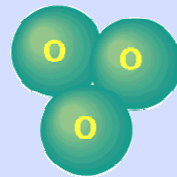


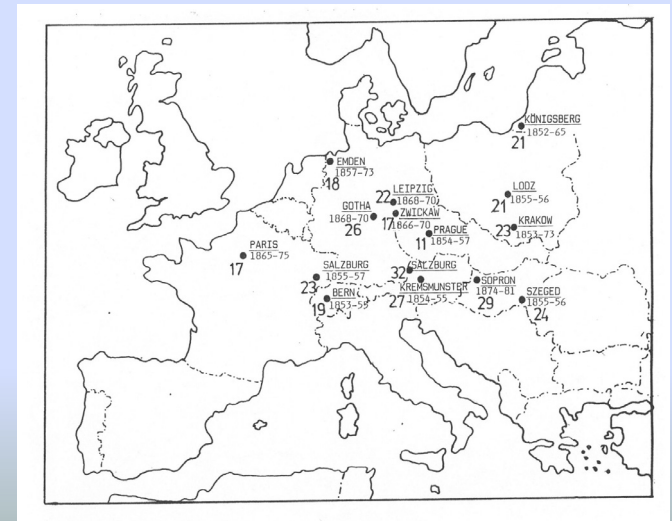
ÓZON A TROPOSZFÉRÁBAN



CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN, kémia professzor, Basel



- **1839:** elektromos kisüléseknél, 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 $0,3 \mu\text{m}$ alatti sáv $\rightarrow \text{O}_3$ elnyeli

- **1913: John William Strutt (Lord Rayleigh)**
A talajközeli ózonmennyiség nem elegendő a $0,3 \mu\text{m}$ alatti sáv kiszűréséhez



- **1920-1929: Gordon M. B. Dobson (Oxford)**
Módszer a légkör teljes ózonmennyiségének meghatározására



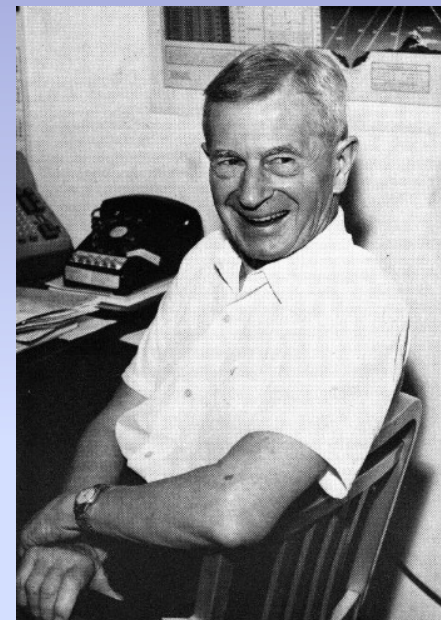
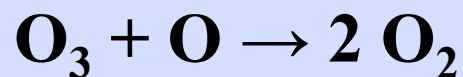
Dobson-spektrofotométerekből álló globális mérőhálózat a teljes légköri ózontartalom mérésére

Módszer az ózon magasság szerinti eloszlásának meghatározására

Az ózon zöme a sztratoszférában van!

- **1930: Sydney Chapman**

Magyarázat az ózon sztratoszférikus keletkezésére
(Chapman-mechanizmus)

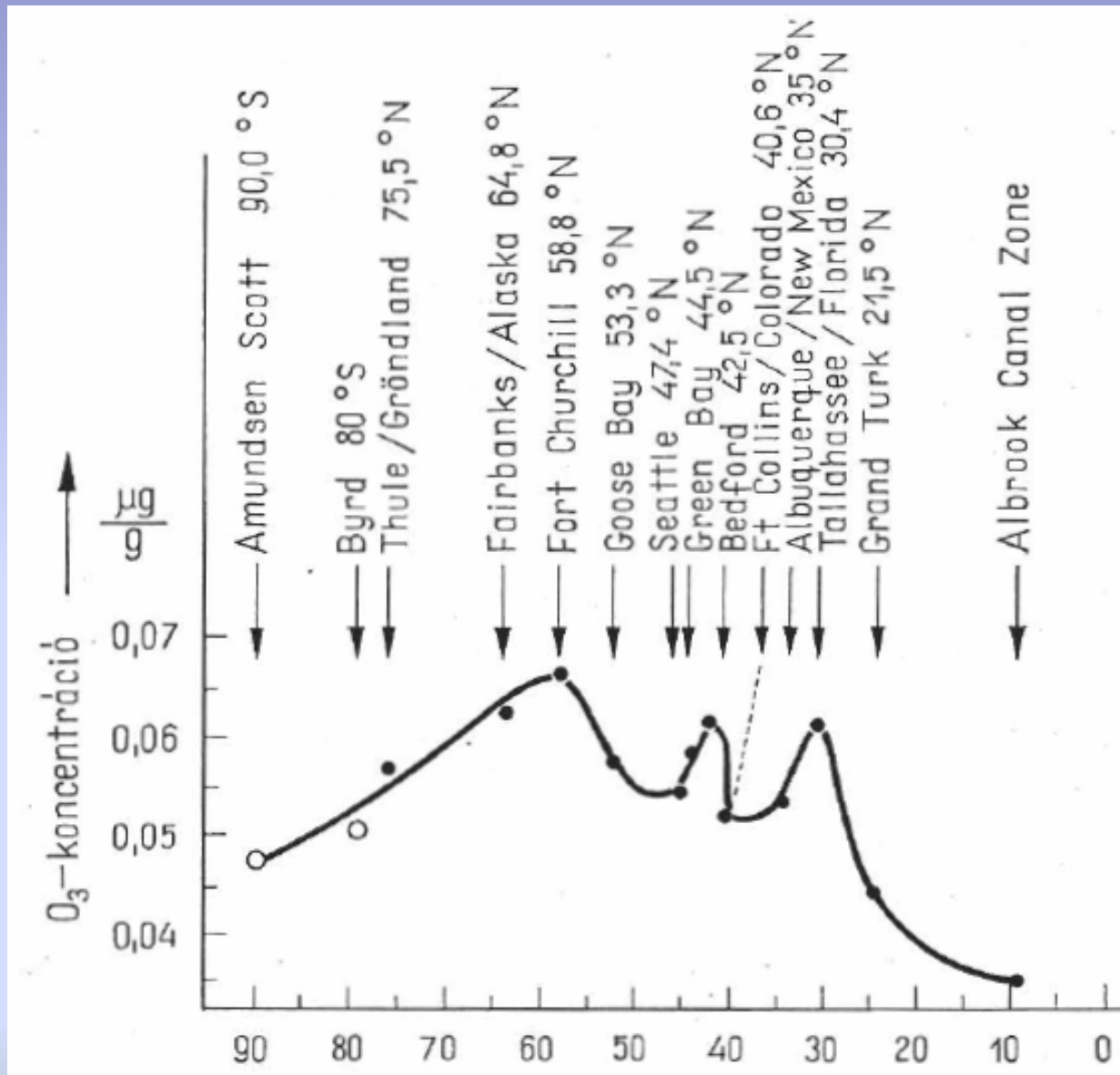


A 242 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú napsugárzás
nem jut le a troposzférába (O₃ elnyelés, Hardy-sáv)

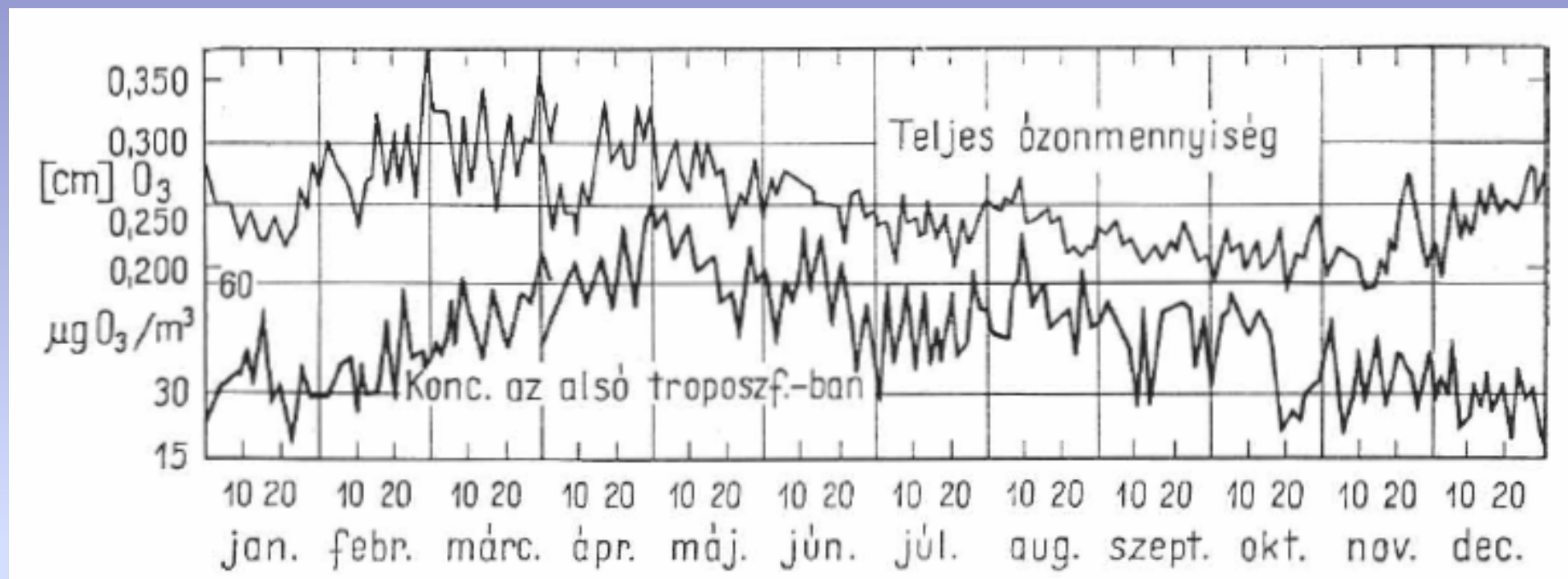
A troposzférában nem keletkezhet ózon

A troposzférikus ózon a sztratoszférából származik

szórványos mérések alátámasztani látszanak



szórványos mérések alátámasztani látszanak



Forrás: Junge, 1963

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



+ reakciók a felszínnel

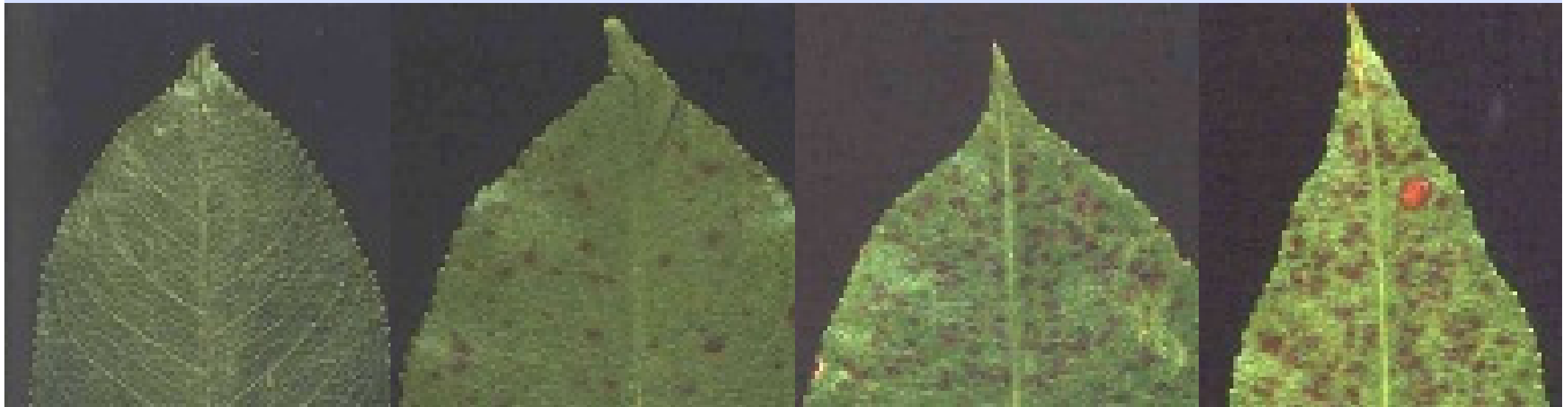
1940-es évek vége, 1950-es évek eleje:

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



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!



Aire Haagen-Smit, 1952

a troposzférában is képződik ózon!

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

1960-as évek eleje:

A globális troposzférikus ózonképződésben három anyag játszik főszerepet:

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

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

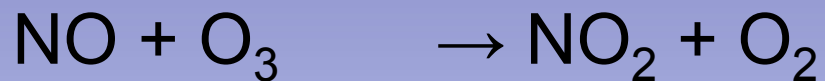
metán (CH₄) (anaerob bomlás, antropogén források)

szennyezett levegőben:

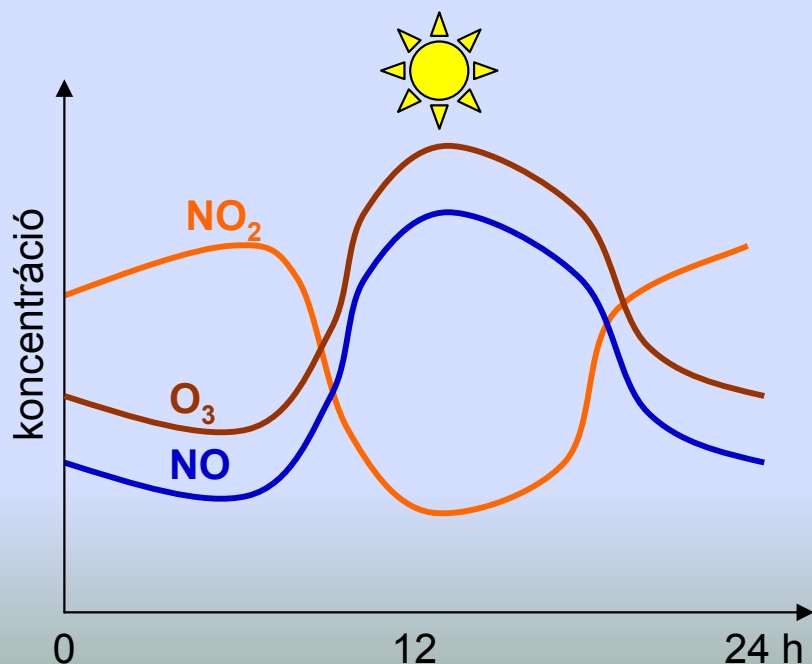
illékony szerves anyagok (VOC – Volatile Organic Compounds) (belső égésű motorok, párolgó üzemanyagok, szerves oldószerek)

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**

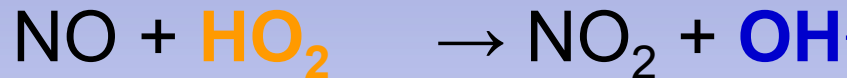
NO ↔ NO₂
átalakulás gyors

NO + NO₂ = NO_x

bevétel: NO term./antrop. kibocsátás

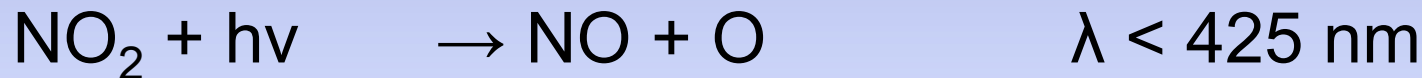
kikerülés: NO₂ + OH + M → HNO₃ + M

CO kémia:

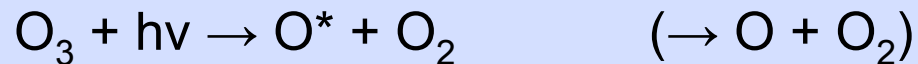


az **OH** a troposzférában is fontos katalizátor anyag

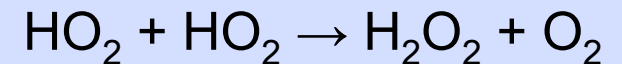
konkurens az $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ reakcióval!



OH keletkezés a troposzférában:



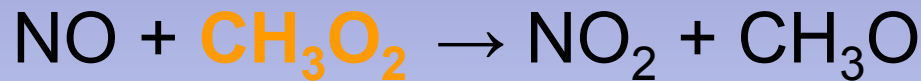
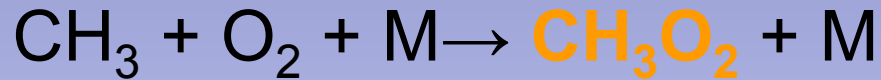
HO₂ távozás:



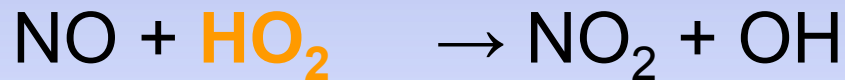
OH távozás:



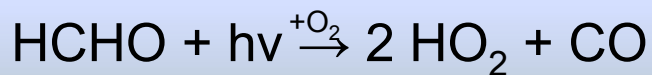
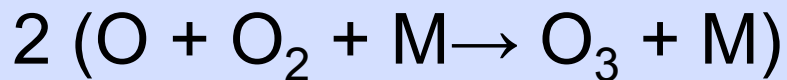
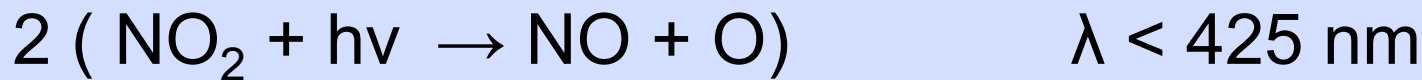
CH₄ kémia:



konkurens az $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ reakcióval!



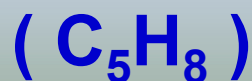
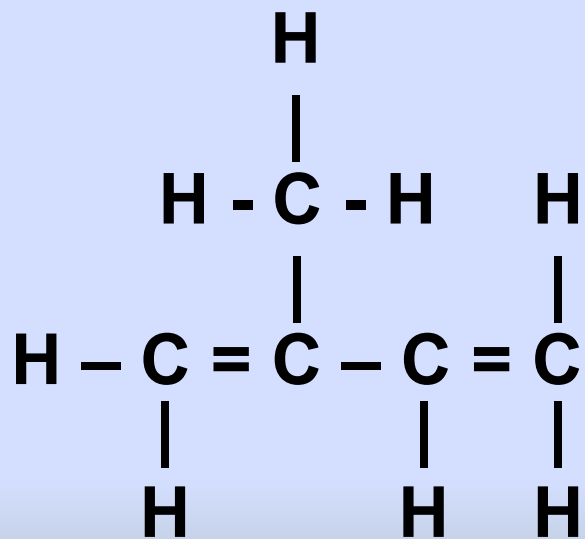
konkurens az $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ reakcióval!



formaldehid

CO és HO₂ keletkezik belőle, így további O₃ molekulák forrása

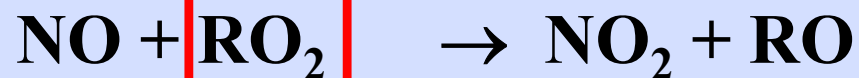
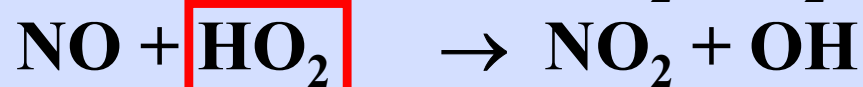
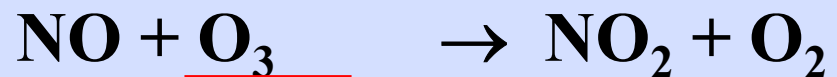
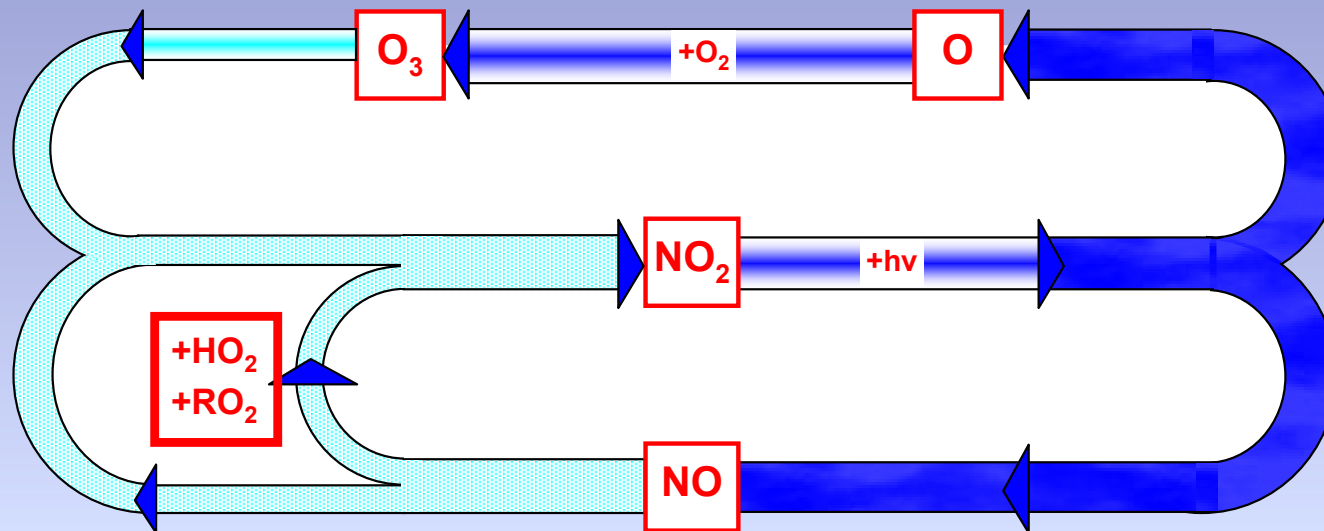
- Az illékony telített szénhidrogének reaktivitása ugyan a szénatomszámmal nő, mennyiségük azonban a szennyezetlen troposzférában 3 nagyságrenddel kisebb, mint a metáné, ezért csekély szerepet játszanak az ózonképződésben
- Az egyetlen a természetben nagyobb mennyiségben előforduló telítetlen szénhidrogén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

(összefoglalás)

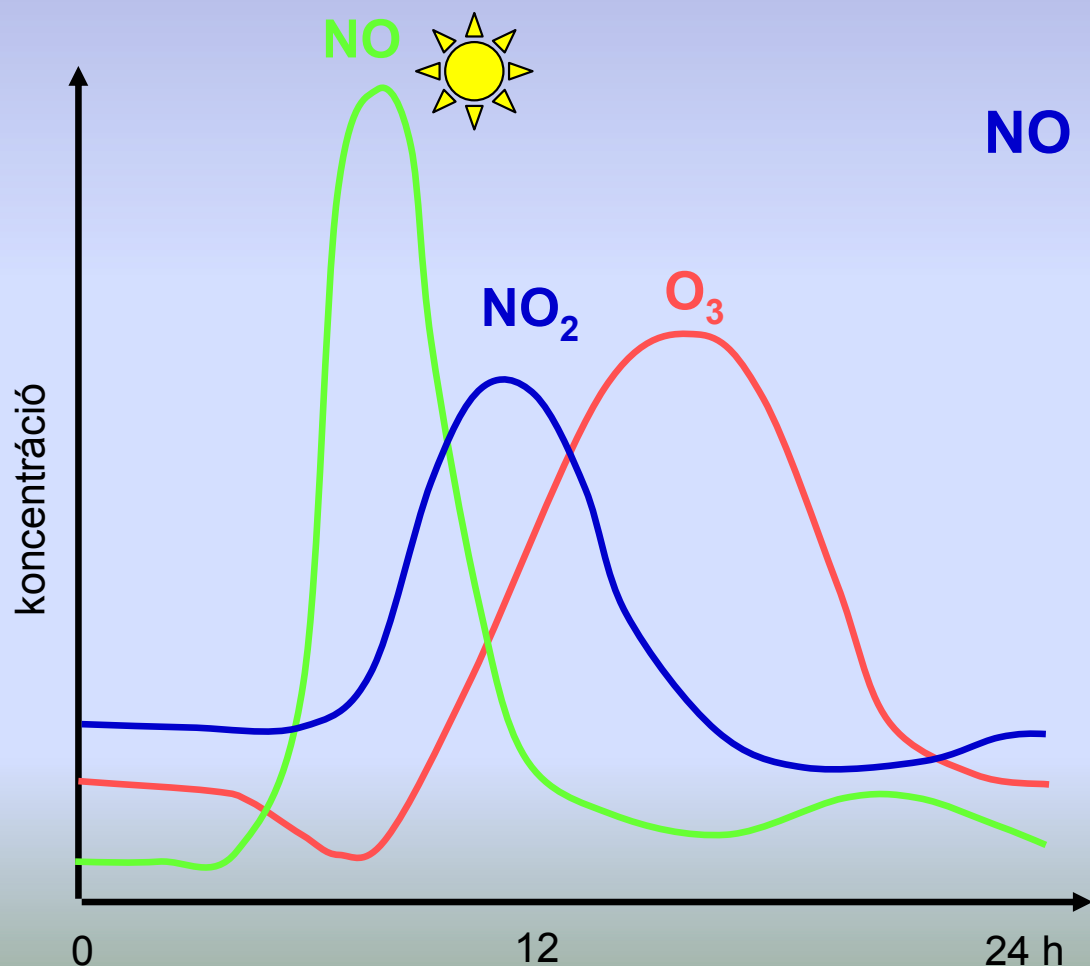


Globális troposzférikus ózon-mérleg

	Tg O ₃ /év
Források:	
Kémiai források:	3420 ± 770
NO+HO ₂	70%
NO+CH ₃ O ₂	20%
NO+RO ₂	10%
Sztratoszféra	770 ± 400
Nyelők:	
Kémiai folyamatok:	3470 ± 520
O ₃ +hv	40%
O ₃ +HO ₂	40%
O ₃ +OH	10%
egyéb (pl. NO+ O ₃)	10%
Száras ülepedés	770 ± 180

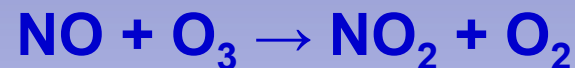
regionálisan, szennyezett levegőben lényegesen eltérők lehetnek az arányok!

- szennyezett légkörben sok NO_x , CO, VOC
- elsődleges forrásuk a belső égésű motorok



kora reggeli csúcsforgalom:

O_3 csökken, mert NO nő



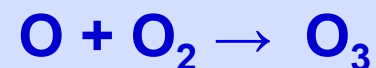
O_3 termelés még gyenge

napfény megjelenése:

gyökképződés (OH,...)



később:

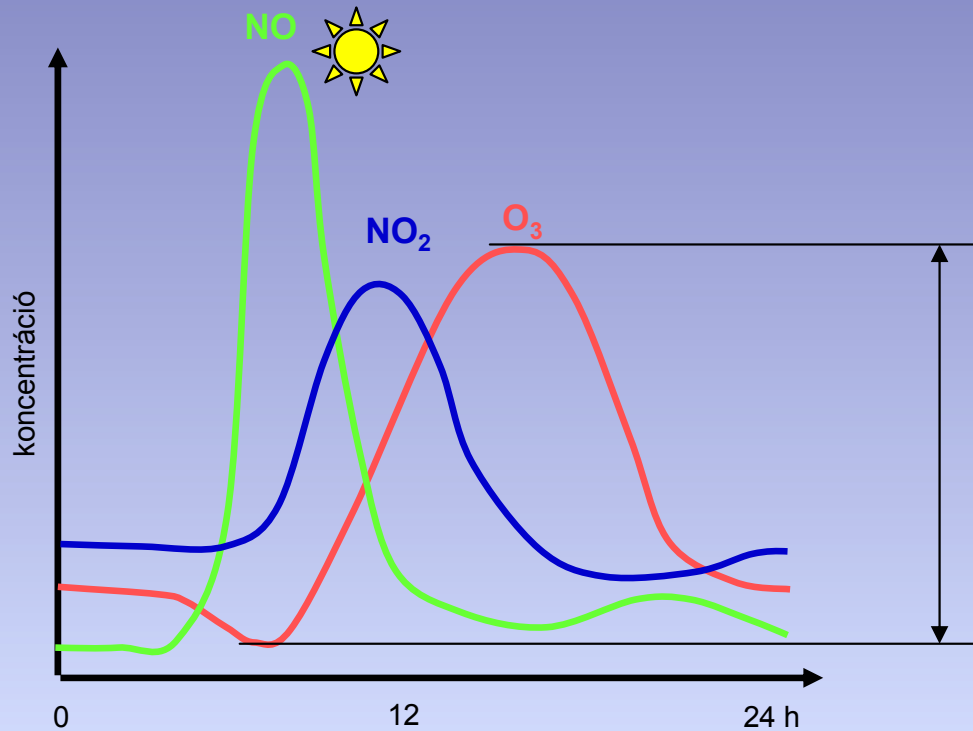


dél után:

besugárzás csökken

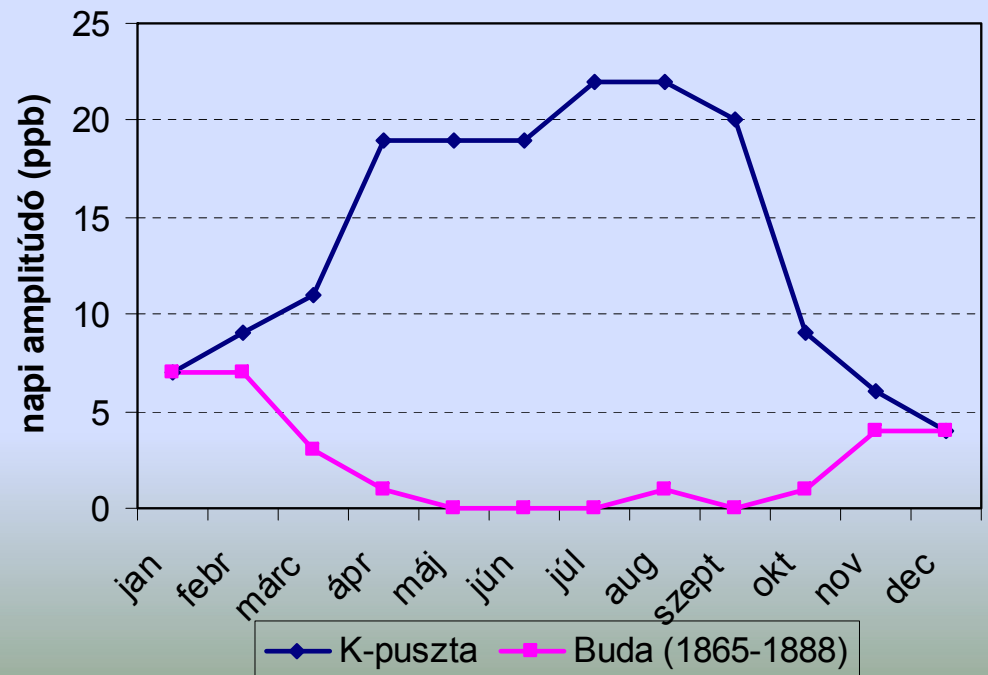
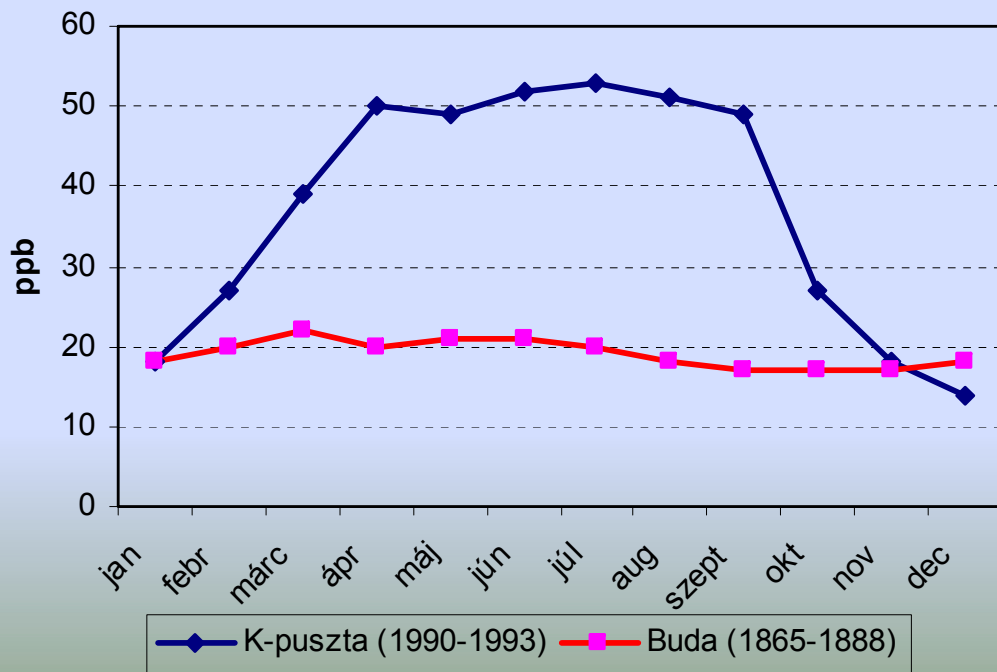
O_3 képződés csökken

O_3 koncentráció tetőzik,
majd csökkenni kezd

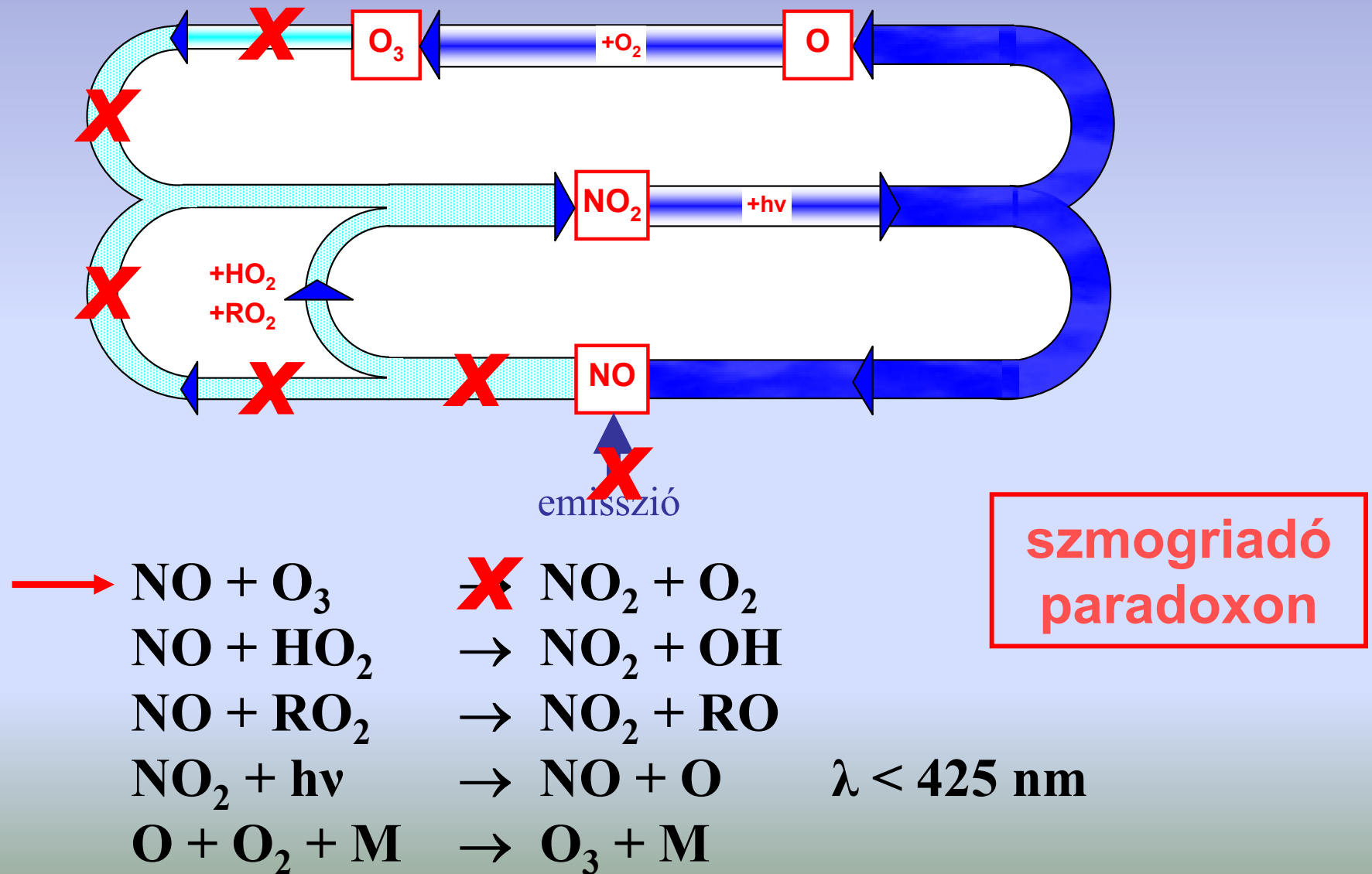


szennyezettebb helyeken
 nagyobb a napi és évi O_3
 koncentráció amplitúdó

a 19. században még
 szinte nem volt napi és évi
 O_3 koncentráció menet



- városokban a folyamatos NO bevitel fékezi az O₃ koncentráció növekedését (a városokban általában alacsony az O₃ koncentráció!)
- ha megszakad az NO bevitel, gyorsan nőni kezd az O₃ koncentráció

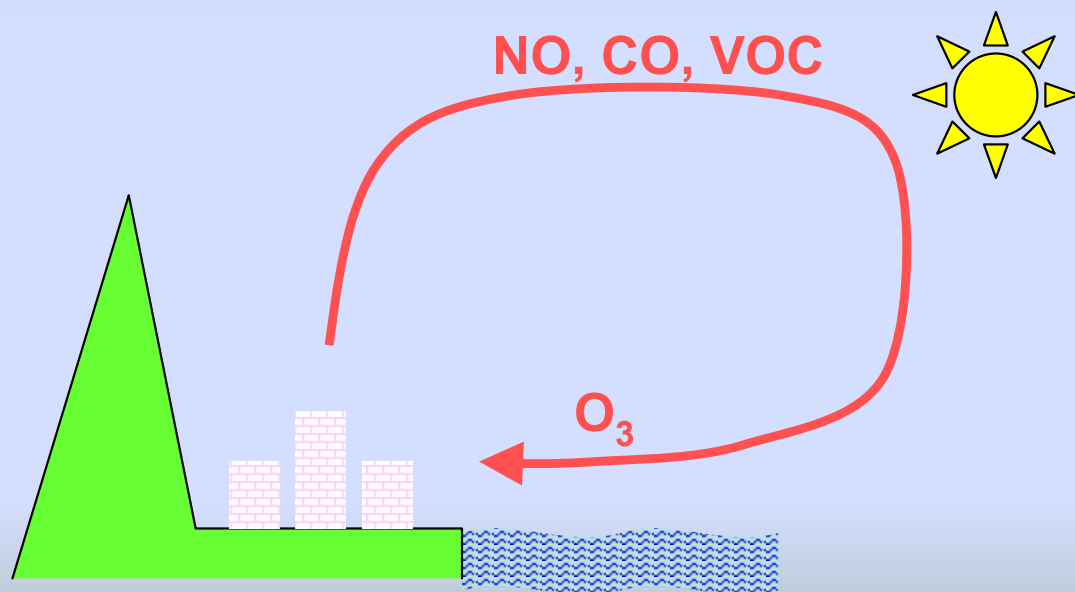


Hogyan szakadhat meg az NO bevitel?

A szennyezett levegő kisodródik a forrásterületről (városból).

Következmény:

- 1) A városkörnyéki 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

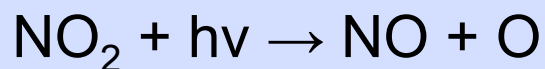
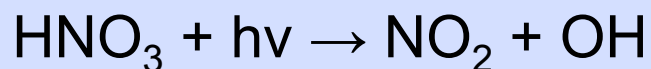
magas kibocsátás
(gépkocsi forgalom, már az 1950-es években is), erős napsugárzás, tengerparti cirkuláció, keletre hegyek korlátozzák a terjedést

O₃ maga is messzire sodródhat (ha nincs NO bevitel)

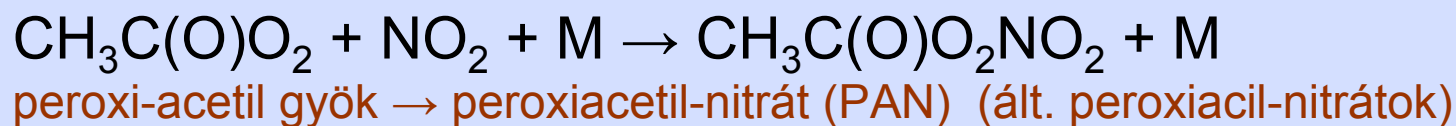
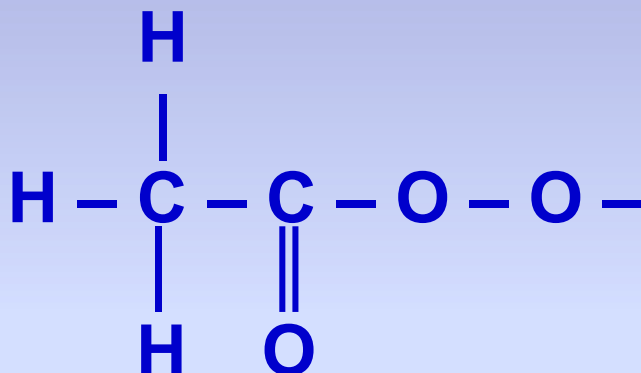
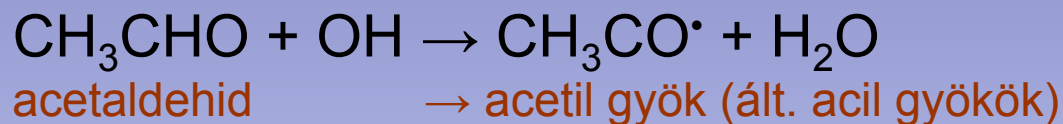
Tároló vegyületek:

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.

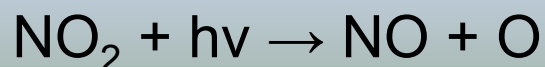
Salétromsav (HNO₃):



Peroxiacetyl-nitrát (PAN – erősen környezet és egészségkárosító)



PAN: vízben gyengén oldódik, kémiaailag 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 **prekurzor anyagai** (prekurzorok)
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

Prekurzor anyagok kibocsátásának növekedése → O₃ koncentráció növekedés

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

magas szennyezettség
(*NO, CO, VOC*)

+

kedvezőtlen meteorológiai körülmények
(*gyenge hígulás, erős besugárzás, nyári anticiklonális helyzet, sajátos
cirkulációs viszonyok*)



magas O_3 , PAN, egyéb fotokémiai termék (gázok, részecskék)
koncentráció

FOTOKÉMIAI SZMOG

(*Los Angeles-i típusú szmog*)

(*ált. az O_3 koncentrációval jellemezzük*)

Ózon:

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

PAN:

- erősen fitotoxikus anyag (növénymérég)
- 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.) és 25/2008 (X.17.) KöM-EüM-FVM együttes rendelet)

egészségügyi határérték: (8 órás mozgóátlag)	110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (~55 ppb)
tájékoztatási küszöbérték: (3 egymást követő óras átlag)	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (~90 ppb)
riasztási küszöbérték: (3 egymást követő óras átlag vagy 72 órán túl meghaladott 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (~120 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:

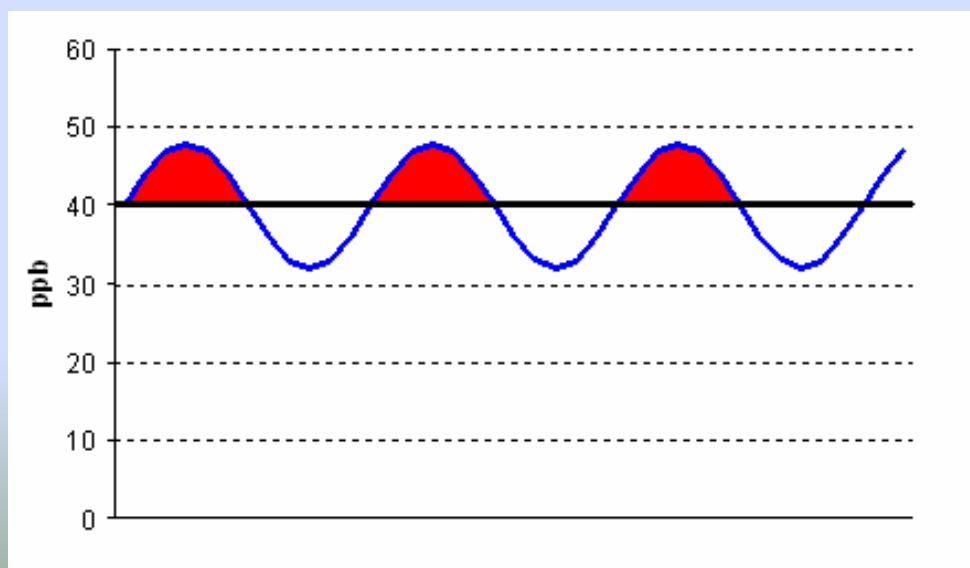
a vegetáció érzékenyebb a dózisa, mint a koncentrációra

AOT – **A**ccumulated exposure **O**ver **T**hreshold

$$\text{AOT}_x = \int c \, dt, \text{ ahol } c = \begin{cases} 0, & \text{ha } [\text{O}_3] \leq x \\ [\text{O}_3] - x, & \text{ha } [\text{O}_3] > x \end{cases}$$

ppb h
vagy
 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h}$

a vegetációs periódus
kritikus részére



AOT40 – mezőgazdasági
területekre

AOT60 - erdőkre

EU 2002/3 Irányelv a mezőgazdasági növényzet védelmére:

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

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

Ajánlás az erdők védelmére:

AOT60 10000 ppb h, az április-szeptemberi nappali (>50 W/m²) 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 O_3 kibocsátás nincs → a prekursor anyagok kibocsátását kell korlátozni

Az O_3 képződés függ:

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

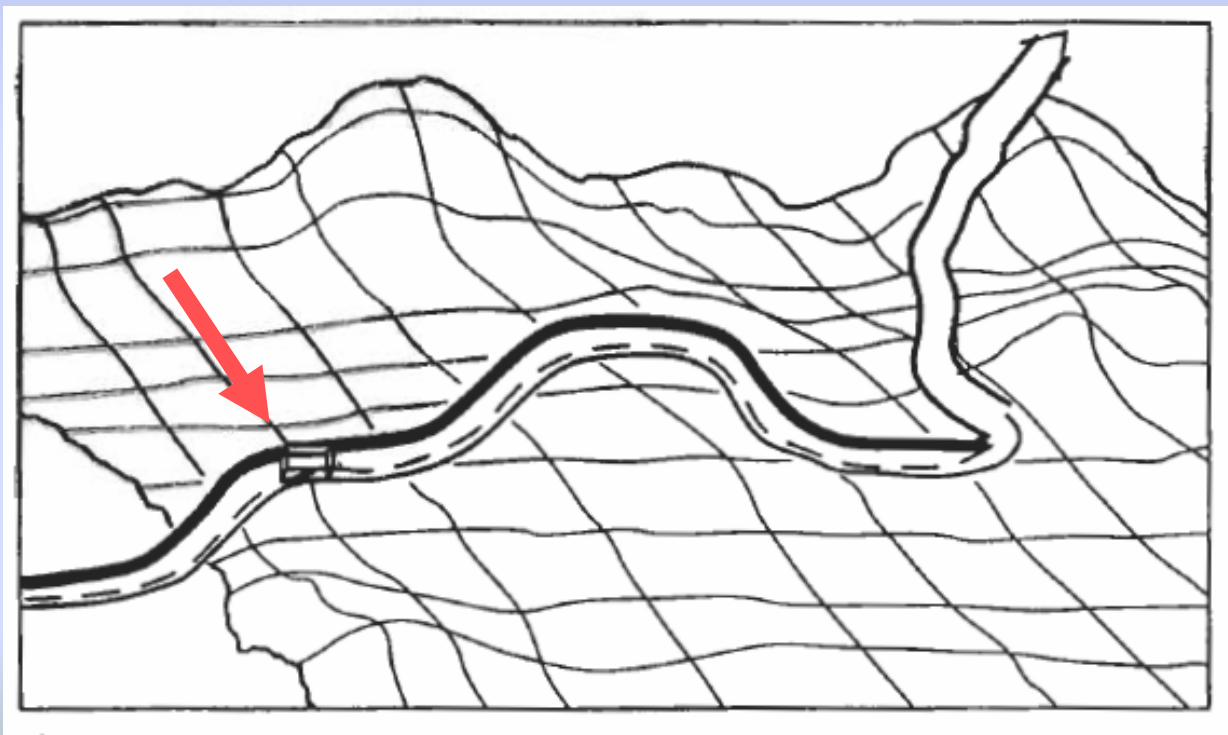
túl komplex → matematikai modellek

meteorológiai-kémiai folyamatok leírása matematikai egyenletekkel

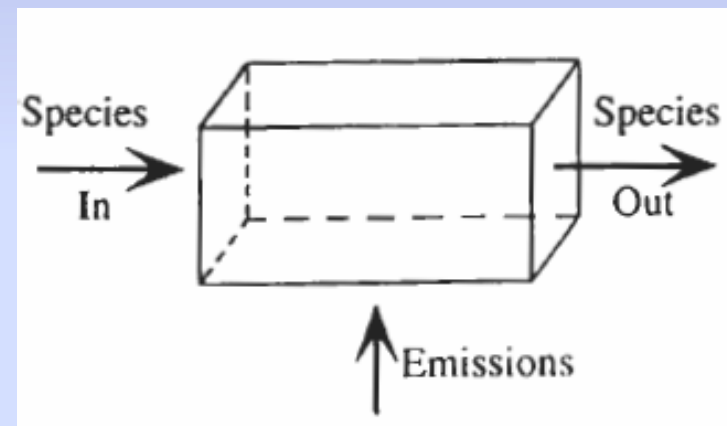
különböző felépítésű, komplexitású modellek:

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

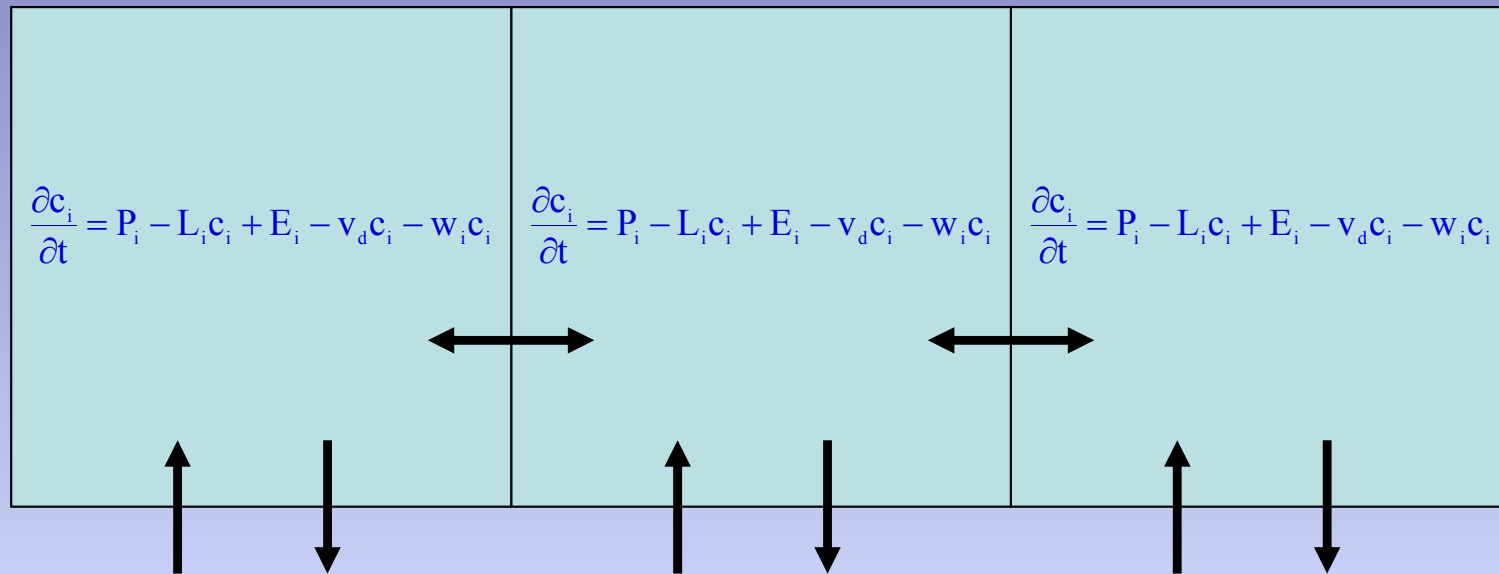
Euler-i modell (rács-modell): rögzített koordinátarendszer, (lehet 0-3 dimenziós)



Lagrange-i modell

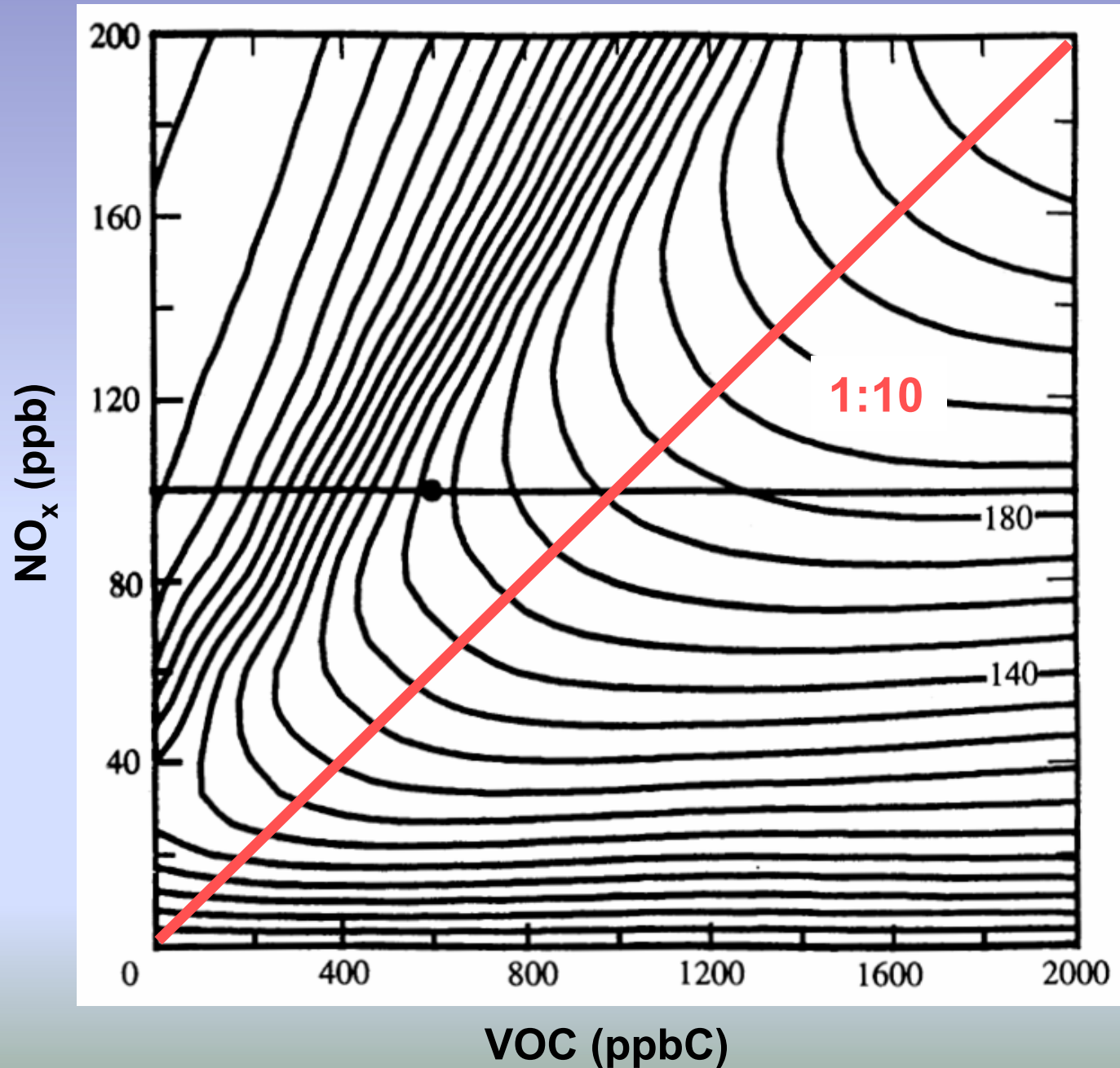


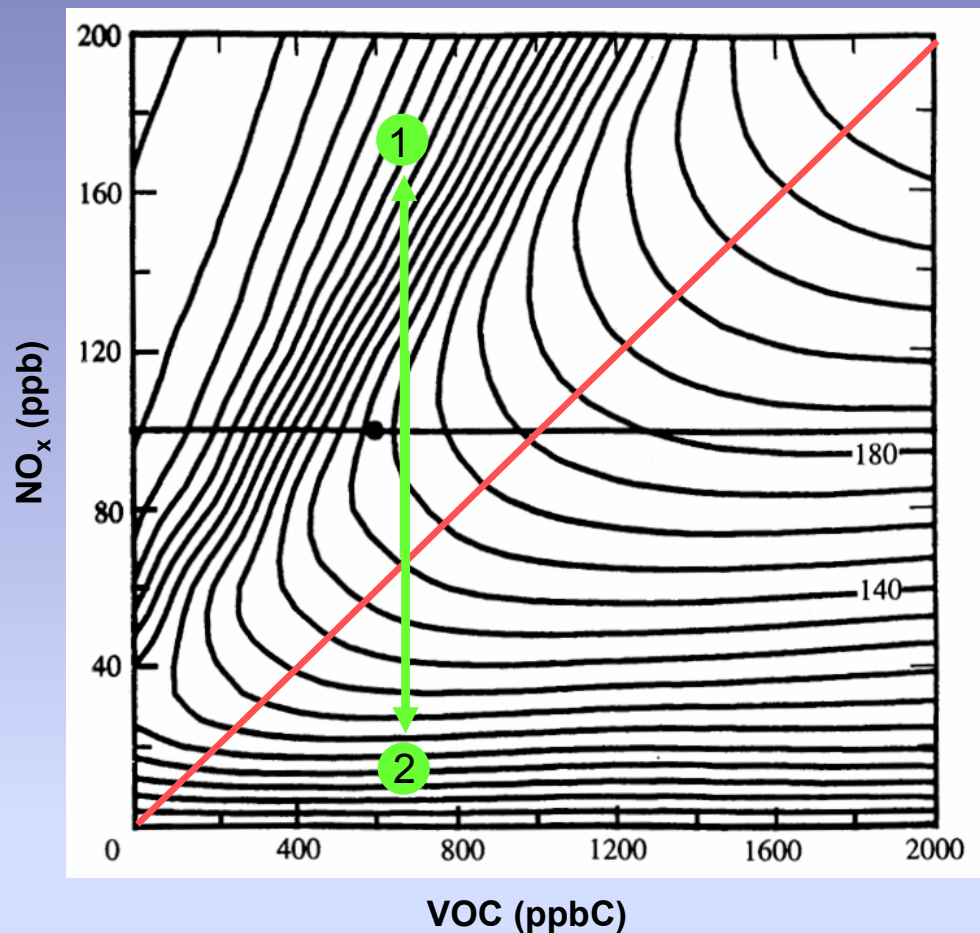
Euler-i modell



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





① NO_x több az „optimálisnál”

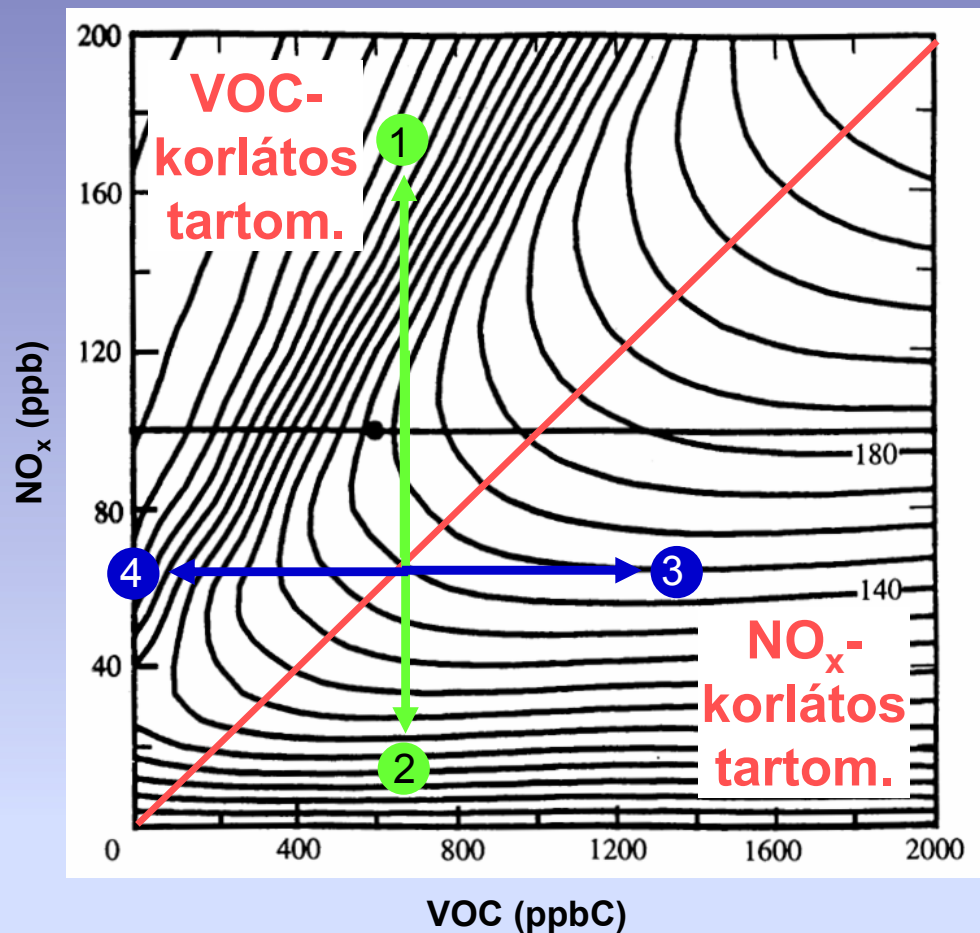
- több O_3 reagál el a többlet NO-val \rightarrow O_3 csökken
- a többlet NO csak akkor termelne több ózont, ha lenne hozzá elég peroxi gyök
- a több peroxi gyökhöz több VOC kellene

VOC-korlátos (VOC-limited) helyzet

② NO_x kevesebb az „optimálisnál”

- NO oxidáció lassul, kevesebb NO_2 termelődik \rightarrow O_3 csökken
- több NO-ra lenne szükség ahhoz, hogy a rendelkezésre álló peroxi gyököket kihasználhassuk

NO_x -korlátos (NO_x -limited) helyzet



A természetes, tiszta levegő VOC- vagy NO_x -korlátos?

Az izoprénnek jelentős évi menete van, az ózonnak nincs → ?

③ VOC több az „optimálisnál”

- nincs több NO, amit a többlet peroxi gyök oxidálhatna → nem tud/alig tud nőni az O_3 koncentráció
- a több peroxi gyökhöz több NO_x kellene

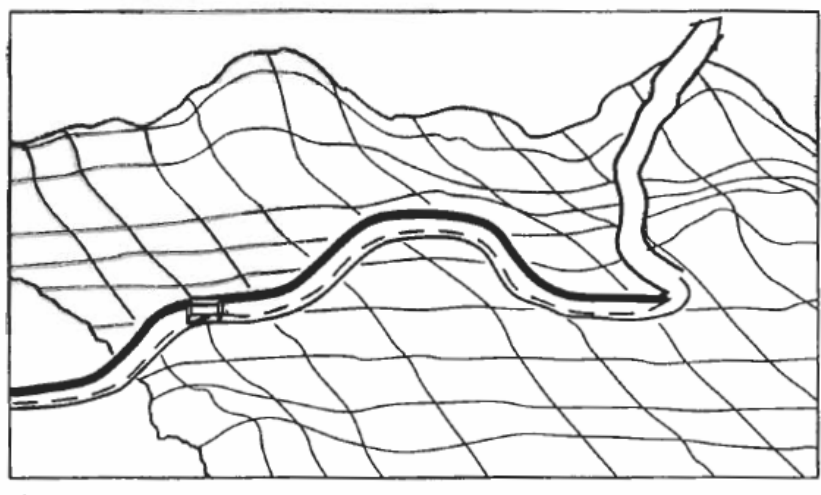
NO_x -korlátos (NO_x -limited) helyzet

④ VOC kevesebb az „optimálisnál”

- nincs elég peroxi gyök az NO oxidálásához
- az NO az ózonnal reagál → csökken az O_3 koncentráció
- több peroxi gyök kellene

VOC-korlátos (VOC-limited) helyzet

Lényeges a követendő környezetvédelmi stratégia szempontjából!

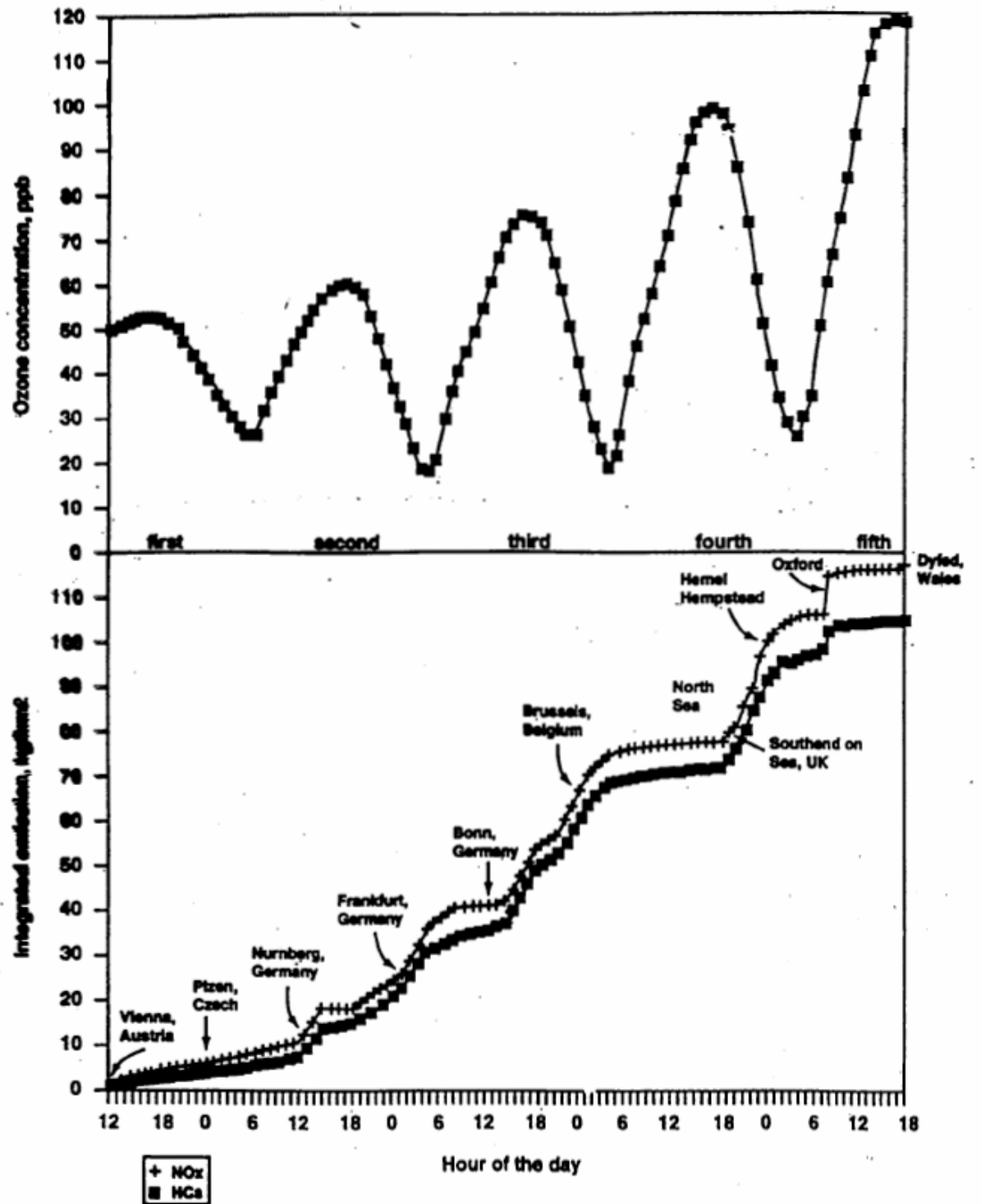


Felhalmozódás a mozgó légtömegben

Felhalmozódás vége:

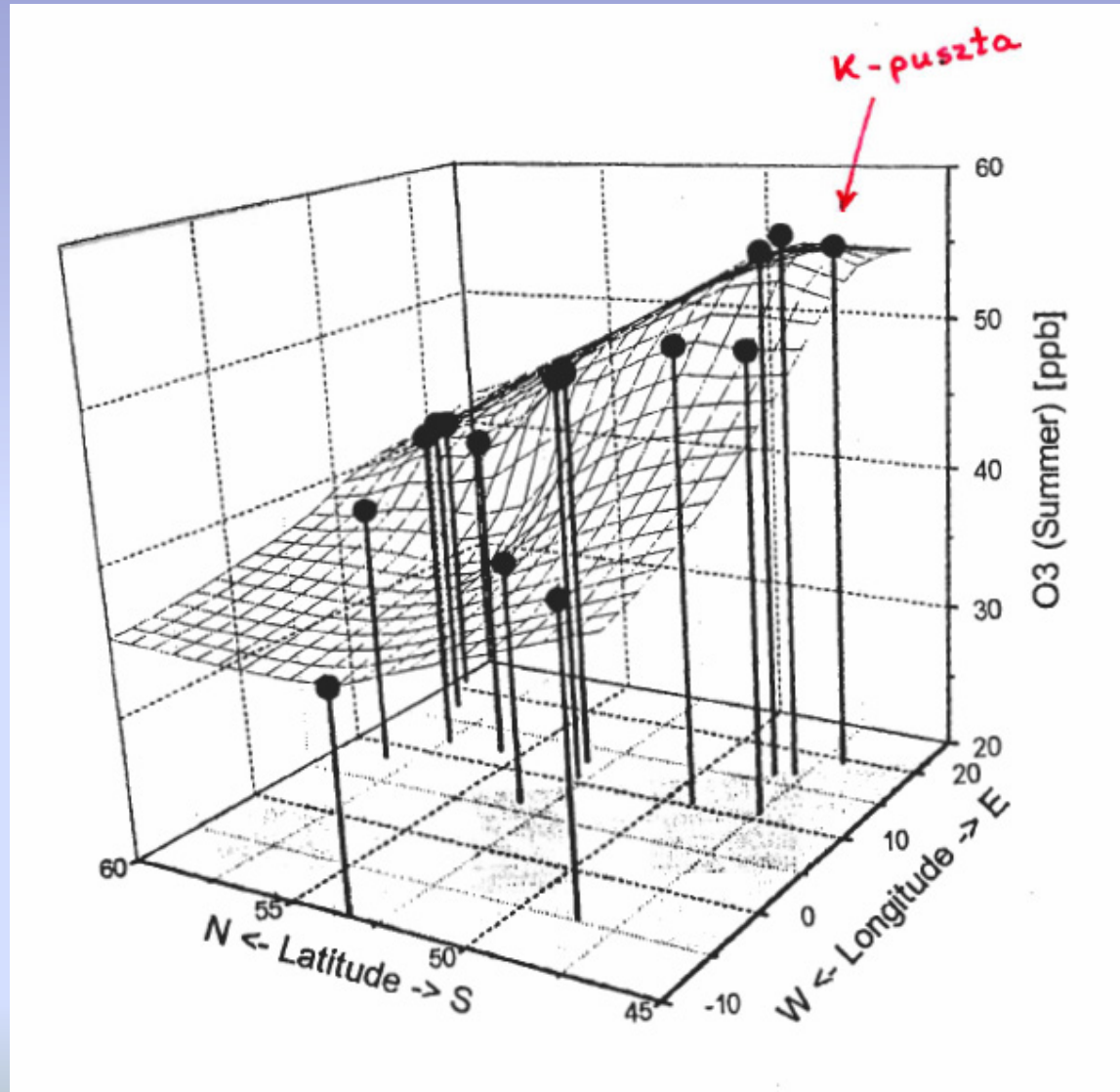
fogyás \geq keletkezés

- keletkezési sebesség csökken (pl. beborul, alacsonyabb prekursor kibocsátás)
- hígulás



Európa a nyugatias, északnyugatias légáramlások övezetében →

→ északnyugat-délkelet irányú gradiens az O₃ koncentrációban



Legmagasabb koncentrációk Magyarországon?

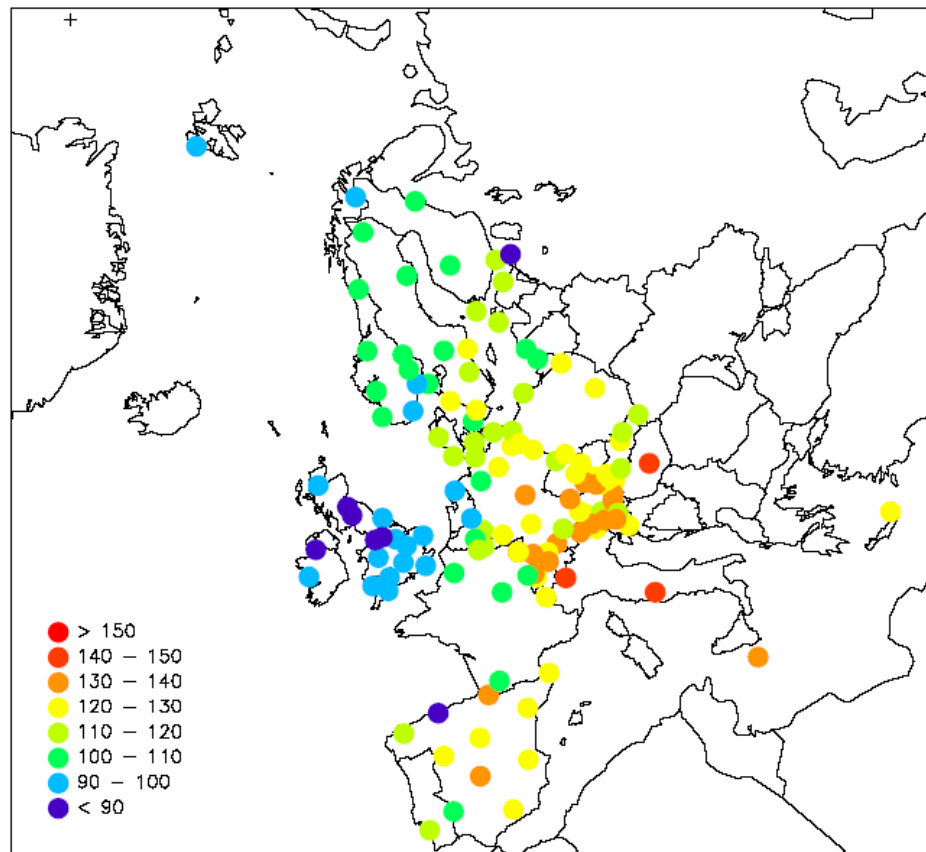


Figure 1.2: Ozone April–September 2002. 95-percentiles ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

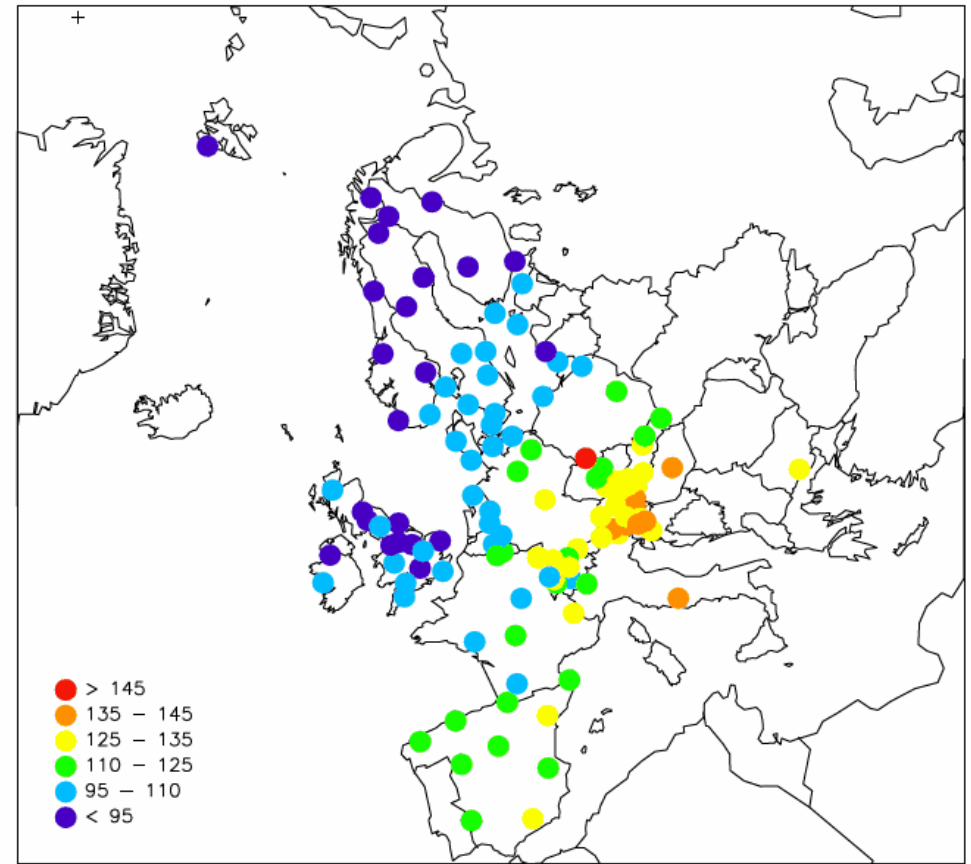


Figure 1.2: Ozone April–September 2007. 95-percentiles ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Fotokémiai szmog:

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

Ma: világszerte

lokális – pl. Mexico City, Sao Paulo, 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). **Hétféle hatás.**

Az agglomeráció a veszélyeztetett! **Városi vagy regionális szmog-riadó?**

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

Az ózon, illetve a prekursor anyagok átlépik 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 **felszínközeli ózon-koncentráció** csökkentéséről

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