkezünk még a NOAA által meghatározott palackos mérési adatokkal is. Az adatminőség objektív vizsgálatát a gázkromatográfiás és a palackos mérési adatsorral végeztük el. Eredményként képet kaptunk méréseink pontosságáról. Ennek alapján elmondható, hogy a két adatsor a szén-monoxid és a dinitrogén-oxid esetén találtunk nagy korreláció négyzet együtthatókat. A metánnál és a kén-hexafluoridnál ezek az értékek jóval kisebbek voltak.

Bemutattuk, hogy a sekély éjszakai határréteg magasságának változása hogyan mutatkozik meg a vizsgált gázok koncentráció-érték változásaiban. Elkészítettem a havi átlagos napi meneteket, valamint megállapítottuk, hogy a metán a dinitrogén-oxid és a szén-monoxid rendelkezik helyi forrással, míg a kén-hexafluorid nem.

A fent említett adatsorokon kívül, rendelkezünk még szén-dioxid mérési adatokkal is négy magassági szintről. Kapcsolatot kerestünk a szén-dioxid és az általunk vizsgált metán, szén-monoxid, dinitrogén-oxid és a kén-hexafluorid között. Megállapítottuk, hogy abban az időszakban, amikor egyértelműen az antropogén tevékenység dominál, a szén-monoxid és a metán szén-dioxiddal történő összehasonlításánál találunk szignifikáns kapcsolatot. Ugyanakkor a kén-hexafluorid és a dinitrogén-oxid esetén ilyet nem figyelhettünk meg.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Barcza Zoltánnak és Haszpra Lászlónak a dolgozat elkészítése során nyújtott segítségükért.

Köszönettel tartozom még Szilágyi Istvánnak, aki a gázkromatográfiás mérésekkel kapcsolatban értékes szakmai tanácsokkal látott el.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm családomnak, barátaimnak bátorításukat és türelmüket valamint évfolyamtársaimnak az együtt töltött felejthetetlen öt évet.

Irodalomjegyzék

Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J. B., Dlogokencky, E. J., Hauglustaine, D. A., Prigent, C., Van der Werf, G. R., Peylin, P., Brunke, E.-G., Carouge, C., Langenfelds, R. L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L. P., Tyler, S. C., White, J., 2006: Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature* 443, 439-443.

Burger, K., 1999: Az analitikai kémia alapjai. Semmelweis Kiadó, Budapest.

Czelnai, R., 1999: A világóceán: Modern fizikai oceanográfia. Vince Kiadó, Budapest.

Chapuis-Lardy, L., Wrage, N., Metay, A., Chottes, J.-L., Bernoux, M., 2007: Soils, a sink for N₂O? A review. *Global Change Biology* 13, 1-17.

Duncan, B. N., Logan, J. A., Bey, I., Megretskaia, I. A., Yantoscha, R. M., Novelli, P. C., Jones, N. B., Rinsland, C. P., 2007: Global budget of CO, 1988-1997: Source estimates and validation with a global model. *Journal of Geophysical Research* 112, 17-38.

Galbács, G., Galbács, Z., Sipos, P., 2003: Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok. JATEpress, Szeged.

Gázkromatográfia elektronikus jegyzet, 2006: <http://www.sci.u-szeged.hu/inorg/aggc.pdf>

Götz, G. és Rákóczi, F., 1981: A dinamikus meteorológia alapjai. Tankönyvkiadó, Budapest.

Haszpra, L., 1993: NOAA mérőhely Magyarországon. *Légkör* 38/4, 14-16.

Haszpra, L., 2005. Magyarországi felszíni és magas mérőtornyos légköri szén-dioxid mérések. MTA doktori értekezés, Budapest.

- Haszpra, L., Barcza, Z., Bakwin, P. S., Berger, B. W., Davis, K. J., Weidinger, T., 2001. Measuring system for the lon-term monitoring of biosphere/atmosphere exchange of carbon-dioxid. *Journal of Geophysical Research* 106. No. D3, pp. 3057-3069.
- Haszpra, L., Barcza, Z., Davis, K. J., Tarczay, K., 2005. Long-term tall tower carbon dioxide flux monitoring over an area of mixed vegetation. *Agricultural and Forest Meteorology* 132, 58-77.
- Houweing, S., van der Werf, G. R., Goldewijk, K. K., Röchmann, T., Aben, I., 2008: Early anthropogenic CH₄ emissions and the variation of CH₄ and ¹³CH₄ over the last millennium. *Global Biogeochemical Cycles* 22, 1-12.
- IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.
- Keppler, F., Hamilton, J. T. G., Braß, M., Röckmann, T., 2006: Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. *Nature* 439, 187-191.
- Kovács, E., 2006: Üvegházhatású gázok légköri mennyiségének monitorozása Magyarországon. Tudományos Diákköri Dolgozat, Budapest (témavezetők: Barcza Zoltán, Haszpra László, Szilágyi István).
- Kovács, E., 2008: Üvegházhatású gázok nagy pontosságú mérése Magyarországon. Tudományos Diákköri Dolgozat, Budpaest (témavezetők: Barcza Zoltán, Haszpra László, Szilágyi István).
- Kreuz, B., 2000: Introduction to Gas Chromatography. University of Michigan-Dearborn Science Learning Center. Elektronikus publikáció.
<http://www.umd.umich.edu/casl/natsci/slconline/GC/GasChrom.ppt>

Maiss, M., Steele, L. P., Francey, R. J., Fraser, P. J., Langenfelds, R. L., Trivett, N. B. A., and Levin, I., 1996: Sulfur hexafluoride - a powerful new atmospheric tracer. *Atmospheric Environment* 30, 1621-1629.

Maiss, M., Brenninkmeijer, C. A. M., 1998: Atmospheric SF₆: Trends, Sources and Prospects. *Environmental Science Technology* 32, 3077-3086.

Mészáros, E., 2000: Levegőkémia. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém.

Mészáros, T., 2006: A légköri szén-monoxid mérlege és trendje Európában. Doktori (PhD) Értekezés, Veszprém (témavezetők: Haszpra László, Gelencsér András).

Nemzetközi Metrológiai Szótár (VIM) (OMH-MTA-MMSZ, 1998).

Lázár, I., 2007: Elválasztástechnika (ábrák és előadási anyagok gyűjteménye). Szeretlen és analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen.

Pungor, E., Balla, J., Bányai, É., Buzágh, A., Cornides, I., Fehér, Zs., Gimesi, O., Grasserbauer, M., Kántor, T., Kiss, J., Malissa, H., Meisel, T., Nagy, G., Pólos, L., Szepesváry, P., Szepesváry, T., Sztraka, L., Veress, G., (eds.), 1978: Analitikai kémiai kislexikon. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

Rajkó, R., 2001: Kalibráció a kémiai méréseknél, Az analitikai kémiai információ minősége. *Magyar Kémiai Folyóirat* 107, 45-58.

Schay, G., 1961: A gázkromatográfia alapjai. Akadémiai Kiadó, Budapest.

Warneke, C., de Gouw, J. A., Stohl, A., Cooper, O. R., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Holloway, J. S., Williams, E. J., Lerner, B. M., McKeen, S. A., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Atlas, E. L., Donnelly, S. G., Stroud, V., Lueb, A., Kato, S., 2006: Biomass burning and anthropogenic sources of CO over New England in the summer 2004. *Journal of Geophysical Research* 111, 1-13.

Wikipédia – A szabad enciklopédia <http://hu.wikipedia.org/wiki/>

Worthy, D. E. J., Platt, A., Kessler, R., Ernst, M., Racki, S., 2003. The Greenhouse Gases Measurement Program: Measurement Procedures and Data Quality, 30 pp, GGML technical report.