

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR
METEOROLÓGIAI TANSZÉK

Fotokémiai szmog képződésének modellezése

Diplomamunka



Készítette:

Antal Krisztina

ELTE TTK Meteorológiai Tanszék

Témavezetők:

dr. Lagzi István

ELTE TTK Meteorológiai Tanszék

dr. Mészáros Róbert

ELTE TTK Meteorológiai Tanszék

Budapest, 2008.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. Troposzférikus ózon	5
2.2. Szennyezőanyag terjedési modellek	8
2.3. Magyarországi szennyezőanyag terjedési modellek	11
2.4. Kémiai reakció sémák.....	12
3. Az alkalmazott kémiai almodul.....	15
3.1. Kémiai mechanizmus	17
3.2. A mechanizmus értelmezése	22
3.3. Emisszió	23
4. Eredmények.....	25
4.1. A kifejlesztett kémiai modell tesztelése.....	25
4.2. Lagrange-modell	29
4.2.1. Lagrange modell tesztelése.....	30
4.2.2. Lagrange-modell verifikációja.....	31
5. Összefoglalás.....	41
Köszönetnyilvánítás.....	43
Irodalomjegyzék.....	44

1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben végzett vizsgálatok kimutatták, hogy Közép-Európa és benne Magyarország az egyik legnagyobb troposzférikus ózonerhelésű területek egyike (Scheel *et al.*, 1997). Nyáron, az intenzív napsugárzás és a magas hőmérséklet miatt az ózon és a többi légkörkémiailag keletkező, ún. másodlagos légszennyező anyag koncentrációja eléri, vagy gyakran meghaladja az egészségügyi határértéket. Ez annak is köszönhető, hogy a prekursor anyagoknak – amelyekből az ózon is keletkezik – a felszín közeli emissziója Európa nagy részén növekszik, továbbá az északnyugati légáramlások számos alkalommal hazánk felé szállítják a nyugat-európai országok ózonban dús levegőjét (Haszpra *et al.*, 2003). Az ózon légköri jelenléte nemcsak az emberi egészségre, hanem a természetes és a mezőgazdasági növényzetre is ártalmas. Ezért fontos az ózon terjedésének és ülepedésének minél pontosabb becslése. Erre a feladatra a TREX terjedési-ülepedési modellt használjuk. A TREX modellel korábban történt számítások során Magyarország területére határozták meg az ózonkoncentráció és ülepedés térbeli eloszlását (Lagzi *et al.*, 2004; 2006; Mészáros *et al.*, 2006). A modellfejlesztés és a számított koncentrációk mérési adatokkal történő összevetése során (Juhász, 2006) fölmerült az igény egy részletesebb, ezáltal feltételezhetően a valóságot jobban közelítő kémiai almodul használatára.

Diplomamunkám célja a TREX csatolt terjedési-ülepedési modell kémiai almoduljának egy új, részletesebb kémiai reakciómechanizmussal való felváltása, ezzel javítva a modell által szimulált eredményeket. A reakciómechanizmusok a légkörben lejátszódó folyamatok leegyszerűsített modelljei. Egy megfelelően kiválasztott mechanizmus képes megbecsülni a kémiai anyagok mennyiségét a légkörben. Ily módon olyan sémát kívántunk választani, amely figyelembe veszi a troposzférában lejátszódó legfontosabb kémiai folyamatokat, ugyanakkor nem túl bonyolult, hiszen az emisszió leltárak bizonytalansága, valamint a rendkívüli mértékben megnövekvő számítási igény nem javítaná, inkább rontaná az eredményeket. A korábban használt kémia almodell reakciósora, a GRS (Generic Reaction Set) 7 anyagfajtát és reakciót vett figyelembe (Azzi *et al.*, 1992; Lagzi *et al.*, 2004), amelyet a jelenlegi számítások során egy 16 anyagfajtát és a köztük lejátszódó reakciókat leíró sémával helyettesítettünk Van Loon munkája (1996) alapján. Az anyagfajták koncentrációváltozását implicit módon megoldható közönséges

differentiálegyenletek szolgáltatják, amelyeket külön integrálóprogram (CVODE) segítségével számítottunk.

A kiválasztott reakciósema tesztelésére a dinamikus modellek közül a box modellt választottuk, amelyben ideális keveredést tételeztünk fel és a turbulencia átkeverő hatását is elimináltuk. Vizsgálatainkat nyári, illetve téli napokra is elvégeztük, amelyek eredményei jól visszaadták az anyagfajták napi menetét. Ezt követően a légszennyezők terjedését Lagrange-i szemléletmódban vizsgáltuk. Ehhez a HYSPLIT adatbázisból származó, K-pusztára érkező trajektória útvonalakat használtuk föl. A letöltött fájlokban a box földrajzi koordinátáin kívül meteorológiai adatok is szerepeltek. Elsőként egy magyarországi emisszió katasztert alkalmaztunk a szimulációkor, majd ezt felváltottuk egy egész Európát lefedő kibocsátási mezővel, továbbá figyelembe vettük a keveredési réteg változását és a borultság szerepét is.

A dolgozatomban először a troposzférikus ózon keletkezéséről, majd a modellszámítások lehetőségéről, valamint fontosságáról írok. Ezután áttekintést nyújtok általánosságban a kémiai modellekről, majd részletesen bemutatom az általunk használt sémát. Elemzem az alkalmazott reakciómechanizmust és annak megoldhatóságát. Az eredmények között bemutatom a Lagrange-i szemléletű modell tesztelését, szimulációkat 1998 júliusára vonatkozóan, valamint a K-pusztára történő becslések mérési eredményekkel történő összevetését. Dolgozatomat rövid összefoglalással zárom.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Troposzférikus ózon

A troposzférikus ózon másodlagos légszennyezőanyag, ami azt jelenti, hogy nem közvetlenül kerül a légkörbe, hanem az ott lévő elsődleges légszennyező anyagokból fotokémiai reakciók során keletkezik.

Az elsődleges és másodlagos légszennyezők koncentrációjának ismerete lényeges feladat, hiszen mind térben, mind időben nagy változékonyságot mutatnak. Ilyen elsődleges légszennyezők a szén-monoxid, a kén-oxidok és nitrogén-oxidok, valamint másodlagos az ózon. Kedvezőtlen meteorológia feltételek mellett a másodlagos légszennyezők a légkörben feldúsulhatnak és kialakíthatják a fotokémiai szmognak nevezett jelenséget. Kutatások során fény derült arra, hogy a nitrogén-oxidokkal, szén-monoxiddal és reaktív szénhidrogénekkal erősen szennyezett levegőben az intenzív napsugárzás hatására olyan (foto)kémiai folyamatok játszódnak le, amelyek erősen egészség- és környezetkárosító anyagok keletkezéséhez vezetnek (*Bérces és Turányi, 1991*). A folyamatot az alábbi egyenlettel foglalhatjuk össze:



amelyben az NMOC a nem-metán szerves vegyületeket, NO_x a nitrogén-oxidokat (NO és NO_2) jelöli.

A fotokémiai levegőszennyezést legfőképp a magas oxidáns (főleg ózon, illetve PAN – peroxi-acetilnitrát) koncentráció és az aeroszol részecskék számának megnövekedése folytán bekövetkező látástávolság romlása jellemzi. Az oxidáns-képződést jelentősen befolyásolja a napfény, ezen keresztül a hőmérséklet, borultság, tehát a jelenség leginkább a nyári hónapokban fordulhat elő és okozhat gondokat.

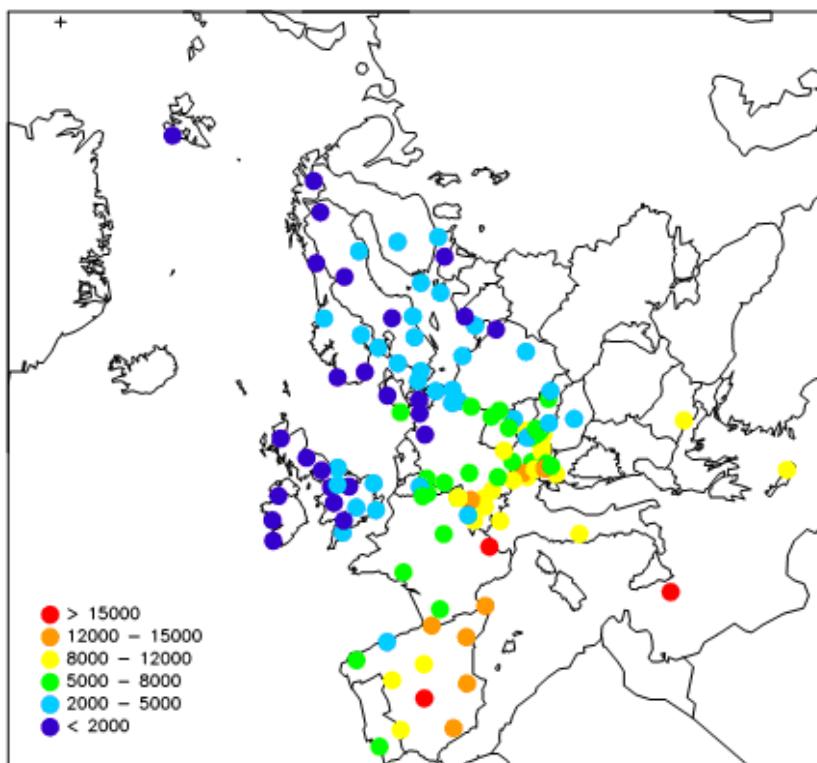
A troposzférikus ózonnak kétféle forrása ismert. Az egyik a már említett, amely fotooxidáns folyamatok során keletkezik a troposzférában prekursor anyagokból, a másik forrás a sztratoszférában keletkező ózon, ami a troposzférába keveredik. Utóbbi forrás átlagosan csupán néhány százalékát teszi ki a teljes troposzférikus ózon mennyiségének (*Guicherit and Roemer, 2000*), emiatt a modellekben gyakran teljesen elhanyagolják ezt a

hatást. A nyári hónapokban észlelhető tartósan magas ózonszintek egyértelműen a fotokémiai ózonképződés következtében jönnek létre. Mérések szerint Magyarországon magasabb ózonkoncentrációk időnként már március–április folyamán is előfordulhatnak. Ennek a tavaszi csúcsnak az oka nem elsősorban a helyben keletkezés, hanem a sztratoszféra-troposzféra légcseréjekor történő ózonleáramlás, hiszen a sztratoszférában tavasszal maximális ózonkoncentráció jelentkezik, amely a diszkontinuitási felületek, intenzív időjárási frontok mentén lekeveredik a troposzférába (Sándor *et al.*, 1994). Továbbá vizsgálatok bizonyítják, hogy magas ózonkoncentráció, illetve határérték túllépések főként anticiklonális időjárási helyzetek alkalmával fordulnak elő hazánkban, amikor magas nyomású, felhőoszlató hatású képződmény helyeződik az ország fölé, amely intenzívebb besugárzást tesz lehetővé, ami pedig köztudottan kedvez az ózonképződésnek (Debreczeni, 2006).

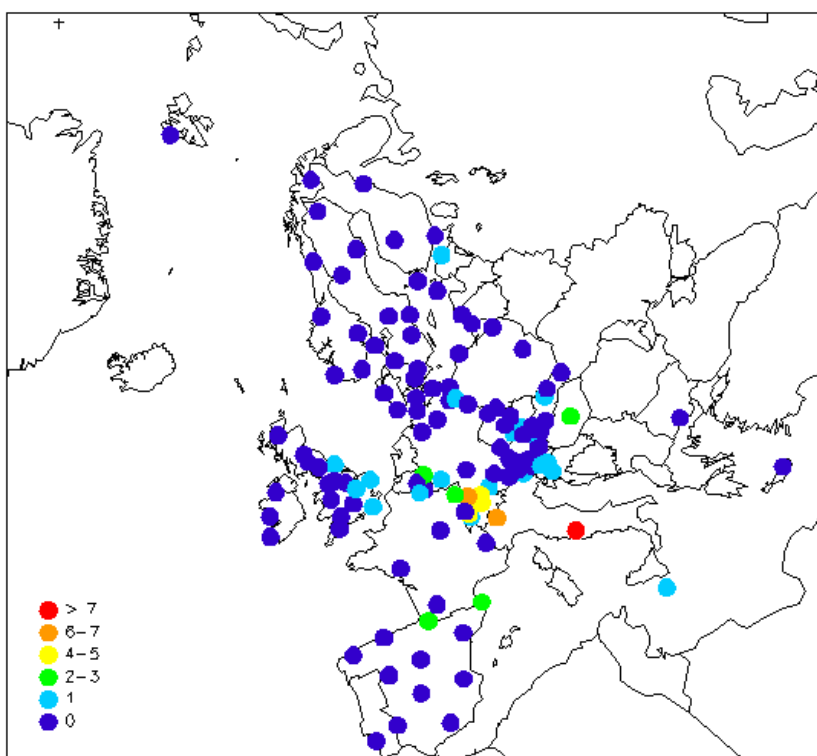
Az ózon keletkezését az ózon prekursorok (előanyagok) jelentősen meghatározzák, mint például nitrogén-oxidok, a reaktív szén-hidrogének és a szén-monoxid. Ezen anyagok emissziója térben és időben nem homogén. Elsősorban a közlekedésből, a belső égésű motorok égéstermékeiként jutnak a levegőbe, valamint az energiatermelés és az ipari folyamatok szennyezőanyag kibocsátása révén, ezenkívül a bioszféra természetes szénhidrogén (izoprén) kibocsátását is figyelembe kell venni. Miután a légkörbe kerültek ezen anyagok, a transzportfolyamatok tovább alakítják a mezők térbeli szerkezetét, miközben a kémiai és a fizikai folyamatok is változtatnak a kialakult helyzeten. Összefoglalva, a helyi ózonszintet az emisszió, a meteorológiai tényezők, valamint a fizikai és kémiai folyamatok együttesen határozzák meg.

Az 1990-es években végzett nemzetközi kutatások kimutatták, hogy Ausztria és Magyarország Európa ózonnal egyik leginkább terhelt régiójához tartozik (Scheel *et al.*, 1997). Ennek egyik oka, hogy a prekursor vegyületek felszín közeli emissziója Európa nagy részén növekszik (Haszpra 1991; Hjellbrekke and Solberg, 2002) és az északnyugati légáramlások gyakran erre a területre sodorják a nyugat-európai országok ózonban dús szennyezőanyag csóváját (Haszpra *et al.*, 2003). A **1. és 2. ábrán** – az AOT40 (egészségvédelmi küszöbérték) és a $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (tájékoztatási küszöbérték) ózon határértéket meghaladó napok száma – is jól látható, hogy Magyarország a közép-európai térség egyik leginkább szennyezett területe. Megjegyzendő, hogy az elmúlt néhány évben az ózonkoncentráció növekvő trendje a prekursor vegyületek kibocsátását megszorító intézkedéseknek köszönhetően mérséklődött (Jonson *et al.*, 2006), de ennek ellenére is lényeges ismernünk ezen koncentrációértékek tér- és időbeli eloszlását. E feladathoz

hatékony segítséget nyújtanak a modellek, hiszen mérések csak korlátozottan állnak rendelkezésre.



1. *ábra* AOT40 térkép 2004 nyári időszakára (Forrás: EMEP)



2. *ábra* A 180 µg/m³ ózonkoncentráció határértéket meghaladó napok száma 2004-ben (Forrás: EMEP)

2.2. Szennyezőanyag terjedési modellek

A matematikai modellezés célja elsősorban összetett, egymással kölcsönhatásban álló, nem feltétlenül lineáris fizikai, kémiai és biológiai folyamatok egységes leírása. Fontosságát az indokolja, hogy sok esetben ezek a folyamatok laboratóriumi kísérletekkel nem tanulmányozhatók, és elegendő mérési eredmény sem áll rendelkezésünkre, hogy ezen folyamatok tényleges viselkedését megértsük. Bár egyre nagyobb teret hódít magának a modellezés, a mérések fontosságáról nem szabad megfeledkeznünk, melyek bemenő paramétereket szolgáltatnak a modellek számára, valamint a modellezett eredmények ellenőrzésére is szolgálnak. Tehát a modellszámítások és a megfigyelések kölcsönösen kiegészítik egymást.

Európában először a főként modell-számításokkal foglalkozó PHOXA (Photochemical Oxidants and Acid Deposition) (Meinl *et al.*, 1989) program azonosította a magas ózon-koncentrációval terhelt területeket, Magyarországot is ebbe a régióba sorolva. Az OXIDATE program szintén modell-számításokkal foglalkozott, valamint nyugat-európai ózon és nitrogén-oxid mérő hálózatot szervezett a valós helyzet felmérésére. Ezen mérési eredmények mutatták ki, hogy a felszínközeli ózon-koncentráció északnyugat-délkeleti gradienssel rendelkezik. A program csupán három évig működött, majd szerepét átvette az EMEP, illetve a TOR program.

Az 1970-es évek végén létrehozott EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe) mérési-kutatási programja a szennyezőanyagok nagytávolságú, országhatárokat átlépő transzportjának vizsgálatával foglalkozik, valamint egész Európára kiterjedő modellszámítások elvégzését is megkezdte (Simpson and Hov, 1990).

A TOR (Tropospheric Ozone Research) program (1988–1995) célja az Európa feletti ózon-koncentráció változások mérésekkel és modell-számításokkal történő vizsgálata volt. Emellett meghatározták a foto-oxidánsok kémiáját és transzportját, valamint az ózon mozgását a határréteg és a szabad troposzféra, illetve a troposzféra és a sztratoszféra között. A további, illetve az új vizsgáldásokat a TOR-2 program foglalta magába, mely célkitűzései a további ózon-, elsődleges és másodlagos prekursorok megfigyelése volt. Speciálisabb vizsgálatokat is végeztek a vertikális transzport és annak változásai kapcsán, valamint méréseket folytattak a magasabb földrajzi szélességeken (Lindskog *et al.*, 2003).

A levegőkémiai modellek, amelyekkel mi is foglalkozunk, lehetőséget nyújtanak egyetlen tényező megváltoztatásával a teljes rendszerre gyakorolt hatás tanulmányozására. Így megfigyelhetők a visszacsatolási folyamatok, valamint az adott változásra való érzékenység. Segítségükkel azon területek szennyezettségi szintjét is megbecsülhetjük, ahol a mérések nagyon ritkák.

A légkörben végbemenő folyamatok becslésére statisztikus és dinamikus modellek alkalmazhatók. A statisztikus modellek korábbi mérések statisztikai elemzésével, kis számú paraméter figyelembevételével becslik a várható koncentrációt. Nem képesek az időben változó folyamatokat nyomon követni, az évek során megváltozott kibocsátás (mennyiség, összetétel, területi eloszlás) hatását figyelembe venni, ezért nem alkalmasak a beavatkozások hatásának becslésére. A dinamikus modellek adott kiindulási helyzetből fizikai és kémiai folyamatok matematikai leírásán keresztül becslik az ózon és egyéb légszennyezők koncentrációjának térbeli és időbeli alakulását (*Mészáros, 1997; Seinfeld and Pandis, 1998; Jacobson, 1999*). Előnyük, hogy képesek az időben változó folyamatokat az aktuális feltételekből kiindulva nyomon követni. Hátrányuk, hogy a modellek fejlesztése jelentős munkaráfordítással jár.

A dinamikus modellek a leírni kívánt jelenségek, folyamatok nagyságrendje, kiterjedése szerint osztályozhatók. Az **1. táblázat** foglalja össze a napjainkban leggyakrabban használt kémiai-transzport modelleket, az általuk használt mérettartomány alapján. A modellekről áttekintést ad *Baklanov et al., (2007)* munkája.

Mikroskála	AERMOD MICTM	<i>Cimorelli, et al., 2004</i> <i>Schlünzen et al., 2004</i>
Mezoscála	AERMOD CALGRID CAMx (Comprehensive Air quality Model) CHIMERE CMAQ EMEP EPISODE FARM (Flexible Air Quality Regional Model) FLEXPART MARS MATCH MECTM MOCAGE MUSE (Multiscale for the Atmospheric Dispersion of Reactive Species) NAME III TREX	<i>Cimorelli, et al., 2004</i> <i>Yamartino et al., 1992</i> <i>Morris et al., 2001</i> <i>Schmidt, et al., 2001,</i> <i>Bessagnet, et al., 2004</i> <i>Appel et al., 2007</i> <i>Simpson et al., 2003</i> <i>Gronski et al., 1992</i> <i>Gariazzo et al., 2007</i> <i>Stohl et al., 1998, 2005</i> <i>Moussiopoulos et al., 1995,</i> <i>1997</i> <i>Langner et al., 1998</i> <i>Lenz et al., 2000</i> <i>Michou and Peuch, 2002</i> <i>Sahm et al., 1998</i> <i>Ryall, 2004</i> <i>Lagzi et al., 2006,</i> <i>Mészáros et al., 2006</i>
Macroskála	CHIMERE EMEP FLEXPART MATCH MOCAGE NAME III	<i>Schmidt et al., 2001,</i> <i>Bessagnet et al., 2004</i> <i>Simpson et al., 2003</i> <i>Stohl et al., 1998, 2005</i> <i>Langner et al., 1998</i> <i>Lenz et al., 2000</i> <i>Ryall, 2004</i>

1. táblázat Kémiai-transzport modellek

2.3. *Magyarországi szennyezőanyag terjedési modellek*

Hazánkban is több terjedési modellt fejlesztettek ki, illetve adaptáltak az elmúlt évtizedekben. A következőkben ezekről adok egy rövid áttekintést.

1984–1989 között az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete és az OMSZ Központi Légekörfizikai Intézete egy Lagrange-típusú modellt dolgozott ki Budapest légszennyezettségének leírására. A trajektória visszakövetés módszerét alkalmazták, a légcellában advekcója során a szennyezőanyagok koncentrációja az emisszió, a kiülepedés és a kémiai reakciók következtében változott (*Haszpra et al.*, 1987).

Az ISC2 (Industrial Source Complex 2) programot az 1990-es években adaptálta a Központi Kutató Intézet Atomenergia Kutatóintézete. Ez egy Gauss-típusú terjedési modell, amely különböző pontforrásokból származó szennyezőanyag – főként kén-dioxid és vanádium – terjedését képes szimulálni.

A Cambridge Environment Research Consultants (CERS) által kifejlesztett Atmospheric Dispersion Modelling System városi skálájú légköri diszperziós modelljét (ADMS-Urban) (*Carruthers et al.*, 1997) a DASY Döntés- és Rendszerelemző Kft. adaptálta Budapest területére az 1990-es évek végén. A modell a városban előforduló különböző forrásokból (ipari, szolgáltatói, háztartási és közlekedési) a légkörbe bocsátott szennyezőanyagok terjedését szimulálja, valamint három napos levegőminőségi előrejelzést készít (www.otk.hu/cd05/1szek/Pataki%20Ildik%C3%B33.htm).

Szintén az 1990-es évek végén az amerikai környezetvédelmi ügynökség (EPA) által kidolgotott OZIPR (Ozone Isopleth Package) modelljével folytattak szmog előrejelzéseket Budapest területére. A következő 10 órára készültek szimulációk a primer szennyezők emissziójának és a meteorológia elemek összességének függvényében (*Baranka*, 1999).

A MEDIA levegőszennyezettségi modellt 1989-ben a Meteo France fejlesztette ki, amelyet az OMSZ 1997-ben adaptált. A Szolgálat célja a szennyezőanyagok diszperziójának előrejelzése volt, arra az esetre, ha az atmoszférába kerül egy potenciálisan veszélyes anyag. Az előrejelzés során megválaszthatók a pontforrás koordinátái, a kibocsátás időtartama, a szennyezőanyag fajtája, valamint az emisszió intervalluma (*Ferenczi and Ihász*, 2003).

A RODOS (Realtime On-line Decision Support) valós idejű, online, nukleáris baleset döntéshozói rendszert (*Ehrhardt et al.*, 1997; *Mikkelsen et al.*, 1997) 2003 végére beüzemelte az Országos Katasztrófavédelmi Főigazgatóság. Európa már 20 országában

sikeresen alkalmazzák ezt a programot a lehetséges országhatárokon átnyúló nukleáris események kezelésére. A rendszer alkalmas még vegyi és biológiai vészhelyzetek kezelésére, illetve folyók és tavak radioaktív szennyeződésének vizsgálatára.

Az Országos Meteorológia Szolgálat 2004–2005-ben adaptált, valamint továbbfejlesztett egy lokális skálájú szennyezőanyag terjedési modellt, az AERMOD-ot. Ez a modell egy (második generációs) diszperziós modell, amellyel főleg ipari források (pont, terület, térfogat) szabályozás-orientált modellezése végezhető el. Elsősorban a környezetvédelmi felügyelőségek megkeresésére a jelenleg működő, illetve a tervezett ipari források környezetre gyakorolt légszennyező hatását vizsgálja (*Steib and Labancz, 2005*).

2004-ben az Országos Atomenergia Hivatal és az OMSZ célul tűzte ki egy trajektória számoló csomag létrehozását. Ennek érdekében a már több országban alkalmazott FLEXTRA 3.0 modell forráskódját a Münchener Egyetem weboldaláról letöltötték és sikeresen adaptálták hazánkban. A modell 5-féle trajektóriát számol backward és forward módon: izobár szintekre, a keveredési rétegben, modell szintekre, izentróp felületekre és 3 dimenziós módon, a vertikális komponens figyelembe vételével.

Baleseti modellezésre a FLEXPART modellt alkalmazzák. A modell segítségével a szennyezőanyagok (radioaktív és egyéb, mint pl.: O₃, NO₂, stb.) nagytávolságú transzportját, diffúzióját, száraz és nedves ülepedését tudják meghatározni. A szennyeződés forrása lehet pont, vonal, területi vagy térfogati forrás. A modell felhasználható ún. backward és forward módban is (*Stohl et al., 2005*; www.met.hu).

Az Eötvös Loránd Tudományegyetemen a saját fejlesztésű TREX (Transport-Exchange terjedési-ülepedési) modellel folynak szimulációk folyamatos szennyezőanyag terhelés, valamint eseti kibocsátások terjedésének és ülepedésének meghatározására (*Lagzi et al., 2006*; *Mészáros et al., 2006*).

Munkám során a TREX modell fejlesztésében vettem részt, konkrétan a kémiai almodul fejlesztésében, tesztelésében és alkalmazásában.

2.4. Kémiai reakció sémák

A továbbiakban a levegő minőségi modellezés alkalmával használt kémiai reakciósémákról lesz szó.

A megfelelő fotokémiai mechanizmus kiválasztása a levegőminőség modellezés egyik legfontosabb része. A troposzférában lejátszódó fotokémiai mechanizmusok az alsó atmoszférában zajló folyamatok matematikai leírásai, nagyszámú kémiai reakcióval az elsődleges és másodlagos légszennyezők között. Ezekben a modellekben nem a légkörben ténylegesen lejátszódó folyamatok jelennek meg, csak annak egy különböző mértékben egyszerűsített sémája. A kémiai reakciók a valóságban számos köztes, nem stabil anyagot is előállítanak, amelyek gyorsan eltűnnek és megfelelő eszközök hiányában nehezen detektálhatók. Egyúttal, a lehetséges anyagok száma miatt a tökéletes mechanizmus leírása számítási problémákat vet fel. Emiatt elengedhetetlen a nagy mechanizmusok redukciója olyan mechanizmusokká, amelyek kevesebb anyagfajtát és reakciót tartalmaznak, de a fotokémiai szmog kialakulásában jelentős szerepet játszó anyagfajták időbeli változását viszonylag kis hibával írják le (*Lagzi, 2004*). Emellett nem elhanyagolható szempont a modell futási ideje sem. Ennek érdekében az anyagokat csoportosítják szerves (elsősorban VOC-ok) és szervetlen összetevőkre (NO_x , O_x , SO_x , HO_x). Ezen mechanizmusok megoldásának egyenletei nagyon összetettek, nemlineáris merev egyenletrendszer alakot vesznek fel, emiatt lényeges elkerülni a szükségtelen, komplex összefüggések bevezetését az egyenletekbe.

Már több kutató végzett kutatásokat a fotokémiai sémákat illetően. Az egyik ilyen összehasonlító elemzés *Jimenez et al. (2003)* munkájában olvasható. Hét reakciósémát vettek össze. Az **LCC** (Lurmann, Carter and Coyner), a **CBM-IV** (Carbon Bond Mechanism-IV), a **RADM2** (Regional Acid Deposition Model-2), az **EMEP** (European Monitoring and Evaluation Program), a **RACM** (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism), a **SAPRC99** (Statewide Air Pollution Research Center-99) és a **CACM** (Caltech Atmospheric Mechanism) reakció sémákat. Az eltérések ezek között a sémák között a reakció mechanizmus felépítésében a reakciópartnerek száma és a közöttük létrejött reakciók – a reakciósebességi állandók hőmérséklet és nyomás függésében, valamint a numerikus integráló algoritmusban voltak. Azt tapasztalták, hogy a modellekben az ózon koncentrációja erősen függ a NO és NO_2 koncentrációktól, és a reakciójuktól a troposzférában, valamint a PAN keletkezés/fogyás arányától. Ebben a tanulmányban a legnagyobb eltérés az ózon keletkezését illetően az összes futtatás között kevesebb, mint 20% volt. Az átlagosan becsült értéktől való eltérés 10%-on belül maradt. A legtöbb eltérés a modellek között az ózon koncentrációját illetően, a HO_2 ózon bontó folyamatainak különbözősége miatt jött létre.

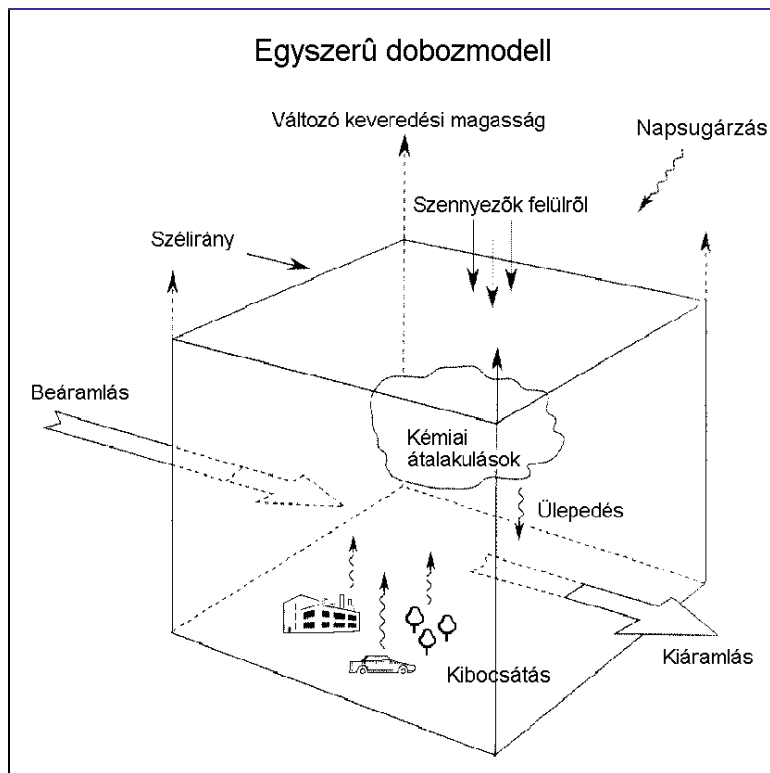
Tehát azt a megfelelő mechanizmust kell kiválasztani, amely nem tartalmazza több száz anyag több ezer reakcióját, de nem is redukálja le túlságosan a résztvevő anyagok számát. A cél olyan séma alkalmazása, amely jól visszaadja a helyi viszonyok mellett kialakuló ózonszinteket a troposzférában.

Célom az volt, hogy a TREX modell kémiai almodelljében eddig használt GRS (Generic Reaction Set) mechanizmust (*Azzi et al.*, 1992; *Lagzi et al.*, 2004) kicseréljem egy valamivel részletesebbre. Erre azért volt szükség, mert a 7 anyagfajtát és a köztük lejátszódó reakciókat figyelembe vevő séma felülbecsli a vidéki területeken kialakuló ózon koncentrációkat. Így kiválasztottunk egy 16 anyagfajta 17 reakcióját tartalmazó sémát, amelytől a számítási és mérési eredmények közötti jobb egyezést vártuk.

3. Az alkalmazott kémiai almodul

A kiválasztott kémiai mechanizmus modellezésére a dinamikus modellek közül a box modellt választottuk.

A box modell (3. *ábra*) egységnyi térfogatot tartalmazó doboz modell. A dobozba a felszíni forrásokból jut a kémiai anyag. Erre hat a horizontális mozgásból származó advekció, illetve a doboz tetején a turbulens diffúzió átkeverő hatása. A boxban fotokémiai és termikus folyamatok zajlanak le, amelyek csökkentik a reaktív komponensek mennyiségét, ezáltal növelik a végtermékek koncentrációját. Végül az ülepedő anyagok a felszínre kerülnek. A modell időfüggő, így idő szerinti integrálással oldható meg, amihez szükség van kezdeti és határfeltételekre. A modell időléptékét a tanulmányozandó folyamatok léptékével kell összehangolnunk. Esetünkben, mint azt a későbbiekben látni fogjuk a reakciók sebességei között több nagyságrendbeli eltérés tapasztalható, ezért megfelelő numerikus módszert kell választani, hogy a megoldás stabil és konvergens maradjon.



3. *ábra* A box modell vázlata

Matematikailag a boxban lejátszódó változásokat elsőrendű közönséges differenciálegyenlet-rendszerrel lehet leírni, alkalmazva a megfelelő kezdeti feltételeket:

$$\frac{d\vec{c}}{dt} = \vec{F}(\vec{c}), \quad \vec{c}(t_0) = \vec{c}_0, \quad (2)$$

ahol \vec{c} az anyagfajták koncentrációvektora, $\vec{F}(\vec{c})$ a kémiai átalakulásokat reprezentálja, illetve \vec{c}_0 az anyagfajták kezdeti koncentrációvektora. Az egyenletrendszer megoldása során a bal oldalt időben diszkretizáljuk, ekkor a következő kifejezést nyerjük:

$$\frac{\vec{c}(t_{i+1}) - \vec{c}(t_i)}{\tau} = \vec{F}(\vec{c}(t_{i+1})), \quad (3)$$

ahol $\vec{c}(t_{i+1})$ és $\vec{c}(t_i)$ a t_{i+1} és a t_i időpontokhoz tartozó koncentrációk és τ a numerikus megoldás során alkalmazott időlépés. Az új időpontban az anyagfajták koncentrációkészlete az alábbi módon számítható:

$$\vec{c}(t_{i+1}) = \vec{c}(t_i) + \vec{F}(\vec{c}(t_{i+1}))\tau. \quad (4)$$

A felírt numerikus séma implicit, ami azt jelenti, hogy az eredeti egyenlet jobb oldalán lévő függvények az új időlépéshez tartozó koncentráció értékeket tartalmazzák. A légkörkémiai folyamatok merev egyenletrendszert eredményeznek, amelyek megoldásai hatékonyan csak implicit módszerekkel oldhatók meg. Az (4) rendszert, megfelelő kezdeti koncentrációkészlettel, erre a célra fejlesztett CVODE numerikus integráló függvényekkel oldottuk meg.

A box modell kétféle szemléletmódban fejleszthető tovább. Az egyik, ha a dobozokat a felszínhez rögzítjük és a kémiai változásokat az adott földrajzi helyre (dobozokra) vonatkozóan határozzuk meg, ezt Euler-féle leírásnak nevezzük. A másik a Lagrange-féle, mikor egy doboz mozog a légáramlással együtt.

Munkánk során két modellt alkalmaztunk. A tesztfutásokat box modellel végeztük, hogy megvizsgáljuk a reakciópartnerek koncentrációváltozásának időbeli menetét. Ezután a K-pusztai mérőállomásra Lagrange-visszakövetést alkalmaztunk. A Lagrange-modellel a légáramlásokkal együtt mozgó, térben homogén összetételűnek feltételezett elemi

légrészek termodinamikai állapotának és helyzetének az időbeni változása adható meg. Előnye az egyszerűbb matematikai leírásmód. A rendszer időbeli változása egy közönséges differenciálegyenlet-rendszer megoldásával lehetséges megfelelő kezdeti feltételekkel. Egy futtatás során egyetlen légcella útja írható le. Ezek a modellek nem, vagy csak pontatlanul tudják leírni a függőleges anyagáramokat és a szennyeződés hígulását. A turbulens diffúzió elhanyagolásából származó hiba a légcella méretének növelésével csökkenthető, így azonban egyre kevésbé érvényesül a térbeli homogenitás.

Az Euler-moddal a termodinamikai állapotváltozók és a szélességek lokális – a tér (x, y, z) pontjában bekövetkező – időbeli változása vizsgálható. A rendszert leíró egyenletek egy parciális differenciálegyenlet-rendszert alkotnak, amely az anyagfajták térbeli és időbeli változását írják le.

3.1. *Kémiai mechanizmus*

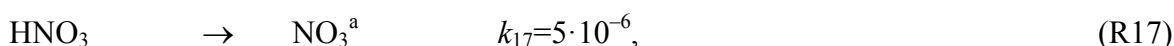
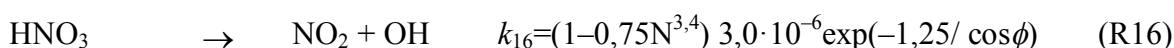
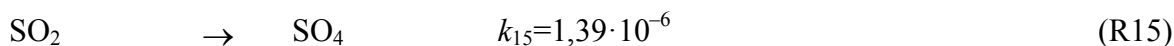
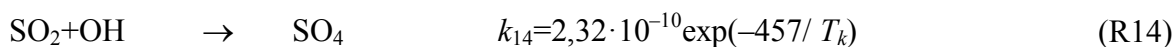
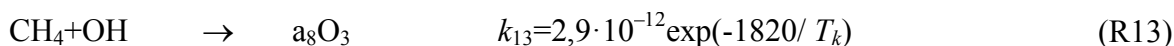
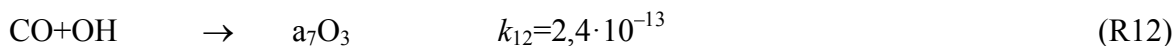
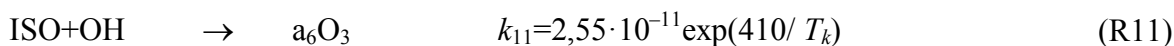
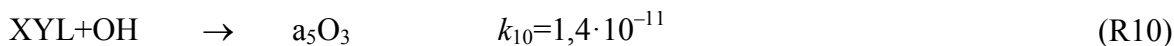
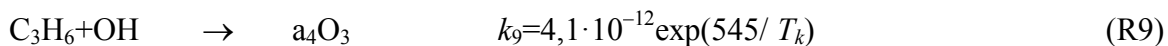
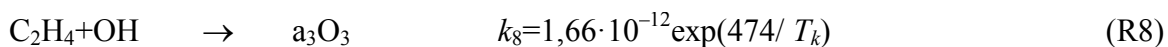
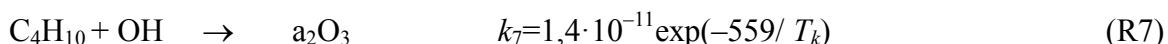
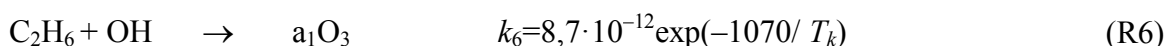
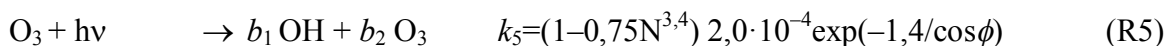
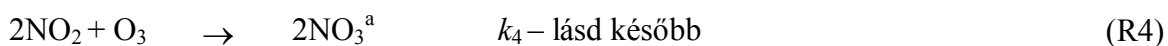
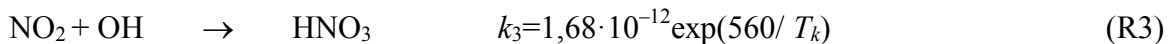
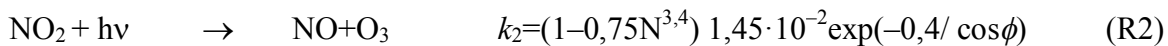
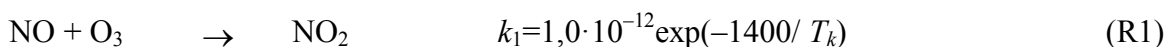
Munkánk során az ózon kémiai folyamataival foglalkozunk. A folyamatokat egy box modellben vizsgáltuk. A box modellel egységnyi térfogatot vizsgálunk, ahol ideális keveredést és turbulencia-mentességet tételezünk fel. Ez a dinamikus modell lehetőséget kínál egy pontban az ózonkoncentráció időbeli változásának vizsgálatára.

A választott kémiai mechanizmus Van Loon doktori munkájából származik (*Van Loon, 1996*). Mivel a modellnek alkalmazhatónak kellett lennie egy nagy modell felületre és minden meteorológiai körülményre, ezért kísérletet tettek arra, hogy a fotokémiai ózon képződés alapvető karakterisztikáit megőrizték. Ezek alapján a fotokémia által termelt ózon a következőképpen számolható:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \sum a_i k_i [\text{OH}][\text{VOC}_i], \quad (5)$$

ahol a VOC_i egy illékony szerves összetevő, k_i a reakció állandó a VOC és OH gyök között. Az a_i a VOC_i sztöchiometriai faktora, amely a VOC molekula teljes lebomlásakor létrejövő összes ózon molekulaszáma. Habár a_i számos faktortól függ, itt csak az NO_x koncentrációjától való függését vesszük figyelembe, amely korlátozza az ózon termelését

alacsony NO_x koncentráció esetén. A felszín közeli ózon átalakulási folyamatait a következő reakciók írják le:



ahol k_i a megfelelő reakció sebességi állandókat, a_i az NO_x koncentrációjától függő paramétereket, ϕ a napmagasságot, T_k pedig a hőmérsékletet jelöli. A fotokémiai reakciók esetében még meghatározó szerepet kap a borultság (N).

A mechanizmusban résztvevő anyagok az ózonon kívül a nitrogén-oxidok, azaz a nitrogén-monoxid és nitrogén-dioxid, az OH-gyök, ami az NO₂-ből salétromsavat állít elő. A salétromsav elbomlik nitrogén-dioxidra és OH-gyökre, illetve NO₃^a aeroszolra. Az ózomból fény hatására hidroxil-gyök termelődik, ami a VOC-kal (C₂H₆, C₄H₁₀, C₂H₄, C₃H₆, XYL (xilén), ISO (izoprén)) reagálva ózonképződéshez vezet. Szintén erre a végeredményre vezet a szén-monoxid és metán reakciója a hidroxil-gyökkel.

Az (R5) egyenletben szereplő b_1 és b_2 konstansok, amelyek az OH és O₃ keletkezési arányát jelölik, a következőképpen adhatók meg:

$$b_1 = \frac{2k_A [\text{H}_2\text{O}]}{k_A [\text{H}_2\text{O}] + k_B}, \quad (6)$$

$$k_A = 2,3 \cdot 10^{-10}, \quad (7)$$

$$k_B = 4,93 \cdot 10^8 \exp(-100/T_k), \quad (8)$$

$$b_2 = 1 - \frac{b_1}{2}. \quad (9)$$

A b_1 konstans két paramétertől függ, k_A -tól és k_B -től, és a levegőben lévő víz koncentrációjától; k_B exponenciális függésben áll T_k -val, ami a megadott hőmérséklet Kelvinben kifejezve; b_2 -t pedig meghatározza b_1 értéke.

A levegőben található víz koncentrációja a meteorológiai körülményektől függ, értéke az alábbi összefüggés alapján számítható:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{4,357521 \cdot 10^{19} rh}{T_k} \times \exp\left(- (753,0 - 0,57T_k) \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{273,16} \right) \frac{18}{1,986}\right), \quad (10)$$

ahol rh a relatív páratartalom ($0 \leq rh \leq 1$).

Az a_i paraméterek az NO_x koncentrációjától függenek, ahol NO_x a nitrogén-oxidokat, a nitrogén-monoxidot és a nitrogén-dioxidot jelöli. Ezek a paraméterek az alábbi összefüggés alapján befolyásolják az ózon termelődésének mértékét:

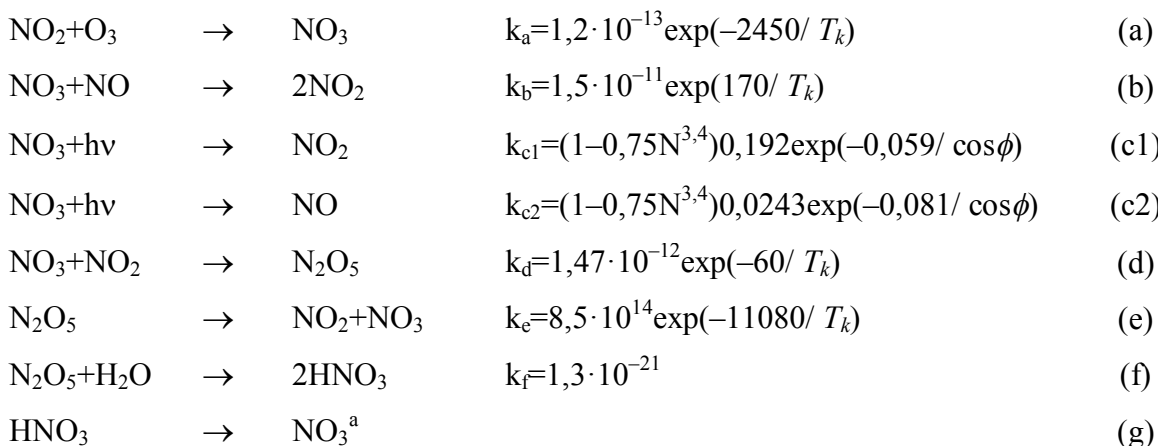
$$a_i = a_{i,\max} \cdot e^{-b_i / [\text{NO}_x]} + a_{i,\min}. \quad (11)$$

Az $a_{i,\max}$ -ra, $a_{i,\min}$ -ra és b_i -re használt értékek az **2. táblázatban** láthatók:

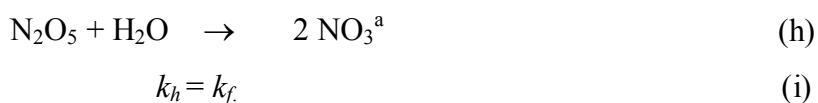
I	1	2	3	4	5	6	7	8
$a_{i,\max}$	4,4	5,8	5,5	7,0	7,0	0	0,9	4,0
$a_{i,\min}$	1,7	2,2	2,2	0,4	3,0	0,1	0	0
b_i	0,35	0,35	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,35	0,35	0,25	0,25

2. táblázat Az a_i paraméter kiszámításához szükséges értékek

Az (R4) reakció, ami a nitrogén-dioxid és az ózon között megy végbe, az NO_3 gyök (amely nem összetévesztendő az NO_3^a aeroszollal) és N_2O_5 között lejátszódó lánreakció eredőjeként írható fel:



Amennyiben a HNO_3 köztitermékre kvázistacionárius közelítést tételezünk fel, ekkor (g) és (f) reakciók átírható egy (h) reakcióba:



Ha NO_3 és N_2O_5 koncentrációját stacionáriusnak feltételezzük, akkor az alábbi egyenletek írhatók fel:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\text{N}_2\text{O}_5] = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\text{NO}_3] = 0 \quad (13)$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{k_d [\text{NO}][\text{NO}]}{k_e + k_f [\text{H}_2\text{O}]} \quad (14)$$

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_a [\text{NO}_2][\text{O}_3]}{k_b [\text{NO}] + k_c + (k_d k_f [\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}]) / (k_e + k_f \{H_2O\})}, \quad (15)$$

ahol $k_c = k_{c1} + k_{c2}$. Ezért az tételezhető fel, hogy NO_3 és N_2O_5 koncentrációja függvénye más koncentrációknak és reakciósebességi állandók arányának.

Hogy az (R4) reakció bekövetkezzen, nézzük a (h) reakciót. NO_3^a aeroszol létrejöttéhez szükség van N_2O_5 -re. Ez a (d) reakcióval jön létre, ehhez cserébe az (a) reakció által termelt NO_3 -ra van szükség. Tehát az (a) és (d) összevonásával a következő összefüggést kapjuk:



A (h) reakció fejezi ki N_2O_5 , NO_3 és O_3 veszteségét. Az (R4) effektív reakciósebességi állandója az N_2O_5 és H_2O és k_f segítségével fejezhető ki.

$$k_{eff} = k_f \frac{[\text{N}_2\text{O}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NO}_2]^2[\text{O}_3]} \quad (17)$$

Egyes reakciók reakciósebességi állandója függ a hőmérséklettől és a napmagasságtól, a napmagasság pedig az évszaktól, a napszaktól és az adott pont földrajzi koordinátáitól, a szélességtől és a hosszúságtól.

A napmagasság (ϕ) ezen összefüggés szerint számítható:

$$\phi = \arcsin(\sin \delta \sin \varphi + \cos \delta \cos \varphi \cos h_\theta) \quad (18)$$

A képletben δ a deklinációt, φ a földrajzi szélességet, h_θ pedig az óraszöget jelöli. A deklináció és az óraszög számítására az alábbi kifejezések használatosak:

$$\delta = \arcsin(0,398 \sin(SL)) \quad (19)$$

$$h_\theta = \lambda + 0,043 \sin(2SL) - 0,033 \sin(0,0175d) + 0,262t_{UTC} - \pi \quad (20)$$

Az SL szoláris hosszúság pedig a következőképp adható meg:

$$SL = 4,871 + 0,0175d + 0,033 \sin(0,0175d) \quad (21)$$

ahol d az év adott napját, t_{UTC} az órát UTC-ben fejezi ki.

A hőmérséklet és páratartalom napi változását a tesztfuttatások során a következő képlettel adtuk meg:

$$T_k=293,1-1,91\sin(\pi/12t_{UTC})-2,78\cos(\pi/12t_{UTC}) \quad (22)$$

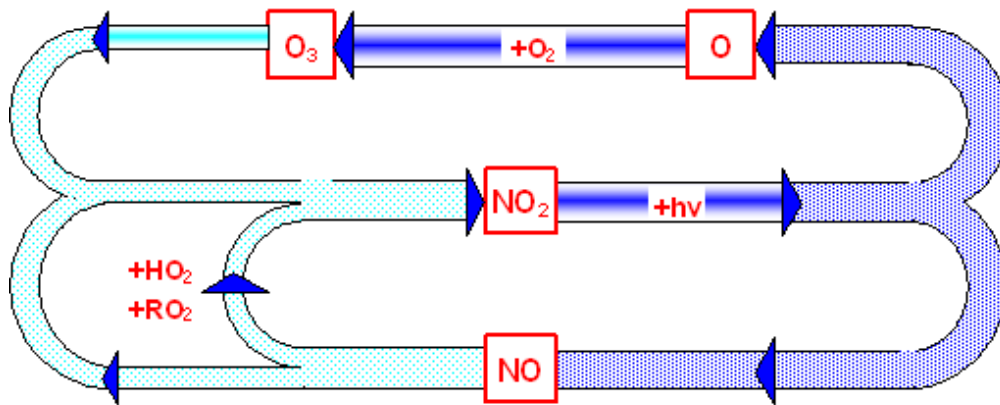
$$rh=0,6+0,0764\sin(\pi/12t_{UTC})+0,114\cos(\pi/12t_{UTC}) \quad (23)$$

3.2. *A mechanizmus értelmezése*

Az előbbieken felvázolt reakcióséma (R1–R17) adja az összes troposzférikus kémiai modell alapját, egyben ezek a folyamatok a legmeghatározóbbak. A nitrogén-dioxid fotodisszociáció révén atomos oxigénre és nitrogén-monoxidra bomlik. Az atomos oxigén reakcióba lépve a molekuláris oxigénnel ózont hoz létre egy harmadik ütköző partner jelenlétében. A képződött ózon elreagál a nitrogén-monoxid molekulával nitrogén-dioxidot létrehozva. Ez az ózonfogyasztó reakció okozza, hogy jelentősebb ózonszintek nem alakulhatnak ki, amíg a légkörben jelentősebb nitrogén-monoxid mennyiség található. Ez a magyarázata annak, hogy a városok belterületein magas ózonkoncentrációk általában nem jönnek létre, kivéve, ha ezt helyi cirkulációs viszonyok meg nem változtatják (*Seinfeld and Panis, 1998*).

Jelentős ózonfelhalmozódás csak nagy $\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]}$ hányados mellett alakulhat ki. Mivel az antropogén eredetű NO_x túlnyomó része NO formában kerül a légkörbe, ezért nagy hányados kialakulásához létezniük kell a troposzférában olyan anyagoknak, amelyek képesek gyorsan a nitrogén-monoxidot nitrogén-dioxiddá oxidálni. Ilyen anyagok a gyökök.

A folyamatot a **4. ábra** szemlélteti. Ez alapján belátható, hogy amennyiben a nitrogén-monoxid bevitel csökken, úgy az ózon-fogyasztó reakció lassul, és az ózonkoncentráció megnő. Ez a jelenség játszódik le akkor, amikor a szennyezett levegő elhagyja a forrásterületet, például a várost, és olyan vidékre ér, ahol az NO kibocsátás már kicsi. Ezzel magyarázható, hogy a városkörnyéki lakosságot és az ott lévő természetes, illetve mezőgazdasági vegetációt általában nagyobb ózonterhelés éri, mint a városit.



4. ábra A troposzférikus ózonkeletkezés reakciósémája

Az adott helyen ténylegesen kialakuló ózonkoncentráció függ az alapterheléstől, a regionális háttér-koncentrációtól és a kibocsátott szennyezőanyagok mennyiségétől és összetételétől. A kialakuló maximális ózonkoncentráció nagymértékben függ az ózon prekursorok mennyiségétől és arányától. Lényeges az is, hogy ezek az anyagok a nap folyamán mikor kerülnek a levegőbe. A késő délutáni, vagy esti órákban a légkörbe kerülő szennyezőanyagokból az adott napon már nem, vagy alig keletkezik ózon. Ez a szennyezés csak a következő nap ózonnépződésében játszhat szerepet, de addigra a szennyezés a forrásterületől távol kerülhet és felhígulhat.

Az ózonkoncentráció függ még a légkörben lezajló légmozgásoktól, amelyek a szennyeződést hígíthatják, illetve távolabbról szennyezést szállíthatnak a vizsgált területre. Mivel az ózonnépződés meghatározó kémiai folyamatai erősen függnék a napsugárzás intenzitásától, lényeges ennek mértéke és időbeli alakulása. Számos fontos kémiai folyamat függ a hőmérséklettől és a légnedvességtől is, tehát a fotokémiai levegőszennyeződés kialakulásában a szennyezőanyag-kibocsátás mellett ezek a meteorológiai tényezők is meghatározó szerepet játszanak.

3.3. Emisszió

Az előzőekben szó esett a prekursor anyagok ózonnépződésben betöltött meghatározó szerepéről. Ezen elsődleges légszennyezők mennyisége mind térben-, mind időben inhomogenitást mutat. Ezért is elengedhetetlen tudnunk ezen anyagok forrásait. A

továbbiakban azt vizsgáljuk, hogyan kerülnek az ózon keletkezését meghatározó prekursorok a légkörbe.

Az antropogén szén-monoxid emisszió nagy része fosszilis tüzelőanyagok égetéséből, különböző ipari folyamatokból és gépjárművek belsőégésű motorjának égéstermékéből származik. Ehhez a biomassza égetése is jelentősen hozzájárul. Természetes forrásaként megemlíthető a különböző talajokból, szárazföldi növényzetből és az óceánból a troposzférába jutó mennyiség. A nem-metán szénhidrogének különböző természetes és antropogén forrásokból kerülhetnek a légkörbe. A természetes forrást a növények emissziója jelenti. Az antropogén hányad pedig a közlekedésből, kőolaj- illetve gáz feldolgozásából, biomassza égetésből, különböző oldószerek használata során keletkezik. Sűrűn lakott területek, ipari körzetek környezetében az antropogén források mellett a természetes eredetű szénhidrogén emisszió elhanyagolható. A kén-dioxid a kéntartalmú tüzelőanyagok (szén, kőolaj) elégetése, kénsavgyártás, papírgyártás során kerül a légkörbe. A nitrogén-oxidok különféle égési és oxidációs folyamatok alkalmával jut a légkörbe. Magas hőmérsékletű égési folyamatok során a levegő nitrogén tartalma nitrogén-dioxiddá alakul. A troposzférába az NO_x -et a műtrágyagyártás, a műanyagipar és a hőerőművek juttatják, valamint még nagy nyomáson végbemenő égés (közlekedés) esetén kerül a légkörbe.

4. Eredmények

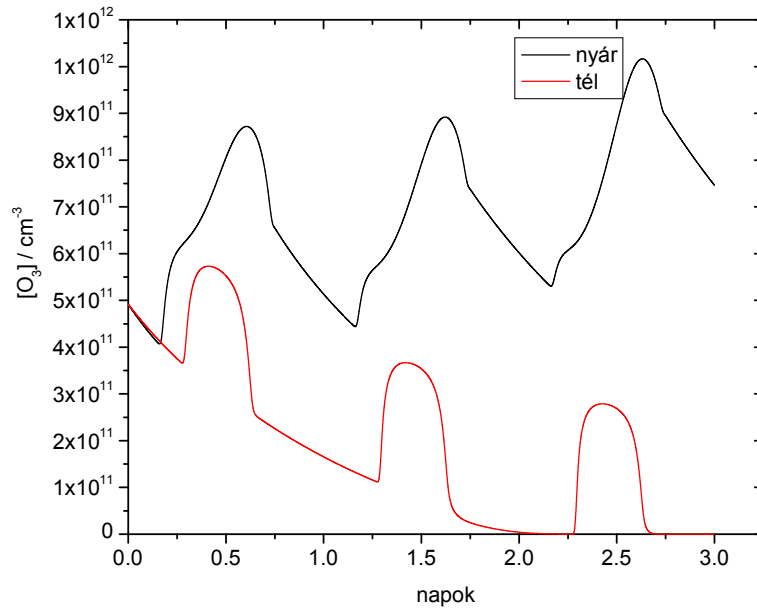
4.1. A kifejlesztett kémiai modell tesztelése

A kémiai mechanizmus tesztelésére a box modellünket először Magyarországon helyeztük el. Tesztfutásokat végeztünk, amelyekhez kezdeti koncentráció értékekre volt szükségünk, valamint emissziós és ülepedési értékekre, amellyel a modell minden időlépésben számol. Ezeket az értékeket a **3. táblázat** foglalja össze. Számításkor a turbulenciát és a transzport folyamatokat nem vettük figyelembe. A box modellben végbemenő folyamatok jelentősen függenek a meteorológiai változóktól, mint a hőmérséklet, páratartalom, borultság, napmagasság, ezenfelül az év adott napjától és a földrajzi koordinátáktól.

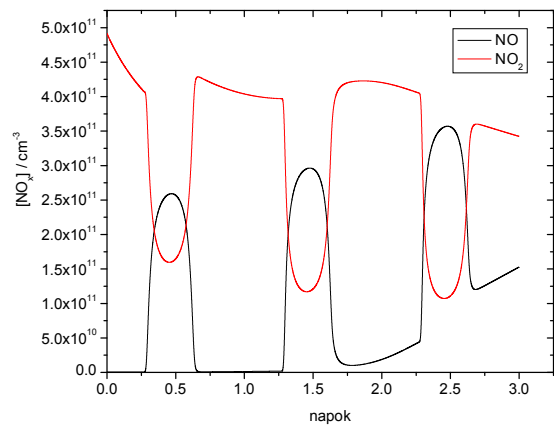
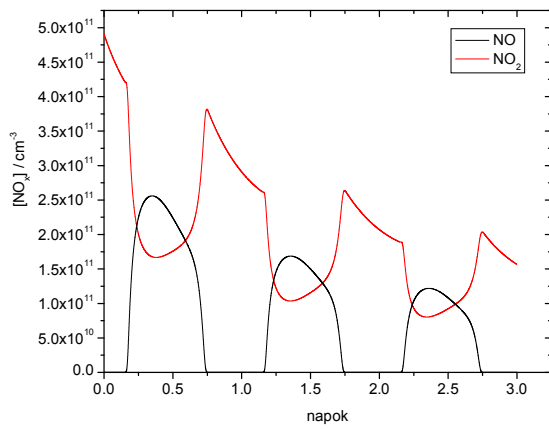
Anyagok	Kezdeti koncentráció $\left[\frac{1}{\text{cm}^3} \right]$	Emisszió $\left[\frac{1}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right]$	Ülepedés $\left[\frac{1}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right]$
O ₃	$4,92 \cdot 10^{11}$	-	$5 \cdot 10^{-6}$
NO	0	$1,25 \cdot 10^6$	-
NO ₂	$4,92 \cdot 10^{11}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$
OH	0	-	-
HNO ₃	0	-	$1 \cdot 10^{-5}$
NO ₃ ^a	$2,46 \cdot 10^{11}$	-	-
C ₂ H ₆	$2,46 \cdot 10^{11}$	$3,7 \cdot 10^5$	-
C ₄ H ₁₀	$2,46 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^6$	-
C ₂ H ₄	$2,46 \cdot 10^{10}$	$2,9 \cdot 10^5$	-
C ₃ H ₆	$2,46 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^5$	-
XYL	$2,46 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^5$	-
ISO	$2,46 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^5$	-
CO	$3,69 \cdot 10^{12}$	$2,5 \cdot 10^7$	-
CH ₄	$2,46 \cdot 10^{11}$	-	-
SO ₂	0	$1 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{-6}$
SO ₄	0	-	-

3. táblázat A kémiai modellben használt anyagok kezdeti koncentráció, emisszió és ülepedés értékei (Van Loon (1996) alapján)

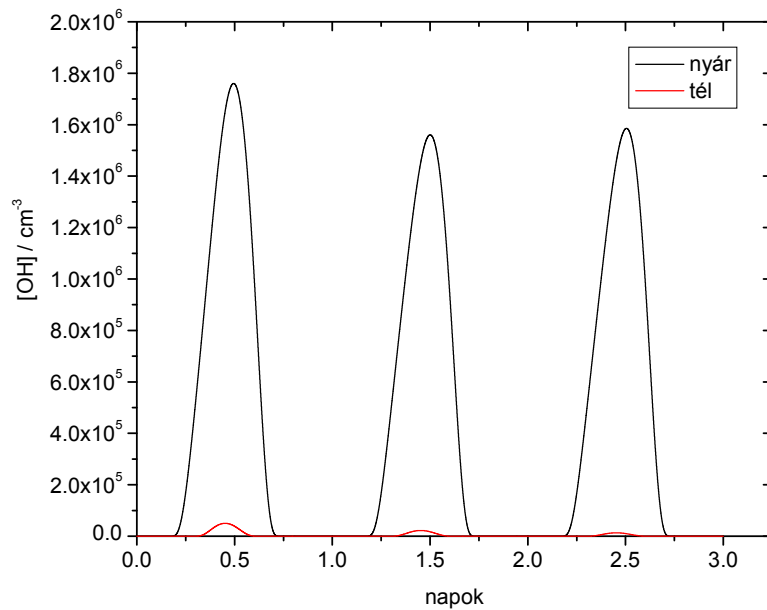
A modell tesztelésére felhőmentes ($N = 0$) nyári és borultabb ($N = 0,5$) téli napokat választottunk. A hőmérséklet napi menetét tekintve a két évszak között 20°C eltérést tételeztünk fel. A többi bemenő adat értékét változatlanul hagytuk. Az ily módon meghatározott szimulációk eredményeit az **5., 6., 7., 8. ábrák** mutatják. Az ábrák jól szemléltetik, amint a kora reggeli órákban a nap felkel és ezáltal beindulnak a fotokémiai reakciók. A nitrogén-oxid és ózon koncentrációja növekedni kezd, mialatt a nitrogén-dioxid csökkenő tendenciát mutat, hiszen a nitrogén-dioxid napfény hatására nitrogén-monoxidra és ózonná bomlik el, ezáltal növelve troposzférikus mennyiségüket. Maximális értéküket a kora délutáni órákban érik el, majd ezt követően koncentrációjuk csökken, míg a nitrogén-dioxidé megnő. A fotokémia reakcióknak megfelelően a nitrogén-dioxid anyagmennyisége a nitrogén-monoxiddal ellentétesen változik a nap folyamán. A hidroxil-gyök mennyisége a nap folyamán szintén megnő, majd a nap végére teljesen felemésződik. A OH gyök esetében a téli és a nyári napok becsléseit összehasonlítva közel egy nagyságrendbeli eltérés adódik. Ennek magyarázata a kémiai reakciókban keresendő, mivel a hidroxil-gyökök keletkezése erősen napfény- és hőmérsékletfüggő. Mindemellett télen a nappalok hossza rövidebb, mint a nyári hónapokban, ami a téli koncentráció értékek napi alakulásában is megmutatkozik, azaz télen a napon belüli változások rövidebb időszakra korlátozódnak. Az ózon esetében a két időszakra végzett szimuláció eredményeiben fél nagyságrendbeli eltérés adódott. Míg a nyári menetben enyhe emelkedő tendencia, addig a télben csökkenő figyelhető meg. Ez a kezdeti feltételek megadásának tulajdonítható. Látható, hogy a téli futtatásban az éjszakai órákra az ózon mennyisége a kezdeti értékhez képest jócskán lecsökken, fizikai értelemben nem, de reálisan nullává válik az értéke. Ezen másodlagos légszennyező esetében is elmondható, hogy a téli napokon a koncentráció napi menete rövidebb intervallumra redukálódik, mint nyári napok esetén. Ez a tendencia a nitrogén-oxidok tekintetében is megállapítható.



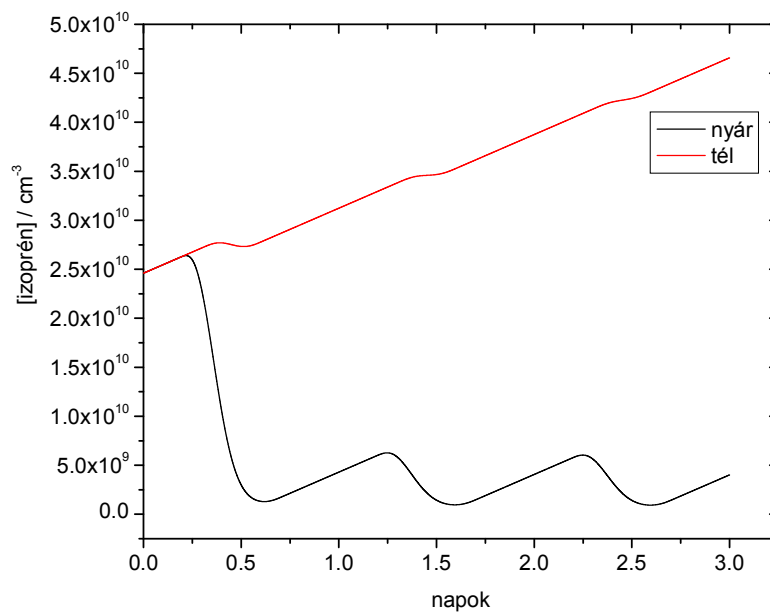
5. **ábra** A modellezett ózonkoncentráció nyári valamint téli napok esetén



6. **ábra** A modellszámítással kapott nitrogén-oxidok koncentrációi nyári valamint téli napok esetén



7. *ábra* Az OH gyök koncentrációja nyáron és télen



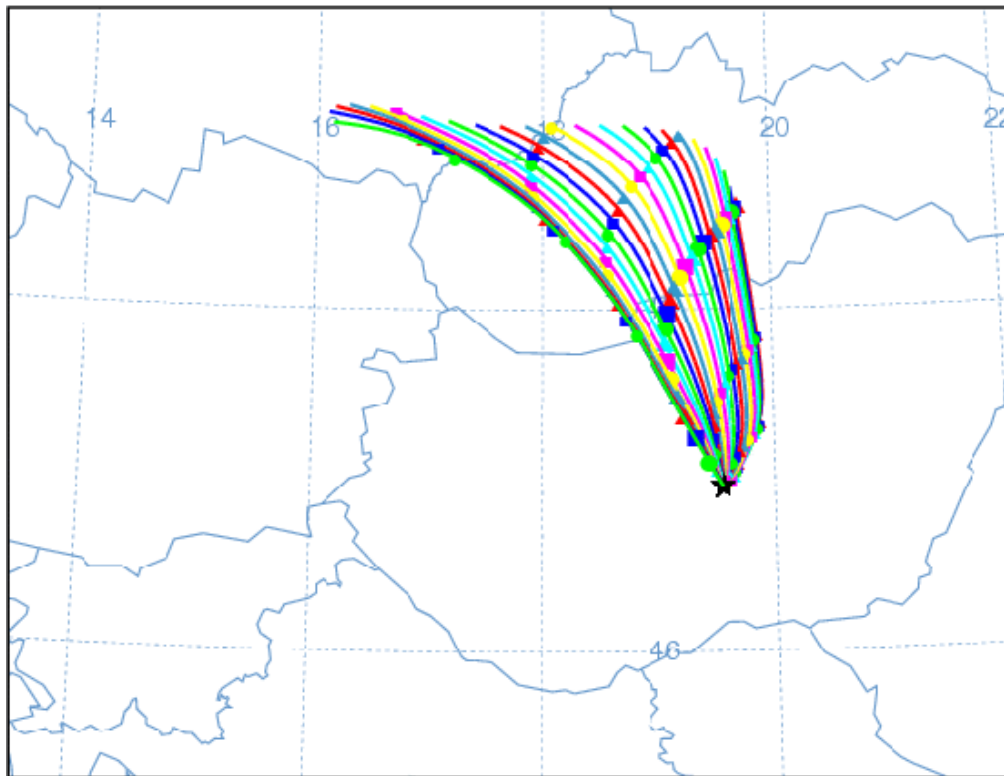
8. *ábra* A modellszámítással kapott izoprén koncentráció nyári valamint téli napok esetén

Az izoprén modellszámítással kapott eredményei a **8. ábrán** láthatók. A nyári időszakban ezen reaktív szerves anyag koncentrációja a kezdeti értékéről lecsökken, majd az időben oszcillálni kezd. Ez annak köszönhető, hogy reakcióba lép a fotokémiai úton keletkezett hidroxil-gyökkel, ami miatt mennyisége csökken, majd az éjszakai órákban

koncentrációja nő, hisz addigra a gyökök elfogynak a boxból. A téli időszakban nem következik be ez az ingadozás, hisz nincs elég hidroxil-gyök a dobozban – ami a **7. ábrán** látható, amely elreagálna vele. Mennyisége a folyamatos emisszió miatt időben egyre csak növekszik.

4.2. *Lagrange-modell*

A légszennyezők terjedését Lagrange-i szemléletmódban is megvizsgáltuk. A trajektória adatokat a HYSPLIT adatbázisból nyertük. A HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) modell a legújabb változata egy komplett rendszereknek, amely egy levegőcella trajektóriájának a komplex diszperziós és ülepedési szimulálását végzi. Létrejött a NOAA és az Ausztráliában lévő Bureaui Meteorológiai Intézet együttműködésének köszönhető. Az adatbázisból letölthetőek trajektória szimulációk, a felhasználó által választott kezdeti helyre és időpontra, illetőleg időszakra. Lehetőség van előre- illetve visszakövetés szimulálására, melyekhez mód van meteorológiai paraméterek hozzárendeléséhez is.



9. *ábra* K-pusztára egy óránként indított 24 órás Lagrange-visszakövetés trajektóriái 1998. július 16-án.

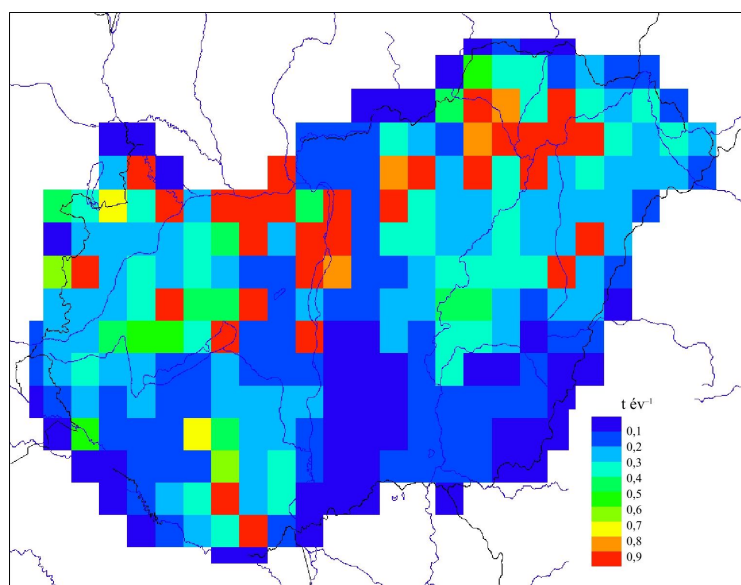
Forrás: HYSPLIT adatbázis

A szimulációk során az egy nappal korábban induló és K-pusztára érkező légcellákat követtünk nyomon egy órás felbontásban. K-pusztá ($\varphi = 46^\circ 58'$, $\lambda = 19^\circ 33'$, $h = 125$ m) hazánk regionális háttérszennyezettség mérő állomása, amely az EMEP és a Meteorológiai Világszervezet számára is szolgáltat adatokat. A **9. ábrán** egy ilyen Lagrange-visszakövetés trajektóriái láthatók, 1998. július 16-ára. A HYSPLIT adatbázisból letöltött fájlok magunkban foglalják a légcella földrajzi koordinátáit, ezzel útvonalát, és a hozzá tartozó hőmérséklet, relatív páratartalom, légnyomás, keveredési réteg vastagság értékeket.

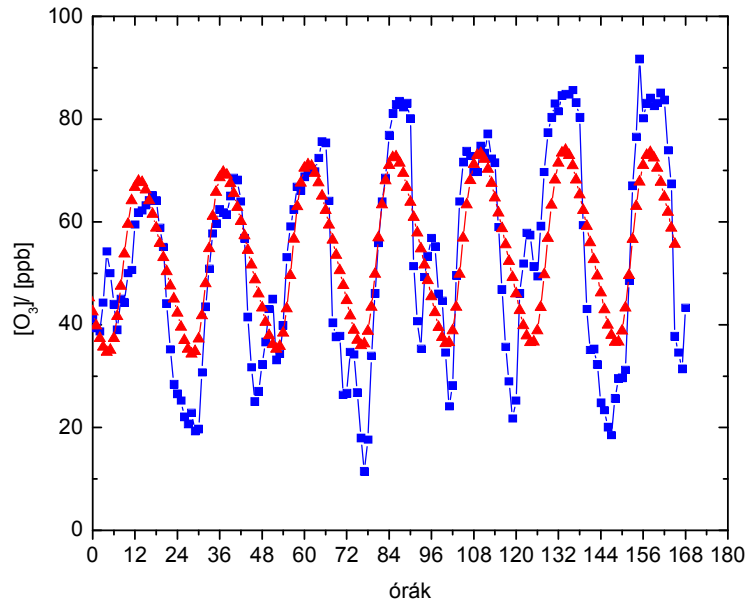
4.2.1. Lagrange modell tesztelése

Az 1998. július 16–22 közötti időszakot választottuk ki a modellünk Lagrange-i szemléletmódban való alkalmazására. Ehhez rendelkezésünkre álltak a letöltött trajektória értékek. Az emissziós értékek az EOVS (Egységes Országos Vetület) rendszerben álltak rendelkezésre. Ezek az adatok csak Magyarország területére adnak értékeket, és csak az SO_2 -, NO_x -, CO értékekre vonatkozóan. Mivel a trajektóriák az ország határain kívülről is érkehetnek, ezen emissziós értékeket konstanssal helyettesítettük, a VOC emissziót pedig állandó értéknek tételeztük fel. A kén-dioxidra vonatkozó kataszter a **10. ábrán** látható.

A keveredési réteg változását nem vettük figyelembe a számítások alkalmával és teljesen felhőtlen égboltot tételeztünk fel. Az összes többi meteorológia paramétert és az emissziót a modell minden időlépésben figyelembe vette.



10. ábra Magyarország kén-dioxid emissziója 1998-ban. Az emissziós cellák mérete 20 km × 20 km.

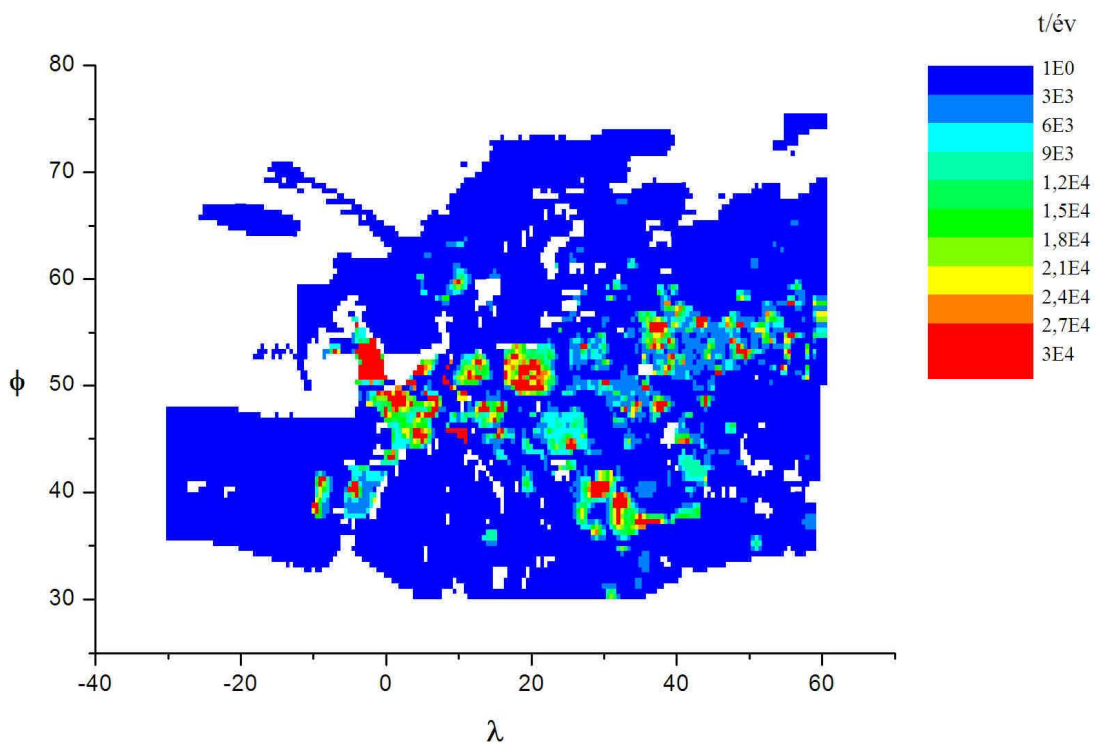


11. ábra A K-pusztán mért és a modellezett eredmények 1998. júl.16–22 időszak között (A mért értékek késsel, a modellezettek pirossal ábrázolva).

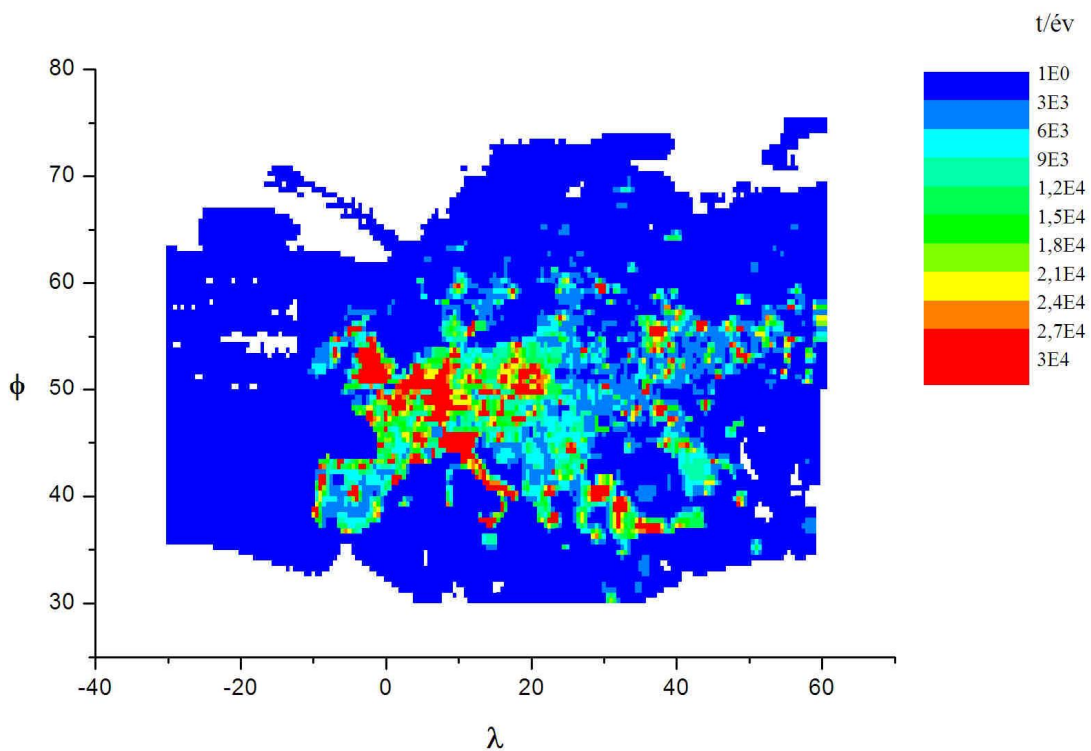
A mért és modellszámítással nyert értékek a **11. ábrán** láthatók. A vizsgált időszak során a mérési értékekben enyhe emelkedés figyelhető meg, amit a modellszámítások jól visszaadnak. Az ózon napi menetét a számított görbe teljesen jól követi. Ahogy a nap elején beindulnak a fotokémiai reakciók az ózonkoncentráció értékek növekedésnek indulnak, maximumot a koradélutáni órákban érik el. Majd amint a napmagasság és a hőmérséklet egyre alacsonyabb lesz, úgy kezd csökkenni az ózon mennyisége is, minimális értékét a kora hajnali órákban érve el. A szimuláció során a modell jól reprodukálja az ózon maximum és minimum helyeit. A minimum értékeket konzisztensen felülbecsli, míg a maximumokat az első napokban jól visszaadja.

4.2.2. Lagrange-modell verifikációja

A fotokémiai modellünk verifikálására 1998 júliusi hónapját választottuk. Választásunk azért esett erre az évre, illetve hónapra, mert ebben az időszakban a meteorológia paraméterek értékei kedveztek az ózonképződési folyamatoknak. Emellett az Országos Meteorológiai Szolgálatánál operatíván futtatott ALADIN előrejelzési modell 1998-as 6 óránkénti analízis és előrejelzési mezőiből a borultság értékek felhasználásával a felhőzet módosító hatását is figyelembe tudtuk venni.



12. *ábra* $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ térbeli felbontású nyers CO emisszió leltár, EMEP 1998



13. *ábra* A $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ térbeli felbontású szűrt CO emisszió leltár, EMEP 1998

A verifikáció alkalmával használt emisszióeltár alapját a 1998. évi EMEP adatok szolgáltatták, amelyek a szén-monoxid, nem-metán szénhidrogén, nitrogén-oxidok és a kén-dioxid koncentráció értékeit tartalmazták. A meglévő leltár cseréjére azért volt szükség, mert a korábban használt értékek csak Magyarországra álltak rendelkezésre, ezenkívül az illékony szerves komponensek kibocsátását nem tartalmazták. Ezzel szemben az EMEP egész Európára rendelkezik értékekkel, és a VOC emisszióra is szolgáltat adatokat. A felbontása ugyan kevésbé részletes, viszont annak érdekében, hogy a felhasznált emissziós adatbázisunk egységes legyen, Magyarország területére is az EMEP katasztert vettük figyelembe.

Az EMEP honlapjáról (www.emep.int) letöltött emissziómező $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ térbeli felbontású. Az adatbázisban az emisszió értékeket országok szerinti felosztásban adták meg. Ábrázolva a nyers CO letöltött leltárt, a **12. ábrán** látható képet tapasztaltuk.

Ebben az országhatárok közelében egy adott (φ, λ) koordináta párhoz több kibocsátási érték tartozik. Emiatt az adatbázisból kikerestük az azonos (φ, λ) koordináta párokat és a hozzájuk tartozó kibocsátási értéket, amelyek közül a legmagasabb emissziós értéket tekintettük adott helyen reprezentatívnak. Az ezzel az eljárással megszürt CO emisszió leltárt a **13. ábra** mutatja be. Ezen az ábrán már jól kirajzolódik Európa körvonala, eltűnnek az országhatárok környékén a hibás értékek és jól kivehetővé válnak a nagy kibocsátással rendelkező körzetek is.

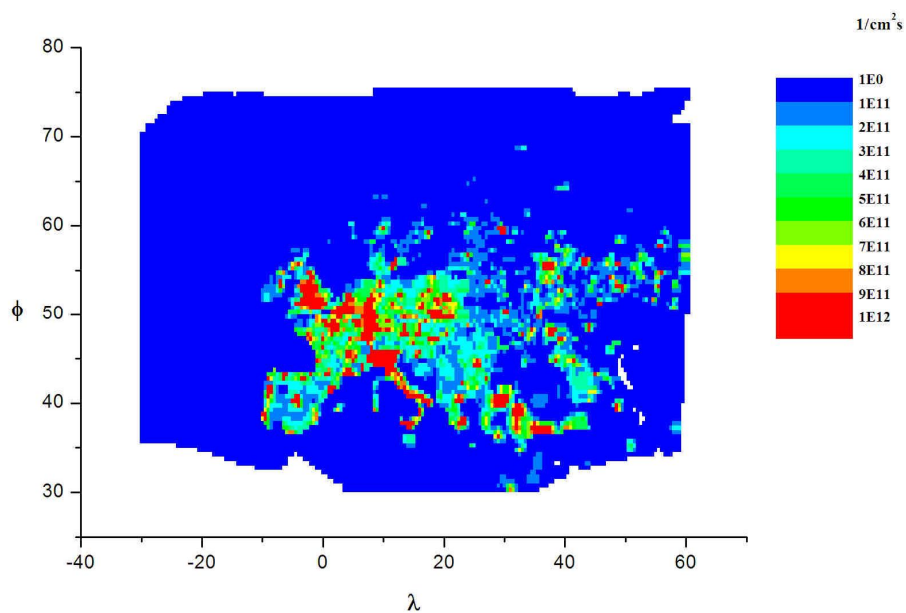
Az EMEP a kibocsátási értékeket $\left[\frac{\text{tonna}}{\text{év}} \right]$ egységben adja meg, amit nekünk át kellett váltanunk a kémiai modell által használt $\left[\frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right]$ -ra. Ehhez szükségünk volt a VOC-ok %-os eloszlására (**4. táblázat**), amely értékek *Van Loon* 1996-os doktori értékezéséből származnak, s emellett az anyagfajták moláris tömegére (**5. táblázat**). Valamint figyelembe kellett venni, hogy az adott (φ, λ) koordináta párral megadott grid területe a földrajzi szélesség függvényében erősen változik. Figyelmen kívül hagyva a grid területeknek a szélesség menti megváltozását a közepes földrajzi szélességeken, 20%-os hibát is véthetünk a dimenziók közötti átváltáskor. Megnövelve ezzel az emisszió leltárban lévő bizonytalanságot. Az átkonvertált emisszió mezőket a **14a., b., c. és d. ábrák** szemléltetik.

Nem-metán szénhidrogének %-os eloszlása (Van Loon, 1996)					
C_2H_6	C_4H_{10}	C_2H_4	C_3H_6	Xilén	Izoprén
7,68	41,44	3,64	3,83	24,54	18,87

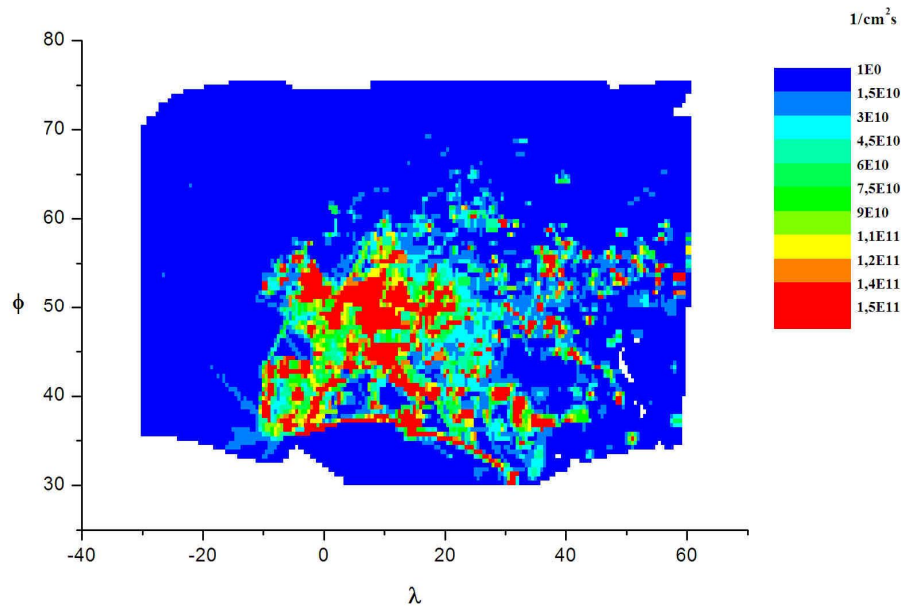
4. táblázat A nem-metán szénhidrogének %-os eloszlása

Moláris tömeg [g/mol]									
CO	NO	NO ₂	SO ₂	C_2H_6	C_4H_{10}	C_2H_4	C_3H_6	Xilén	Izoprén
28,01	30,00	46,00	64,06	30,07	58,12	28,05	42,08	106,17	68,12

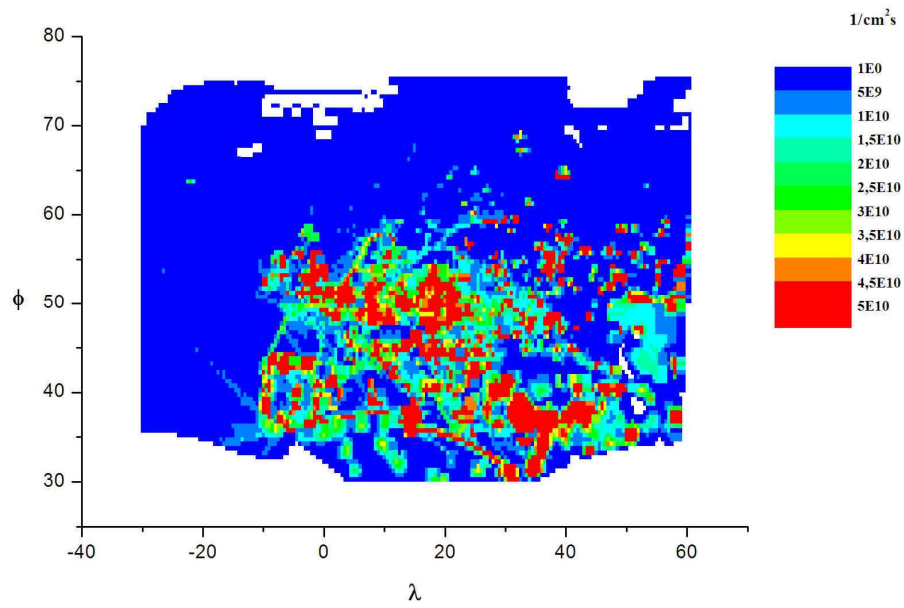
5. táblázat Az emittált anyagfajták moláris tömege



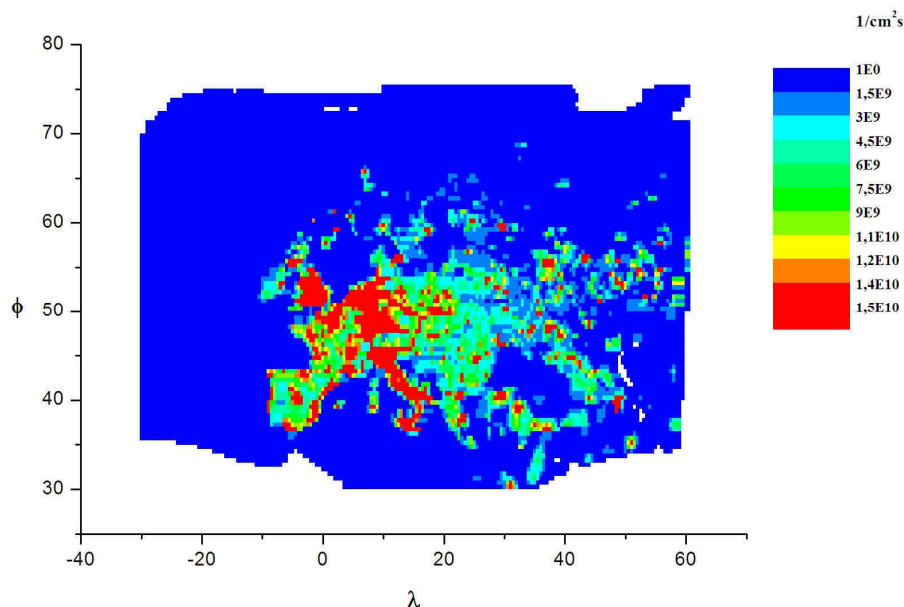
14a. ábra Európa CO emisszió leltára, 1998



14b. *ábra* Európa NO emisszió leltára, 1998



14c. *ábra* Európa SO₂ emisszió leltára, 1998



14d. ábra Európa izoprén emisszió leltára, 1998

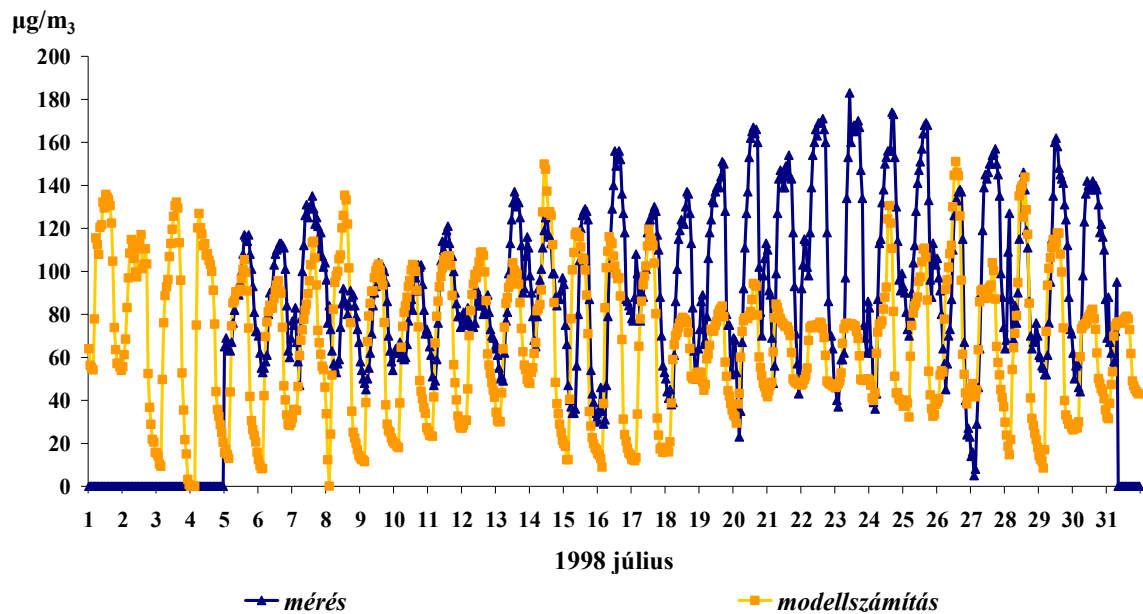
Ezt követően a HYSPLIT adatbázisból letöltött, július hónapra vonatkozó trajektóriák útvonalához rendeltük hozzá az emissziós és borultsági értékeket. Így elkészítettük a fotokémiai modell által felhasznált, K-pusztára érkező trajektória fájlokat, amelyek tartalmazták a földrajzi koordinátákat, a hőmérsékletet, relatív páratartalmat, a légnyomást, borultságot, a keveredési réteg vastagságát és az emissziós értékeket.

Elvégeztük egész július hónapra a K-pusztára érkező trajektóriákban lejátszódott ózonképződési folyamatok szimulációját. A modellszámítások során bizonyos anyagok (VOC, SO₂, NO₂) emisszióját megváltoztattuk – egységesen minden rácspontban, de az egyes vegyületekre eltérő mértékben – a mért értékekkel való legjobb egyezés elérése érdekében. Az EMEP emisszió katasztere ugyanis bizonyos hatásokat elken, a nagy területre való átlagolás miatt. Az egyes anyagokra vonatkozó szorzószámok a következők voltak: VOC: 80, SO₂: 0,1, NO₂: 80.

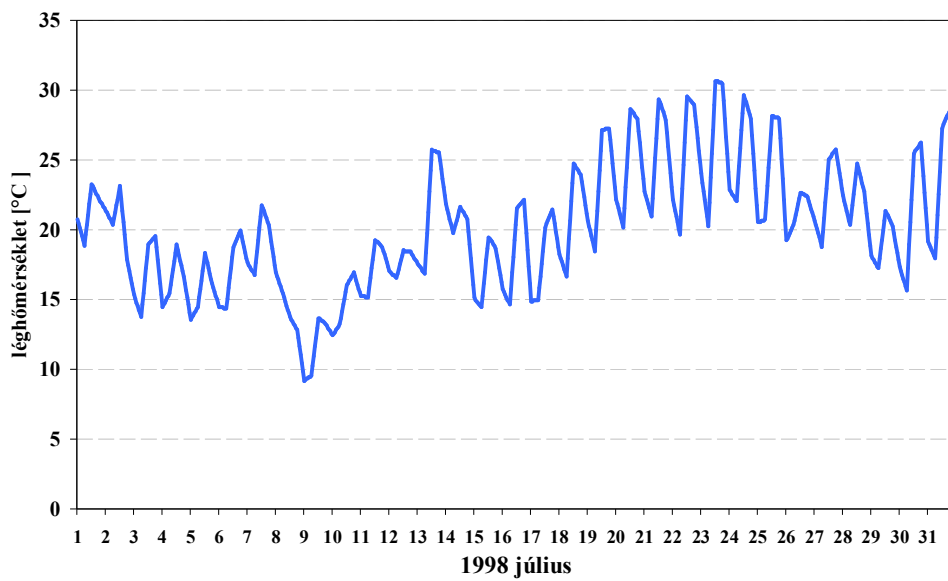
A mért és a modellezett értékek havi menetét a **15. ábra** szemlélteti.

A szimulált értékek jól követik a mérések mutatta ózon napi menetét, sőt a maximum és a minimum értékek kialakulásának idejét is megfelelően reprodukálják. Míg a hónap elején a maximum értékeket a modell elég pontosan visszaadta, a július 18–24 közötti időszakban jelentősen alulbecsülte. Kíváncsiak voltunk mi okozza ezt a hirtelen változást. Ezen okból megnéztük a meteorológiai paraméterek változékonyságát a hónap folyamán, hátha ez indokolja a modell viselkedésének ezt a hirtelen változását. Először megnéztük a

lég hőmérséklet alakulását (**16. ábra**). Július folyamán változatos képet mutatott, de a jelentősebb változások nem erre az időszakra estek, tehát ez nem okozhatta az ózonmenetében bekövetkezett változást.

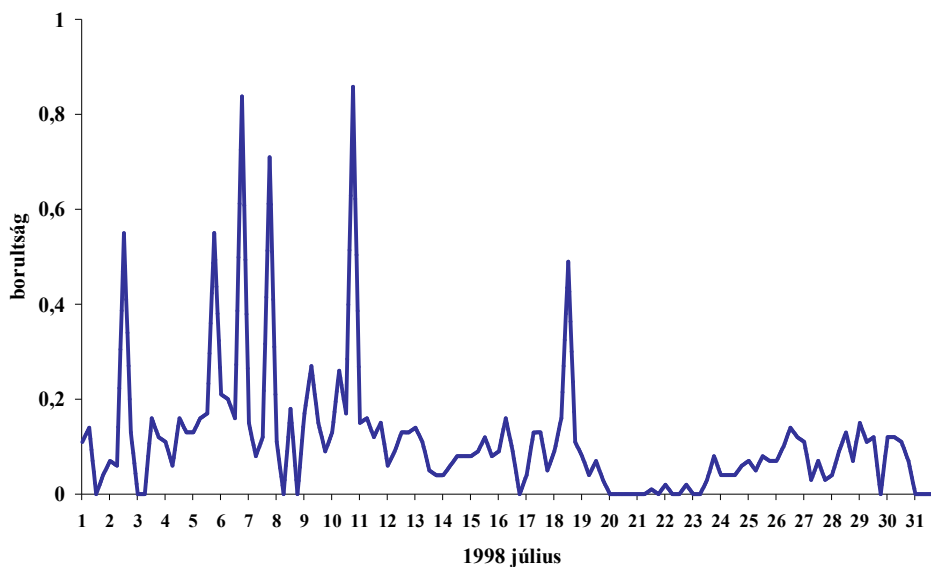


15. ábra K-pusztán mért és modellezett ózonkoncentráció 1998 július hónapra



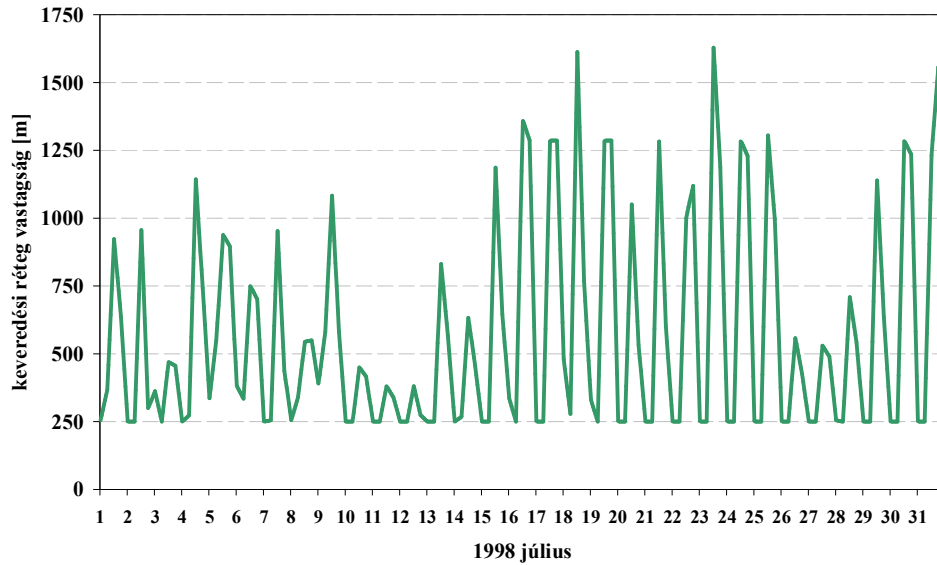
16. ábra A lég hőmérséklet változása K-pusztán 1998 júliusában, a HYSPLIT adatok szerint

Ezután megnéztük az új paraméterekként bevont keveredési réteg vastagságának és a borultságnak a július hónap alkalmával tapasztalt alakulását. A borultságot szemlélve (**17. ábra**) a hónap elején előfordultak felhősebb napok, amelyek csökkenthették az ózonképződést, de a hónap második felében főként a kevésbé borús napok domináltak, kivéve a 18-án tapasztalható kb. 50% felhőzetet, ami nem eredményezhette a modellszámítás alkalmával az ózon ilyen jelentős csökkenését.



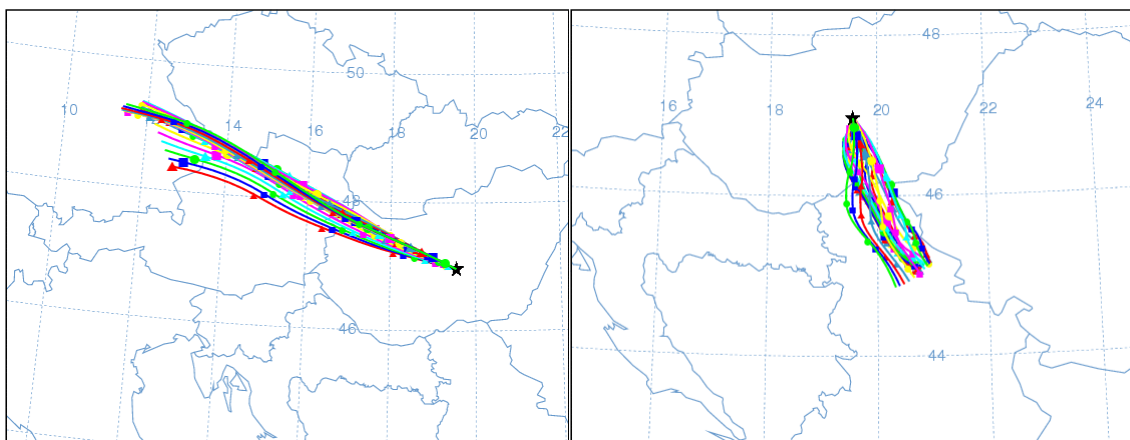
17. ábra 1998 júliusi borultság értékek K-pusztán az ALADIN adatbázisból

A keveredési réteg, a légkör azon tartománya, ahol a felszínközeli forrásokból származó szennyezőanyag elkeveredik. Magasságának növekedésével a légcellánk térfogata is megváltozik, benne az anyagok koncentrációja csökken. A keveredési réteg vastagságának 1998 júliusában tapasztalt változékonyságát a **18. ábra** mutatja be. A július 18–24 közötti időszakot megnézve, a turbulens réteg magassága valóban magasabb a hónap folyamán máskor tapasztalhatónál. De ez a magasabb érték intervallum hosszabb időszakra terjed, mint az általunk kerestt. Ám nincs kizárva, hogy ez a hatás hozzájárult az ózon légcellán belüli csökkentéséhez.



18. ábra A keveredési réteg vastagságának változása K-pusztán 1998 júliusában, a HYSPLIT adatok szerint

Megvizsgáltuk, hogy a hónap folytán mely területekről érkeztek K-pusztára a trajektóriák. Mivel abban az esetben, ha a légáramlat északnyugati irányból sodorja hazánk felé a szennyezőanyagban dús levegőt, akkor nagyobb a valószínűsége, hogy magas ózonkoncentráció értékek alakulnak ki. Azonban, ha a légcella dél-délkeletit irányból érkezik, ahol alacsonyabbak az emissziós értékek, kevesebb prekursor kerül a troposzférába és így csökkenti az ózon kialakulásának valószínűségét. Az emisszió mezők ezen inhomogenitása az **14a., b., c.** és **d. ábrákon** látható. Azt tapasztaltuk, hogy a július 18–24 közötti időszakban a trajektóriák dél-délkeleti irányból érkeztek K-pusztára, a maradék időszakban főként ellentétes irányból (**19. ábra**).



19. ábra 1998 július 10-én (bal oldal) és 21-én (jobb oldal) óránként K-pusztára érkező trajektóriák.

Forrás: HYSPLIT adatbázis

A fentiek alapján elmondható, hogy a keveredési réteg vastagsága és a trajektóriák útvonala érzékenyen befolyásolja a modellszimulációs eredményeket.

5. Összefoglalás

Diplomamunkám keretében egy saját fejlesztésű kémiai modellt készítettünk el. Az alkalmazott kémiai mechanizmus 16 anyagfajta és a köztük lejátszódó folyamatokat veszi számításba. Az anyagmennyiségek megváltozását közönséges differenciálegyenletek írják le, amelyek megoldására külön integráló csomagot (CVODE) használtunk. Az ózon koncentrációjának vizsgálatára a dinamikus modellek közül a box modellt választottuk. A boxban kialakuló koncentrációkat a felszíni forrásokból származó szennyezőanyagok, az advekción, a fotokémiai és termikus reakciók, valamint a kiülepedés együttesen határozzák meg. A modell számára bemenő paraméterként szolgáló prekursor anyagmennyiséget magyarországi és EMEP emisszió mezők szolgáltatták, az advekción a HYSPLIT adatbázisból letöltött trajektória útvonalak adták meg. A fotokémiai és termikus reakciókat valamint a kiülepedést a kémiai modell számította. Először egy rögzített légcellában kialakuló napi ózonkoncentráció meneteit vizsgáltuk meg. Majd Lagrange-i szemléletmódban fejlesztettük tovább a modellt, és K-pusztára érkező trajektóriák esetén szimuláltuk az ózonképződést. Modellszámításaink eredményét a K-pusztai mérési értékekkel kalibráltuk. A magyarországi emisszió katasztert használva egy 6 napos teszt időszakra, a mért és a modellezett értékek elég jó korrelációt mutattak. Ekkor azonban nem álltak rendelkezésre a nem-metán szénhidrogének kibocsátási értékei, valamint az országhatáron kívül konstansnak tételeztük fel minden prekursor emisszióját. A modell további fejlesztése során törekedtünk e hiányosságok kiküszöbölésére. Ennek érdekében az EMEP egész Európát lefedő emisszió mezőjét alkalmaztuk a vizsgált időszakra, amely minden prekursorra szolgáltatott értékeket, és figyelembe vettük a borultság valamint a keveredési réteg vastagságának befolyásoló hatását. Ez esetben először nem kaptunk jó egyezést a mért és modellezett értékek közt. Ennek okát az emisszió kataszterekben lévő bizonytalanság okozza, valamint hogy a hazánkat dél-keleti irányból elérő trajektóriák kevesebb szennyezőanyagot szállítanak magukkal, mint az északnyugatiak, ezzel korlátozva az ózonképződést.

A modell kalibrációja során megváltoztattuk néhány anyagfajta emisszióját, feltételezve, hogy az EMEP emisszió kataszter elkeni a nagy kibocsátások hatásait. Az egyezés így nagymértékben javult, de néhány kérdés még tisztázásra szorul és további vizsgálatokat igényel.

Összefoglalva: a dolgozatban bemutattam egy részletes kémiai modellt, ami alkalmas az ózon és más légtör szennyezőanyagok mennyiségének meghatározására a troposzférában. A kifejlesztett almodult a TREX terjedési-ülepedési modellbe kapcsolva pontosabb becslés adható a szennyezőanyagok légtör koncentrációjára és környezeti terhelésére.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, dr. Lagzi Istvánnak és dr. Mészáros Róbertnek, hogy szakmai tudásukkal és segítőkészségükkel hozzájárultak ezen dolgozat létrejöttéhez.

Valamint szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik ez alatt az öt év alatt támogattak a munkámban.

Irodalomjegyzék

- Appel, K. W., Gilliland, A.B., Sarwar, G., Gilliam, R. C.*, 2007: Evaluation of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model version 4.5: Sensitivities impacting model performance Part I – Ozone. *Atmospheric Environment* (article in press).
- Azzi, M., Johnson, G. J., Cope, M.*, 1992: An introduction to the generic reaction set photochemical smog mechanism, *Proc. 11th Clean Air Conf. 4th Regional IUAPPA Conf.*, Brisbane, Australia, 451–462.
- Baklanov, A., Fay, B., Kaminski, J.*, 2007: Overview of existing integrated (off-line and on-line) mesoscale systems in Europe. *COST Action 728: Enhancing Mesoscale Meteorological Modelling Capabilities for Air Pollution and Dispersion Applications*.
- Baranka, Gy.* 1999: Near surface ozone concentration evaluation and prediction in Budapest. *Időjárás* 103, 107–121.
- Bérces, T., Turányi, T.*, 1991: Ózon képződése és eloszlása nagy szennyezőforrások környezetében, *Időjárás* 95, 110–118.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekman, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C. and Rouil, L.*, 2004: Aerosol modeling with CHIMERE-preliminary evaluation at the continental scale, *Atmospheric Environment* 38, 2803–2817.
- Carruthers, D.J. Edmunds, H.A., Bennet, M., Woods, P.T., Milton, M.J.T., Robinson, R., Underwood, B.Y., Franklin, C.J.*, 1997: Validation of the ADMS dispersion model and assessment of its performance relative to R-91 and ISC using archived LIDAR data. *International Journal of Environmental Pollution*, 8, 264–278.
- Cimorelli, A. J., Perry, S. G., Venkatram, A., Weil, J. C., Paine, R. J., Wilson, R. B., Lee, R. F., Peters, W. D., Brode, R. W., Paumier, J. O.*, 2004: AERMOD: Description of model formulation. *EPA-454/R-03-004*.

- Debreczeni, V., 2006: A felszínközeli hattér-ózonkoncentráció trendje Magyarországon. Diplomamunka. Eötvös Loránd Tudományegyetem, Meteorológiai Könyvtár, Budapest.
- Ehrhardt, J., Brown, J., French, S., Kelly, G. N., Mikkelsen, T., Müller, H., 1997: RODOS: Decision-making support for off-site emergency management after nuclear accidents. *Kerntechnik* 62, 122–128.
- Ferenczi, Z., Ihász, I., 2003: Validation of the Eulerian dispersion model MEDIA at the Hungarian Meteorological Service. *Időjárás* 107, 115–132.
- Gariazzo, C., Silibello, C., Finardi, S., Radice, P., Piersanti, A., Calori, G., Cecinato, A., Perrino, C., Nussio, F., Cagnoli, M., Pelliccioni, A., Gobbi, G. N., Di Filippo P., 2007: A gas/aerosol air pollutants study over the urban area of Rome using a comprehensive chemical transport model. *Atmospheric Environment* 41, 7286–7303.
- Gronskoi, K. E., Walker, S. E., Gram, F., 1992: Evaluation of a model for hourly spatial concentrations distributions. *Atmospheric Environment* 27B, 105–120.
- Guicherit R., Roemer M., 2000: Tropospheric ozone trends, *Chemosphere–Global Change Science*, 167–183.
- Haszpra L., Nyitrai L., Bérces T., Demeter A., Szilágyi I., Turányi T., 1987: Lokális levegőminőségi vizsgálatok , nagy légszennyezetséggű helyzetek kialakulásának meteorológiai és fizikai-kémiai feltételei városokban. *Éves kutatási jelentés, KKKI száma: 809/86.*, Budapest
- Haszpra L., 1991: A felszínközeli ózon-koncentráció alakulása Európában. *Időjárás* 95, 119–127.
- Haszpra, L., Ferenczi, Z., Lagzi, I. and Turányi, T., 2003: Formation of Tropospheric Ozone Formation in Hungary, In: *EUROTRAC-2 (A EUREKA Environmental Project) TOR-2 Tropospheric Ozone Research, Final Report, International Scientific*

- Secretariat (ISS), GSF - National Research Center for Environment and Health, Munich, 87–89.*
- Hjellbrekke, A-G., Solberg, S., 2002: Ozone measurements 2000. EMEP/CCC-Report 5/2002.*
- Jacobson, M.Z., 1999: Fundamentals of atmospheric modeling. Cambridge University Press.*
- Jimenez, P., Baldasano, M. J., Dabdud, D., 2003: Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling. Atmospheric Environment 37, 4179–4194.*
- Jonson, J. E., Simpson, D., Fagerli, H., and Solberg, S., 2006: Can we explain the trends in European ozone levels? Atmospheric Chemistry and Physics, 6. 51–66.*
- Juhász, Á., 2006: Az ózonerhelés becslése csatolt terjedési-üledési modellel, Diplomamunka. ELTE-TTK Meteorológiai Könyvtár, Budapest*
- Lagzi, I., 2004: Magyarország levegőszennyezettségének modellezése adaptív térbeli rács alkalmazásával. Doktori értekezés, Budapest.*
- Lagzi, I., Mészáros, R., Horváth, L., Tomlin, A. S., Weidinger, T., Turányi, T., Ács, F., Haszpra, L., 2004: Modelling ozone fluxes over Hungary, Atmos. Environ., 38, 6211–6222.*
- Lagzi, I., Mészáros, R., Ács, F., Tomlin, A.S., Haszpra, L. and Turányi, T. 2006: Description and evaluation of a coupled Eulerian transport-exchange model: Part I: model development, Időjárás 110, 349–363.*
- Langner, J., Robertson, L., Persson, C., Ullerstig, A., 1998: Validation of the operational emergency response model at the Swedish Meteorological and Hydrological Institute using data from ETEX and the Chernobyl accident. Atmospheric Environment 32, 4325–4333.*

- Lenz, C. J., Müller, F., Schlünzen, K. H., 2000: The sensitivity of mesoscale chemistry transport model results to boundary values. *Environmental Monitoring and Assessment* 65, 287–295.
- Lindskog, A., Beekmann, M., Monks, P., Roemer, M., Schuepbach, E. and Solberg, S. 2003: *Tropospheric Ozone Research – TOR-2 Final Report*.
- Meinl, H., Bultjes, P., Klug, W. and Stern, R., 1989: PHOXA, Photochemical Oxidant and Acid Deposition Model Application with the Framework of Control Strategy Development, *Summary Report*, July.
- Mészáros E., 1997: *Levegőkémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó*
- Mészáros, R., Lagzi, I., Juhász, Á., Szinyei, D., Vincze, Cs., Horányi, A., Kullmann, L., and Tomlin, A.S. 2006: Description and evaluation of a coupled Eulerian transport-exchange model: Part II: sensitivity analysis and application, *Időjárás* 110, 365–377.
- Michou M., Peuch V.–H., 2002: Surface exchanges in the MOGAGE multiscale chemistry and transport model, *Rev. Sci. Eau* 15/special, 183–203.
- Mikkelsen, T., Thykier-Nielsen, S., Astrup, P., Santabarbara, J. M., Sørensen J. G., Rasmussen, A., Robertson, L., Ullerstig, A., Deme, S., Martens, R., Bartzis, J. G., Pasler-Sauer, J., 1997: MET-RODOS: A comprehensive atmospheric dispersion module. *Radiation Protection Dosimetry* 73, 45–56.
- Morris, R. E., Yarwood, G., Emery, C. A. and Wilson G. M. 2001: Recent Advances in CAMx Air Quality Modeling. *ENVIRON International Corporation, 101 Roxland Way, Novato, California*. Elérhető: <http://www.camx.com>.
- Moussiopoulos, N., Sahm, P., Kessler, Ch., 1995: Numerical simulation of photochemical smog formation in Athens, Greece – A case study. *Atmospheric Environment* 29, 3619–3632.

- Moussiopoulos, N., Sahm, P., Kunz, R., Vögele, T., Schneider, Ch., Kessler, Ch., 1997: High resolution simulation of the wind flow and the ozone formation during the Heilbronn ozone Experiment. *Atmospheric Environment* 31, 3177–3186.
- Ryall, D., 2004: Air Quality Programme and Progress. *Met Office Scientific Advisory Committee (MOSAC)*, November 11–12.
- Sahm, P., Kirchner, F., Moussiopoulos, N., 1998: Development and validation of the multilayer model MUSE – the impact of the chemical reaction mechanism on air quality predictions. In: Gryning, S. E., Chaumerliac, N. (Eds.), *Air Pollution Modelling and its Application XII. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York*, 379–388.
- Sándor, V., Haszpra, L., Baranka, Gy., 1994: Ozone episodes in Hungary in March. *Időjárás* 98, 167–178.
- Scheel, H.E., Areskoug, H., Gomiscek, B., Haszpra, L., Klasinc, L., Laurila, T., Lindskog, A., Nielsen, T., Roemer, M., Schmitt, R., Simmonds, P., Solberg, S. and Toupance, G., 1997: On the spatial distribution and seasonal variation of lower-troposphere ozone over Europe. *Journal of Atmospheric Chemistry* 28, 11–28.
- Schlünzen, K.H., Hinneburg, D., Knoth, O., Lambrecht, M., Leidl, B., López, S., Lüpkens, C., Panskus, H., Renner, E., Schatzmann, M., Schoenemeyer, T., Trepte, S. and Wolke, R. 2004: Flow and transport in the obstacle layer: First results of the micro-scale Model MITRAS. *Journal of Atmospheric Chemistry* 44, 113–130.
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., Beekmann, M., 2001: A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment* 35, 2449–2461.
- Seinfeld, J. H., Pandis S. N., 1998: *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, Inc.
- Simpson, D., and Hov, O., 1990: Long Period Modelling Of Photochemical Oxidants in Europe. Calculations for July 1985. *EMEP MSC-W Note 2/00*.

Simpson, D., Farerli, H., Jonson, J., Tsyro, S., Wind, P., Tuovinen, J-P., 2003: The EMEP Unified Eulerian Model. Model Description. *EMEP MSC-W Report 1/2003. The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.*

Steib, R., Labancz, K., 2005: Regulatory modeling in Hungary-the AERMOD model Part I. Description and application. *Időjárás 109*, 157–172.

Stohl, A., Hittenberger, M., Wotawa, G., 1998: Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large-scale tracer experiment data. *Atmospheric Environment 32*, 4245–4264.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., Wotawa, G., 2005: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos. Chem. Phys. 5*, 2461–2474.

Yamartino, R., Scire, J., Carmichael, G., Chang, V., 1992: The CALGRID mesoscale photochemical model—I. Model formulation. *Atmospheric Environment 26A*, 1493–1512.

Van Loon, M., 1996: Numerical Method in Smog Prediction, *Ph.D. értekezés*, Amsterdam.

Internetes források:

<http://www.emep.int>

<http://www.arl.noaa.gov>

<http://www.met.hu>

<http://www.otk.hu/cd05/1szek/Pataki%20Ildik%C3%B3.htm>