

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Földrajz- és Földtudományi Intézet
Meteorológiai Tanszék

Terjedési modell kémiai reakciómechanizmusának tesztelése és alkalmazási lehetőségei

BSc Szakdolgozat



Készítette:

Nagy Roland

Földtudományi BSc
Meteorológus szakirány

Témavezetők:

Dr. Lagzi István László

BMGE TTK Fizika Tanszék

Dr. Mészáros Róbert

ELTE TTK Meteorológiai Tanszék

Budapest, 2012

Tartalomjegyzék

| | |
|--|-----------|
| 1. Bevezetés..... | 3 |
| 2. Levegőkémiai modellezés | 5 |
| 2.1. Troposzférikus ózonkoncentráció modellezése | 5 |
| 2.2. Kémiai reakciómechanizmusok..... | 6 |
| 2.3. Levegőkémiai modellek típusai | 8 |
| 2.4. Koncentrációváltozások jövőbeli tendenciáinak szimulálása..... | 9 |
| 3. Az alkalmazott kémiai modell | 10 |
| 3.1. Az alkalmazott kémiai reakciómechanizmus..... | 12 |
| 4. A modell bemeneti paraméterei | 19 |
| 4.1. Meteorológiai állapotváltozók | 19 |
| 4.1.1. Hőmérséklet..... | 19 |
| 4.1.2. Borultság | 20 |
| 4.2. Kezdeti koncentráció és emisszió..... | 21 |
| 5. A kémiai modell tesztelése | 26 |
| 6. Eredmények | 29 |
| 6.1. Az ózon koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái | 30 |
| 6.2. Az OH gyök koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái | 31 |
| 6.3. Az NO koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái | 32 |
| 6.4. Az NO ₂ koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái..... | 33 |
| 7. Az eredmények értékelése..... | 34 |
| 8. Érzékenységi vizsgálat..... | 38 |
| 8.1. Kezdeti koncentrációkra való érzékenység | 38 |
| 8.2. Bemenő hőmérsékleti értékekre való érzékenység | 39 |
| 8.3. Izoprén figyelembevétele..... | 40 |
| 9. További célok | 42 |
| 10. Összefoglalás | 43 |
| 11. Köszönetnyilvánítás..... | 45 |
| 12. Irodalomjegyzék | 46 |

1. Bevezetés

A légkör kémiai folyamatainak vizsgálata, a levegőminőség modellezése napjaink egyik kiemelt kutatási területe. A különböző folyamatos és eseti kibocsátás révén a légkörbe kerülő szennyezőanyagok terjedésének, kémiai reakcióinak és légkörből való kikerülésének meghatározása összetett feladat, mely részletes meteorológiai és levegőkémiai méréseket, kifinomult környezeti modelleket igényel. A troposzférában lejátszódó kémiai folyamatok leegyszerűsített modelljei a reakciómechanizmusok, amelyek segítségével lehetővé válik a légkört alkotó komponensek mennyiségének, és koncentrációjuk időbeli változásának szimulációja egyaránt.

Munkánk során a CBM LEEDS (*Heard et al.*, 1998) kémiai reakciómechanizmussal végeztünk szimulációkat, amely 29 anyagfajtát, és a közöttük lejátszódó 59 reakciót veszi figyelembe. Az anyagfajták koncentrációváltozását implicit módon megoldható közönséges differenciálegyenletek írják le, amelyek megoldására külön integráló csomagot (CVODE) alkalmaztunk. A kiválasztott mechanizmus modellezésére a dinamikus modellek közül a box modellt (dobozmodell) választottuk, amelyben termikus és fotokémiai folyamatok zajlanak le. Ezeket a folyamatokat a napmagasság és a meteorológiai állapotváltozók (hőmérséklet, borultság) egyaránt befolyásolják.

Dolgozatom célja, hogy a választott reakciómechanizmussal végzett szimulációk során bemutassam azok egy-egy alkalmazási lehetőségét. A mechanizmust felhasználhatjuk a levegő minőségének modellezésére, melynek keretein belül jelen tanulmány fő célja, hogy becslést adjunk a XXI. század közepére és végére az ózon és egyéb légköri szennyezőanyagok koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciáira, nemlineáris kapcsolatot feltételezve a meteorológiai állapotváltozók és a koncentráció értékek között. Bemelő hőmérsékleti és borultsági adatként a PRECIS regionális klímamodell (*Jones, R.G. et al.*, 2004) szimulációinak 2050-re és 2100-ra vonatkozó, a Kárpát-medence területét lefedő 666 rácspont évszakos átlagértékeit használtuk fel. A különböző szennyezőanyagok 2050-re és 2100-ra várható emisszióit pedig egy-egy átlagos, globális adat jellemzi az IPCC, Emission Scenarios alapján (*Nakicenovic et al.*, 2000), így ezeket alkalmaztuk a Kárpát-medence területére is.

Hangsúlyozni kell, hogy a bemelő adatok (légköri állapotváltozók, emissziós adatbázisok) jövőbeli várható értékeinek nagy a bizonytalansága, valamint az alkalmazott kémiai reakciómechanizmus is bizonyos kényszerű elhanyagolásokat tartalmaz, ezért az eredmények is nagy bizonytalanságot hordoznak. Ugyanakkor a modellel lehetőségünk

nyílik az éghajlatváltozás levegőminőségre gyakorolt hatásának szimulálására, illetve a lehetséges következmények ismertetésére is.

A kémiai reakciómechanizmus további alkalmazási lehetőségét képezi egy szennyezőanyag-terjedési modellbe történő beépítése. Ez lehetőséget ad arra, hogy különböző anyagok koncentrációinak nemcsak időbeli, hanem térbeli megváltozását is meghatározzuk. A terjedési és a kémiai modell összekapcsolása a szakdolgozatban bemutatott munka folytatásaként jövőbeli terveink között szerepel.

Dolgozatomban először áttekintem a levegőkémiai modellezéshez kapcsolódó hazai és nemzetközi szakirodalmat, melynek keretein belül a troposzférikus ózonkoncentráció modellezéséről, kémiai reakciómechanizmusokról, illetve azok szerepéről ejtek szót. A levegőkémiai modellek típusainak ismertetése után bemutatom az egyes anyagfajták koncentrációváltozásainak jövőbeli tendenciáit meghatározó szimulációs lehetőséget, amely egyben dolgozatom kiindulási alapjául is szolgált. A harmadik fejezetben az alkalmazott kémiai modellt, valamint a kémiai reakciómechanizmust, a negyedik fejezetben pedig a modell bemenő adatait ismertetem. Az ötödik fejezetben láthatjuk a tesztelés során kapott átlagkoncentráció görbéket, a hatodik fejezetben pedig fő célkitűzésünk szimulációs eredményeit, amely során négy anyagfajta koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciáit jelenítem meg. A hetedik fejezetben értékelem a kapott eredményeket, míg a nyolcadikban annak az érzékenységi vizsgálatnak az eredményeit ismertetem, amellyel megvizsgáltuk, hogy a modell kezdeti értékeinek önkényes megváltoztatása miként befolyásolja a tendenciákat. Kutatási eredményeinket pedig a nyolcadik fejezetben foglaltam össze.

2. Levegőkémiai modellezés

2.1. Troposzférikus ózonkoncentráció modellezése

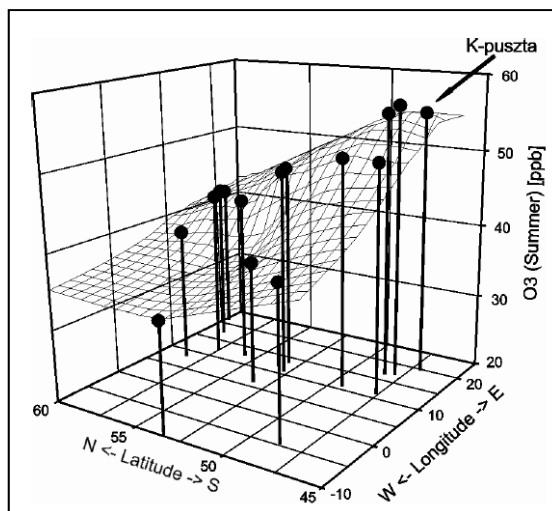
A dolgozat fő célja, hogy becslést adjunk a légköri szennyezőanyagok, elsősorban a troposzférikus ózon koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciáira. Ehhez elengedhetetlen az ózon tulajdonságainak, kémiai reakcióinak, valamint modellezési lehetőségeinek ismerete.

A troposzférikus ózon másodlagos (nem prekursor) légszennyező anyag. Ez azt jelenti, hogy nem közvetlen forrásokból kerül a légkörbe, hanem elsődleges légszennyező (prekursor) anyagokból keletkezik fotokémiai reakciók során. Következésképpen a troposzférikus ózonkoncentráció meghatározásához nélkülözhetetlen a prekursor anyagok koncentrációjának, valamint a különböző fotokémiai és termikus reakciókat befolyásoló változók (zenitszög, léghőmérséklet, borultság) ismerete.

A levegőkémiai modellezés keretein belül a troposzférikus ózon modellezésének célja ezen összetett, egymással kölcsönhatásban lévő, nemlineáris folyamatok egységes leírása matematikai eszközökkel. A modellek jelentőségét az adja, hogy a természetben végbemenő folyamatok sokszor nem tanulmányozhatók laboratóriumi kísérletekkel, így a modellezés során a troposzférában lejátszódó kémiai átalakulásokat matematikai egyenletek alkalmazásával írhatjuk le.

Mivel az ózon koncentrációja az utóbbi évtizedekben folyamatosan emelkedett (Vingarzan, 2004), ezért az utóbbi időszak egyik jelentős kutatási területét képezi a troposzférikus ózon változásainak vizsgálata. Mivel az ózon és prekursorai az élő szervezetekre, emberi egészségre, természetes és mezőgazdasági növénykultúrákra egyaránt káros hatással vannak, ezért terjedésük, ülepedésük, valamint koncentrációjuk időbeli változásának modellezése kiemelt fontosságú. Ez hazánkban is nagy jelentőséggel bír, ugyanis Európában Magyarország az egyik legnagyobb troposzférikus ózonterhelésű területek egyike. Ennek oka a nyári intenzív napsugárzás miatti intenzív fotokémiai aktivitás, valamint a prekursor vegyületek felszín közeli emissziójának Európa nagy részén megfigyelhető növekedése (Haszpra, 1991; Hjellbrekke and Solberg, 2002). A hazánkban mérhető magas ózonkoncentrációt az is befolyásolja, hogy Magyarország a jellegzetes északnyugati légáramlások miatt gyakran a nyugat-európai országok ózondús szennyezőanyag-csóvjába (**1. ábra**) esik (Scheel et al., 1997).

Az utóbbi években a felszínközeli ózonkoncentráció növekvő trendje a prekursor vegyületek kibocsátását megszorító intézkedéseknek köszönhetően ugyan mérséklődött (Jonson *et al.*, 2006), de a modellszimulációk további emelkedést prognosztizálnak (Langner *et al.*, 2005; Meleux *et al.*, 2007).



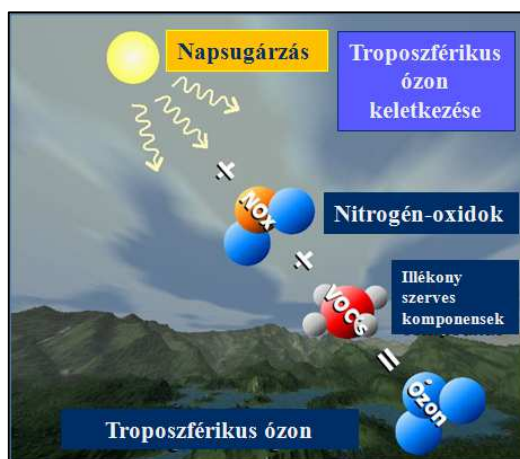
1. ábra: Az átlagos nyári ózonkoncentráció (ppb) eloszlása Európa felett (Scheel *et al.*, 1997).

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Meteorológiai Tanszékén korábban már folytak az O₃ koncentráció meghatározására irányuló kutatások. A fotokémiai szmog képződését a Van Loon által kifejlesztett kémiai reakciómechanizmus (Van Loon, 1996) alkalmazásával Antal (2008) modellezte. Munkája során a K-pusztai mérőállomásra végzett modellszimulációkat, az eredményeket mérési adatokkal is összevetette. A kémiai reakciómechanizmusok klímamodell eredmények felhasználásával történő alkalmazására azonban a hazai gyakorlatban még nem volt példa. Jelen kutatás során légszennyező anyagok koncentrációinak jövőbeli várható tendenciáit megadó részletes modellszimulációkat futtattunk és elemeztünk.

2.2. Kémiai reakciómechanizmusok

A levegőminőség modellezéséhez elengedhetetlen a troposzférában lejátszódó kémiai folyamatok minél pontosabb meghatározása. Erre a célra szolgálnak a szennyezőanyag-terjedési modellekbe is beépíthető egyszerűbb, illetve összetettebb kémiai reakciómechanizmusok. Alkalmazásukkal jellemezhetők a légkörben lejátszódó kémiai folyamatok, így meghatározható a résztvevő anyagok koncentrációinak tér- és időbeli változása egyaránt. Ebben az alfejezetben azokat a reakciómechanizmusokat gyűjtöttük össze, amelyek figyelembe veszik a fotokémiai reakciók során képződő másodlagos

légszennyező anyagokat, így alkalmasak a légkör oxidatív állapotának szimulálására is. Az ózonkoncentráció pontos meghatározásához elengedhetetlen a prekursor anyagok emisszióinak, valamint főbb kémiai folyamatainak ismerete. A troposzférikus ózonkoncentrációt szennyezett légkörben legfőképpen a nitrogén-oxidok (NO_x), illetve illékony szerves komponensek (VOC – Volatile Organic Compounds) légköri mennyisége határozza meg. A folyamatot az (2. ábra) szemlélteti:



2. ábra: Troposzférikus ózon keletkezése szennyezett légkörben.

A folyamatot az alábbi egyenlettel foglalhatjuk össze (Bérces és Turányi, 1991):



Az (1) reakcióban NMOC a nem-metán szerves komponenseket, míg NO_x a nitrogén-oxidokat (NO és NO₂) jelenti.

Összetettebb mechanizmusok közé tartoznak a CBM (Carbon Bond Mechanism) mechanizmusok: a CBM-EX (90 anyagfajta, 205 reakció), a CBM-IV (33 anyagfajta, 81 reakció), illetve a dolgozatomban is felhasznált CBM LEEDS, amely 29 anyagfajta, és a közöttük lejátszódó 59 reakciót veszi figyelembe (Heard *et al.*, 1998). Ez utóbbi két reakciómechanizmust a CBM-EX-ből származtatták, redukálva a folyamatok és reakciópartnerek számát, kiélezve a troposzférikus ózon és prekursorai közti folyamatok figyelembevételére.

Egyszerűbb mechanizmusok közé tartozik az előző fejezetben említett Van Loon-féle mechanizmus (Van Loon, 1996), amely 16 anyagfajta és a közöttük végbemenő folyamatokat szimulálja, illetve a GRS (Generic Reaction Set), (Azzi *et al.*, 1992; Lagzi *et al.*, 2004), amely mindössze csak 7 anyagfajta és a közöttük lejátszódó reakciókat veszi figyelembe. E két utóbbi mechanizmus közös tulajdonsága, hogy mindkettő a

troposzférikus ózonkoncentrációt meghatározó főbb kémiai folyamatokat reprezentálja, míg a közöttük lévő különbség a reakciópartnerek számában keresendő. Amíg a Van Loon-féle séma 6 illékony szerves komponenst (VOC) különít el, addig a GRS mechanizmus csoportosítja őket, azaz a VOC-ok csoportját egy reakciópartnernek tekinti. Ennek az egyszerűsítésnek előnye, hogy a kevesebb komponens és kémiai reakció miatt a szimulációs idő lecsökken, azonban hátránya, hogy bizonyos közelítések pontatlan koncentráció értékeket eredményezhetnek, ugyanis a VOC-ok tagjainak légköri koncentrációi, illetve emissziói különbözőek.

A Van Loon-féle reakciómechanizmussal egy TDK-dolgozat keretein belül végeztem szimulációkat annak meghatározására, hogy megbecsüljem a troposzférikus ózon koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciáit (Nagy, 2012). Problémát jelentett, hogy az ózon koncentrációi 3 nap után irreálisan magas értéket mutattak, így a jövőbeli tendenciák meghatározására során 3 nap átlagértékeit tudtam csak összehasonlítani. Ennek a problémának az elkerülése végett esett a választásunk a CBM LEEDS mechanizmusra, amely az említett mechanizmusnál több anyagfajtát és reakciót vesz figyelembe, így a modell akár 10 napra is reális eredményeket produkál az ózonkoncentrációt illetően. A mechanizmus legfontosabb előnye, hogy az ózon maximum-és átlagkoncentrációjának maximális hibája egyaránt 10% -nál kisebb.

2.3. Levegőkémiai modellek típusai

A légkörkémiiai folyamatok szimulálásához statisztikus és dinamikus modellek egyaránt alkalmazhatók. A statisztikus modellek (pl. CAR modell, *Eerens et al.*, 1993) korábbi mérések statisztikai elemzésén alapulnak, feltételezve azok homogenitását. Esetükben a légszennyező anyagok koncentrációjának becslése csupán néhány paraméter felhasználásával történik, kizárólag statisztikai összefüggések ismeretében. Vitathatatlan előnyük, hogy egyszerűek, illetve nem igényelnek magas számítástechnikai hátteret, azonban az időbeli folyamatok nyomon követésére nem képesek, így alkalmatlanok a szennyezőanyag-kibocsátás mennyiségének, összetételének, területi eloszlásának meghatározására.

A statisztikus modellekkel ellentétben a dinamikus modellekkel már lehetővé válik a folyamatok időbeli változásának nyomon követése. Típusai közé tartoznak az általunk is alkalmazott dobozmodell, valamint a terjedési-modellek (pl. Gauss-, Euler-, Lagrange-típusú modellek), amelyek a légköri szennyezőanyagok nemcsak időbeli, hanem térbeli változásainak modellezésére is alkalmasak (*Mészáros, 1997*).

2.4. Koncentrációváltozások jövőbeli tendenciáinak szimulálása

A levegőkémiai modellek lehetőséget nyújtanak múltbeli változások "numerikus kísérletekkel" való értelmezésére, valamint jövőbeli változások kiszámítására egyaránt (Mészáros, 1997). Dolgozatomban ebből az alkalmazási lehetőségből kiindulva arra az alapvető kérdésre kerestük a választ, hogy a globális klímaváltozás, vagyis a meteorológiai állapotváltozások, illetve a különböző emissziók várható jövőbeli változásai miként befolyásolják a troposzféra kémiai folyamatait, ezáltal hogyan változnak a légköri szennyezőanyagok koncentrációinak átlagértékei. Abból a feltételezésből indultunk ki, hogy nem tekinthetünk egyértelmű, lineáris kapcsolatot a meteorológiai állapotváltozások és a koncentráció értékek között. Ennek oka, hogy a koncentrációkat egyszerre több folyamat határozza meg, melyeket egymással nemlineárisan csatolt differenciálegyenletekkel írhatunk le. Mindezt három példán keresztül szemléltetjük.

Legyen [A], [B] és [C] az A, B, illetve C anyag koncentrációja. Tekintsünk a következő, elemi reakciót, amelyben „A” molekula disszociációja során termék(ek) keletkeznek:



Eben az esetben „A” anyag koncentrációjának időbeli deriváltja a következőképpen írható fel:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A], \quad (3)$$

ahol k a reakciósebességi állandó, a negatív előjel pedig arra utal, hogy „A” mennyisége az idő múlásával csökken. Ilyenkor a folyamat lineáris, ugyanis [A] időbeli változása arányos a koncentrációval.

Abban az esetben, amikor:



[A] és [B] időbeli változására a következő formulát kapjuk:

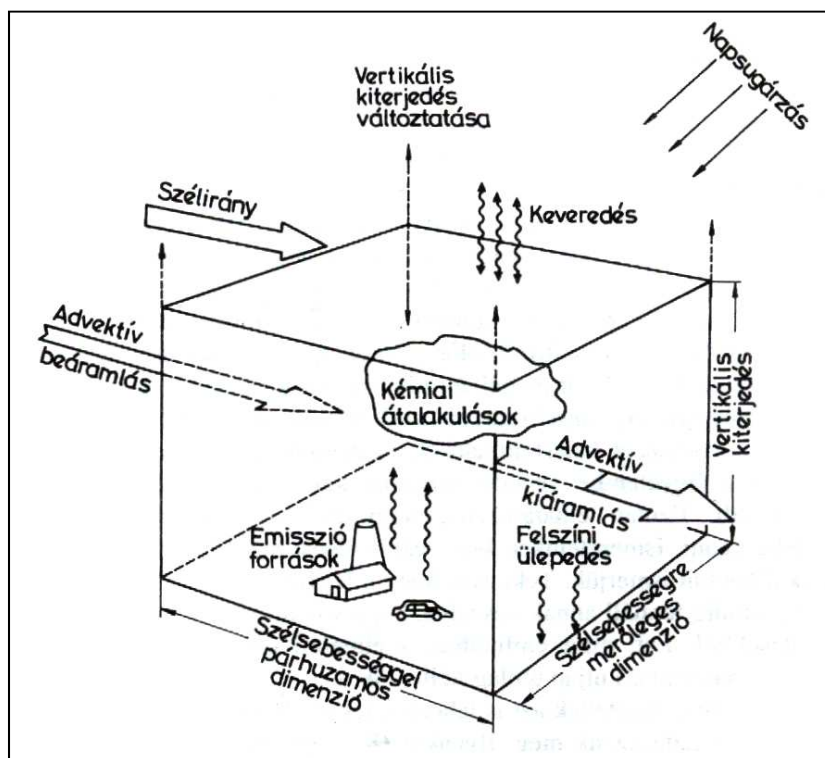
$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B] \quad (5)$$

Ilyenkor „A” és „B” anyag koncentrációjának változása a két anyag koncentrációjának szorzatával arányos, ezért a (4) reakció nemlineáris. Mivel az (4) reakció által leírt kémiai folyamatok nemlineárisak, és termikus reakciók esetén a hőmérséklettől, fotokémiai reakcióknál ezen felül a borultágtól és a napmagasságtól függenek, ezért a meteorológiai állapotváltozások és a koncentrációk között nemlineáris kapcsolat áll fenn.

3. Az alkalmazott kémiai modell

A felhasznált kémiai mechanizmus tesztelésére és modellezésére a dinamikus modellek közül a box-modellt (dobozmodell) választottuk.

A box-modell (3. *ábra*) olyan modell, amelynek térfogata egységnyi, és amelybe a kémiai anyag felszíni forrásokból jut. Erre hat a horizontális mozgásokból származó advekción, illetve a turbulens diffúzió átkeverő hatása. Munkánk során ideális helyzetet feltételeztünk, így az előbb említett hatásoktól eltekintettünk, a dobozon belüli tökéletes elkeveredést feltételeztünk, valamint a doboz vertikális kiterjedésének napszakos változását elhanyagoltuk. A boxban adott kezdeti koncentrációjú anyagok között meteorológiai állapotváltozóktól függő 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 megoldása idő szerinti integrálással történik, amelyhez szükségünk van megfelelő kezdeti feltételekre, továbbá a megfelelő numerikus módszert kell alkalmaznunk, hogy a megoldás stabil és konvergens maradjon.



3. *ábra*: A box-modell vázlatja (Forrás: Mészáros, 1997).

Matematikailag a boxban lejátszódó kémiai folyamatokat a megfelelő kezdeti feltételek megadásával a következő, elsőrendű közönséges differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$\frac{d\vec{c}}{dt} = \vec{F}(\vec{c}), \quad \vec{c}(t_0) = \vec{c}_0, \quad (6)$$

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 oldal időbeli diszkretizálásával a következő kifejezéshez jutunk:

$$\frac{\vec{c}(t_{i+1}) - \vec{c}(t_i)}{\tau} = \vec{F}(\vec{c}(t_{i+1})), \quad (7)$$

ahol $\vec{c}(t_i)$ a t_i -hez, míg $\vec{c}(t_{i+1})$ a t_{i+1} időponthoz tartozó koncentráció, továbbá τ a numerikus megoldás során alkalmazott időlépés. A t_{i+1} időpillanatban az anyagfajták koncentrációkészlete az alábbi módon számítható:

$$\vec{c}(t_{i+1}) = \vec{c}(t_i) + \vec{F}(\vec{c}(t_{i+1}))\tau. \quad (8)$$

A felírt numerikus séma implicit, ez 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. A (8) rendszert megfelelő kezdeti koncentráció értékek megadásával erre a célra fejlesztett CVODE numerikus integráló függvényekkel (*Brown, P. et al., 1989*) oldottuk meg.

A modell időléptékét a vizsgálandó folyamatok léptékével kell összehangolnunk, így a numerikus integrálás során az időlépcsőt 10 s-nak választottuk. Abban az esetben, amikor a kémiai reakciómechanizmust terjedési modellbe építjük, jelentős mértékben megnő a számítási igény. Ebben az esetben érdemes 100 vagy 1000 s-nak megválasztani az időlépcsőt, így a szimuláció kevésbé lesz időigényes, és a kapott eredmények sem okoznak szignifikáns változást.

A box-modell kétféle szemléletmódban is fejleszthető. Az egyik az Euler-féle szemléletmód, amikor a dobozt felszínhez rögzítjük, és a kémiai változásokat az adott

földrajzi helyre (dobozra) vonatkozóan határozzuk meg. Ezzel a modellel tehát a kémiai folyamatokban résztvevő anyagok koncentrációinak lokális – a tér (x, y, z) pontjában bekövetkező – időbeli változása vizsgálható. A rendszert leíró egyenletek egy parciális differenciálegyenlet-rendszert alkotnak, amely az anyagfajták tér- és időbeli változásait egyaránt leírja. A másik szemléletmód pedig a Lagrange-féle, amikor a doboz a légáramlásokkal együtt mozog. Ekkor a rendszer időbeli változása egy közönséges differenciálegyenlet-rendszer megoldásával lehetséges a megfelelő kezdeti feltételek megadásával.

3.1. Az alkalmazott kémiai reakciómechanizmus

Ebben a fejezetben ismertetem és értelmezem a kiválasztott reakciómechanizmus, a CBM LEEDS által alkalmazott kémiai reakciókat. Ez az egyszerű reakciómechanizmusokat tartalmazó modellekhez képest (pl. GRS) részletesebben írja le a vizsgált anyagok közötti kémiai reakciókat, ugyanakkor a több száz kémiai reakciót figyelembe vevő, összetettebb reakciómechanizmusokhoz képest (pl. CBM EX) egyszerűbb, gyorsabb szimulációt tesz lehetővé.

A mechanizmus által használt reakciók a reakciópartnerek alapján 7 csoportba különíthetők el, amelyeket az **1.(a–g) táblázatban** tüntettem fel. Az **1.a táblázat** a légköri szervesetlen komponensek között végbemenő legfontosabb kémiai folyamatokat (R1–R23) tartalmazza. A résztvevő anyagok a másodlagos kémiai folyamatok során keletkező felszínközeli ózon (O_3), valamint a mennyiségét jelentős mértékben meghatározó prekursorok közül a nitrogén-oxidok (NO és NO_2). A mechanizmus tartalmazza az ózonképződés szempontjából szintén kulcsfontosságú, térben és időben gyorsan változó gyököket, a szervesetlenek közül a hidroxilgyököt (OH), a hidrogén-peroxil-gyököt (HO_2), illetve a nitrát gyököt (NO_3) egyaránt. További résztvevő anyagok a dinitrogén-pentoxid (N_2O_5), amelynek hidrolízise során salétromsav (HNO_3) keletkezik (R14), továbbá a nitrogén-monoxid és OH gyök katalitikus reakciója (R17) során létrejövő salétromossav ($HONO$), valamint a szén-monoxid (CO) is. Ez utóbbi OH gyökkel reagálva HO_2 -t hoz létre (R23). Hidrogén-peroxid (H_2O_2) kétféleképpen keletkezik. Részben két HO_2 egyesülése során (R21) jön létre, azonban abban az esetben is, amikor két HO_2 és egy H_2O molekula lépnek reakcióba egymással. Mivel ez utóbbi a mechanizmus egyetlen trimolekuláris reakciója (R22), ezért ennek a kémiai folyamatnak legkisebb a reakciósebessége, ugyanis 3 adott részecske egyazon helyen és időben történő találkozásának a valószínűsége kicsi. A mechanizmus figyelembe veszi a fotodisszociáció

során keletkező oxigénatomok két eltérő energiájú állapotát, a szinglett (O^1D), illetve a tripllett (O) állapotot is. A szinglett állapotú oxigén reaktívabb, gerjesztési energiája lehetővé teszi vízmolekulákkal való reakciót (R9), amely az oxigén tripllett állapota esetén energetikailag nem lehetséges.

1.a táblázat: A CBM LEEDS mechanizmus szervesetlen kémiai reakciói.

| Reakciók | Reakciósebességi állandók (k_i) | (R_i) |
|--|---|-----------|
| $NO_2 + hv \rightarrow NO + O$ | $k_1 = 1,45 \cdot 10^{-2} \times \exp(-0,4 / \cos \phi_z)$ | (R1) |
| $O + O_2, M \rightarrow O_3$ | $k_2 = 1,4 \cdot 10^3 \times \exp(1175 / T_k)$ | (R2) |
| $O_3 + NO \rightarrow NO_2$ | $k_3 = 1,8 \cdot 10^{-12} \times \exp(-1370 / T_k)$ | (R3) |
| $O + NO_2 \rightarrow NO$ | $k_4 = 9,3 \times 10^{-12}$ | (R4) |
| $O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3$ | $k_5 = 1,2 \cdot 10^{-13} \times \exp(-2450 / T_k)$ | (R5) |
| $O_3 + hv \rightarrow O$ | $k_6 = 7,865 \cdot 10^{-4} \times \exp(-0,4 / \cos \phi_z)$ | (R6) |
| $O_3 + hv \rightarrow O^1D$ | $k_7 = 2,0 \cdot 10^{-4} \times \exp(-1,4 / \cos \phi_z)$ | (R7) |
| $O^1D (+M) \rightarrow O$ | $k_8 = 1,9 \cdot 10^8 \times \exp(390 / T_k)$ | (R8) |
| $O^1D + H_2O \rightarrow OH + OH$ | $k_9 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ | (R9) |
| $O_3 + HO_2 \rightarrow OH$ | $k_{10} = 1,4 \cdot 10^{-14} \times \exp(-580 / T_k)$ | (R10) |
| $NO_3 + hv \rightarrow 0,89(NO_2 + O) + 0,11 NO$ | $k_{11} = 4,91 \cdot 10^{-1} \times \exp(-0,4 / \cos \phi_z)$ | (R11) |
| $NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$ | $k_{12} = 1,3 \cdot 10^{-11} \times \exp(250 / T_k)$ | (R12) |
| $NO_3 + NO_2 (+M) \rightarrow N_2O_5$ | $k_{13} = 5,3 \cdot 10^{-13} \times \exp(256 / T_k)$ | (R13) |
| $N_2O_5 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_3$ | $k_{14} = 1,3 \cdot 10^{-21}$ | (R14) |
| $N_2O_5 + NO_3 \rightarrow NO_2$ | $k_{15} = 3,5 \cdot 10^{14} \times \exp(-10897 / T_k)$ | (R15) |
| $NO + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$ | $k_{16} = 1,8 \cdot 10^{-20} \times \exp(530 / T_k)$ | (R16) |
| $OH + NO (+M) \rightarrow HONO$ | $k_{17} = 4,5 \cdot 10^{-13} \times \exp(806 / T_k)$ | (R17) |
| $HONO + hv \rightarrow OH + NO$ | $k_{18} = 2,86 \cdot 10^{-3} \times \exp(-0,4 / \cos \phi_z)$ | (R18) |
| $OH + NO_2 (+M) \rightarrow HNO_3$ | $k_{19} = 1,0 \cdot 10^{-12} \times \exp(713 / T_k)$ | (R19) |
| $HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$ | $k_{20} = 3,7 \cdot 10^{-12} \times \exp(240 / T_k)$ | (R20) |
| $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2$ | $k_{21} = 5,9 \cdot 10^{-14} \times \exp(1150 / T_k)$ | (R21) |
| $HO_2 + HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2$ | $k_{22} = 2,2 \cdot 10^{-38} \times \exp(5800 / T_k)$ | (R22) |
| $OH + CO \rightarrow HO_2$ | $k_{23} = 2,2 \cdot 10^{-13}$ | (R23) |

A CBM LEEDS reakciómechanizmus az illékony szerves komponenseket 9 összevont szénecsoport (FORM, ALD2, PAR, KET, OLE, ETH, TOL, XYL, ISOP) alkalmazásával reprezentálja, többek között az aldehidek, alkánok, alkének, aromás szénhidrogének, valamint az izoprén legfontosabb légkörkémiai reakcióit egyaránt figyelembe veszi.

A legegyszerűbb aldehid, a formaldehid (FORM, CH₂O, metanal) mennyiségének csökkenése OH gyökkel reagálva, valamint fotodisszociáció révén figyelhető meg az **1.b táblázat** alapján, keletkezése pedig metánból, egyéb szénhidrogénekből, napfény és oxigén hatására történik a Föld légkörében.

1.b táblázat: A CBM LEEDS mechanizmusban a formaldehid kémiai reakcióit leíró folyamatok.

| Reakciók | Reakciósebességi állandók (k_i) | (R_i) |
|------------------------------------|---|-----------|
| FORM + OH → HO ₂ + CO | $k_{24}=1,0 \cdot 10^{-11}$ | (R24) |
| FORM + hv → 2 HO ₂ + CO | $k_{25}=5,40 \cdot 10^{-5} \times \exp(-0,79/\cos\phi_z)$ | (R25) |
| FORM + hv → CO | $k_{26}=6,65 \cdot 10^{-5} \times \exp(-0,6/\cos\phi_z)$ | (R26) |

A nagy szénatomszámú aldehidek főbb reakcióit az **1.c táblázatban** jelenítettem meg. Az ALD2 a nagy molekulatömegű aldehideket csoportosítja, amelyek fogyasztó reakciói a formaldehiddel megegyezőek. A peroxiacetil-nitrát (PAN, C₂H₃NO₅) az ózonhoz hasonlóan másodlagos légszennyező, a fotokémiai szmog kialakításában szerepet játszó, erősen fitotoxikus anyag (növénymérge). Keletkezése peroxiacetil-gyök (C₂O₃) és NO₂ egyesülése során következik be (R30). További szerves gyököt képvisel a metil-peroxi gyök (MEO₂) is.

1.c táblázat: A CBM LEEDS mechanizmusban a nagy szénatomszámú aldehidek kémiai reakcióit leíró folyamatok.

| Reakciók | Reakciósebességi állandók (k_i) | (R_i) |
|--|---|-----------|
| ALD2 + OH → C ₂ O ₃ | $k_{27}=7,0 \cdot 10^{-12}$ | (R27) |
| ALD2 + hv → MEO ₂ + HO ₂ + CO | $k_{28}=1,35 \cdot 10^{-5} \times \exp(-0,94/\cos\phi_z)$ | (R28) |
| C ₂ O ₃ + NO → NO ₂ + MEO ₂ | $k_{29}=5,4 \cdot 10^{-12} \times \exp(250/T_k)$ | (R29) |
| C ₂ O ₃ + NO ₂ → PAN | $k_{30}=8,0 \cdot 10^{-20} \times \exp(5500/T_k)$ | (R30) |
| PAN → C ₂ O ₃ + NO ₂ | $k_{31}=9,4 \cdot 10^{16} \times \exp(-14000/T_k)$ | (R31) |
| MEO ₂ + NO → FORM + HO ₂ + NO ₂ | $k_{32}=4,2 \cdot 10^{-12} \times \exp(180/T_k)$ | (R32) |
| MEO ₂ + C ₂ O ₃ → MEO ₂ + FORM + HO ₂ | $k_{33}=3,0 \cdot 10^{-12}$ | (R33) |
| C ₂ O ₃ + C ₂ O ₃ → 2 MEO ₂ | $k_{34}=2,5 \cdot 10^{-12}$ | (R34) |
| MEO ₂ + HO ₂ → 0,77(FORM + HO ₂ + OH) | $k_{35}=7,5 \cdot 10^{-14} \times \exp(1300/T_k)$ | (R35) |
| C ₂ O ₃ + HO ₂ → 0,79(MEO ₂ + OH) | $k_{36}=6,5 \cdot 10^{-12}$ | □R36 |

Az alkánok, alkének és aromás szénhidrogének főbb fogyasztó reakcióit rendre az **1.d**, **1.e**, illetve **1.f táblázatban** tüntettem fel.

1.d táblázat: A CBM LEEDS mechanizmusban az alkánok kémiai reakcióit leíró folyamatok.

| Reakciók | | Reakciósebességi állandók (k_i) | (R_i) |
|----------|---|---|-----------|
| OH | → MEO2 | $k_{37}=1,1 \cdot 10^2 \times \exp(-1710/ T_k)$ | (R37) |
| PAR + OH | → -NO + 0,87 NO ₂ + 0,77 ROR + 0,1(HO ₂ + ALD2) | $k_{38}=8,1 \cdot 10^{-13}$ | (R38) |
| ROR | → 1,1 ALD2 + 0,94 NO ₂ + 0,96 HO ₂ + 0,2(KET-NO-PAR) + 0,02 ROR | $k_{39}=1,05 \cdot 10^{15} \times \exp(-8000/ T_k)$ | (R39) |
| ROR | → KET + HO ₂ | $k_{40}=1,6 \cdot 10^3$ | (R40) |
| KET + hv | → C2O3 + 0,95(NO ₂ + HO ₂ + ALD2)-NO | $k_{41}=4,35 \cdot 10^{-6} \times \exp(-0,4/ \cos\phi_z)$ | (R41) |

A PAR az összevont szénsoportok közül a paraffinokat (alkánok), a KET pedig a ketonokat, vagyis a láncközi oxocsoportot tartalmazó oxigéntartalmú szerves vegyületeket jelenti. Míg a paraffinok oxidációs folyamatait az OH gyökök indítják el (R38), a ketonok enyhe oxidációs hatásra nem oxidálódnak. Keletkezésük a mechanizmusban másodrendű szerves oxigényök (ROR) jelenlétében indul meg, fogyásuk pedig fotodisszociáció révén megy végbe (R41).

1.e táblázat: A CBM LEEDS mechanizmusban az alkének kémiai reakcióit leíró folyamatok.

| Reakciók | | Reakciósebességi állandók (k_i) | (R_i) |
|----------------------|--|--|-----------|
| OH + OLE | → MEO2 + ALD2 | $k_{42}=5,2 \cdot 10^{-12} \times \exp(504/ T_k)$ | (R42) |
| O ₃ + OLE | → 0,5 ALD2 + 0,52 FORM + 0,12 CO + 0,17 HO ₂ + 0,22 MEO2 + 0,1 OH | $k_{43}=1,4 \cdot 10^{-14} \times \exp(-2105/ T_k)$ | (R43) |
| OH + ETH | → -NO + NO ₂ + 1,56 FORM + HO ₂ + 0,22 ALD2 | $k_{44}=2,0 \cdot 10^{-12} \times \exp(411/ T_k)$ | (R44) |
| O ₃ + ETH | → FORM | $k_{45}=1,25 \cdot 10^{-14} \times \exp(-2633/ T_k)$ | (R45) |

Az alkének telítetlen kötése érzékeny az oxidációs folyamatokra, így fogyasztó reakcióik OH gyökkel, illetve ózonnal történő egyesülés során figyelhetők meg. Kísérletek és elméleti számítások során bebizonyították (Warneck, 1988), hogy a legegyszerűbb alkén, az etén (ETH, C₂H₄) ózonnal történő reakciója során az O₃ hozzáadódik az alkén

C=C kötéséhez, amely esetén a keletkezett vegyület formaldehidre bomlik (R45). Az etén kivételével a többi alként az ún. olefincsoport (OLE) tömbösíti.

1.f táblázat: A CBM LEEDS mechanizmusban az aromás vegyületek kémiai reakcióit leíró folyamatok.

| Reakciók | | Reakciósebességi állandók (k_i) | (R_i) |
|------------------------|--|---|-----------|
| OH + TOL | $0,08(-NO + NO_2)$ $\rightarrow + 0,36 \text{ CRES} + 0,44 \text{ HO}_2$ $+ 0,56 \text{ TO}_2$ | $k_{46}=2,13 \cdot 10^{-12} \times \exp(322/ T_k)$ | (R46) |
| TO2 + NO | $\rightarrow 0,9(\text{NO}_2 + \text{OPEN} + \text{HO}_2)$ | $k_{47}=8,1 \cdot 10^{-12}$ | (R47) |
| TO2 | $\rightarrow \text{HO}_2 + \text{CRES}$ | $k_{48}=4,2$ | (R48) |
| OH + CRES | $\rightarrow 0,22 \text{ NO}_2 + 0,61 \text{ NO}$ $+ 0,3 \text{ OPEN}$ | $k_{49}=4,1 \cdot 10^{-11}$ | (R49) |
| NO ₃ + CRES | $\rightarrow -\text{NO}_2$ | $k_{50}=2,2 \cdot 10^{-11}$ | (R50) |
| OH + XYL | $0,7 \text{ HO}_2 + 0,5 (-\text{NO} + \text{NO}_2)$ $\rightarrow + 0,2 \text{ CRES} + 0,8 \text{ MGLY}$ $+ 1,1 \text{ PAR} + 0,3 \text{ TO}_2$ | $k_{51}=1,66 \cdot 10^{-11} \times \exp(116/ T_k)$ | (R51) |
| OH + OPEN | $\rightarrow -\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{C}_2\text{O}_3$ $+ 2(\text{HO}_2 + \text{CO}) + \text{FORM}$ | $k_{52}=3,0^{-11}$ | (R52) |
| OPEN + hv | $\rightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$ | $k_{53}=4,88 \cdot 10^{-4} \times \exp(-0,79/ \cos \phi_z)$ | (R53) |
| O ₃ + OPEN | $0,03 (-\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{ALD}_2)$ $\rightarrow + 0,62 \text{ C}_2\text{O}_3 + 0,7(\text{FORM}$ $+ \text{CO}) + 0,08 \text{ OH} +$ $+ 0,75 \text{ HO}_2 + 0,2 \text{ MGLY}$ | $k_{54}=5,43 \cdot 10^{-17} \times \exp(-500/ T_k)$ | (R54) |
| OH + MGLY | $\rightarrow -\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{C}_2\text{O}_3$ | $k_{55}=1,7 \cdot 10^{-11}$ | (R55) |
| MGLY + hv | $\rightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$ | $k_{56}=5,2 \cdot 10^{-4} \times \exp(-0,79/ \cos \phi_z)$ | (R56) |

A mechanizmus figyelembe veszi az aromás (gyűrűs) vegyületek fontosabb légköri reakcióit is. Ide tartoznak a toluol (TOL), a xilol (XYL), az összevont vegyületeket tartalmazó csoportok közül pedig a krezol és nagy molekulatömegű fenolok (CRES). Közös jellemzőjük, hogy élettani hatásukat tekintve belélegezve közepesen, vagy erősen mérgező hatásúak, illetve levegőn oxidálódnak, ilyenkor a folyamat során OH gyök kapcsolódik a gyűrűhöz (R46, R49, R51). A keletkezett anyagok közül a mechanizmus a toluol és OH gyök reakciója során létrejövő ún. toluol-hidroxil gyököt (TO2) külön anyagfajtaként kezeli.

További résztvevő anyagok a nagy molekulatömegű oxidált aromás gyűrű darabok (OPEN), valamint a metilglioxál (MGLY). Ez utóbbi két anyag fogyása szintén oxidációs folyamatok (R52, R54, R55), valamint fotodisszociáció révén (R53, R56) figyelhető meg a mechanizmusban.

Az izoprén természetes eredetű VOC, főbb forrásait fás, füves területek vegetációja képviseli. A reakciómechanizmusban jelen lévő három fogyasztó reakcióját az **1.g táblázatban** foglaltam össze.

1.g táblázat: A CBM LEEDS mechanizmusban az izoprén kémiai reakcióit leíró folyamatok.

| Reakciók | | Reakciósebességi állandók (k_i) | (R_i) |
|-----------------------|---|-------------------------------------|-----------|
| O + ISOP | → 0,49 HO ₂ + 0,44 ALD2 + 0,6 OLE + 0,25(-NO + NO ₂ + CO) + 0,15 KET + 0,45 PAR + 0,05(MEO2 + C2O3) | $k_{57}=1,82 \cdot 10^{-11}$ | (R57) |
| OH + ISOP | → -NO + 0,87 (NO ₂ + HO ₂) + FORM + OLE) + 0,58 (KET + PAR) + 0,29 ALD2 | $k_{58}=9,6 \cdot 10^{-11}$ | (R58) |
| O ₃ + ISOP | → FORM + 0,45 ALD2 + 0,65 OLE + 0,35 CO + 0,2(PAR+KET) | $k_{59}=1,2 \cdot 10^{-17}$ | (R59) |

Az (R1–R59) reakciókban k_i a megfelelő reakciósebességi állandókat, R_i az adott reakció sorszámát jelenti, míg a reakciópartnereknél M tetszőleges katalizátor anyagot reprezentál. Fotokémiai reakcióknál $E = h\nu$ a fotonok energiájára utal, ahol h a Planck-állandó ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js), míg ν annak az elektromágneses sugárzásnak a frekvenciája, amelynek hatására az adott reakció végbemegy.

Egyes reakciók reakciósebességi állandója függ a hőmérséklettől (T_k^*) és a zenitszögtől (ϕ_z), a zenitszög pedig a napmagasságon (ϕ) keresztül az évszaktól, a napszaktól és az adott pont földrajzi koordinátáitól, a földrajzi szélességtől (φ) és a földrajzi hosszúságtól (λ).

A napmagasság (ϕ) a következő összefüggés szerint számítható:

$$\phi = \arcsin(\sin \delta \sin \varphi + \cos \delta \cos \varphi \cosh_\theta) \quad (9)$$

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

$$\delta = \arcsin(0,398 \sin(SL)) \quad (10)$$

$$h_\theta = \lambda + 0,043 \sin(2SL) - 0,033 \sin(0,0175d) + 0,262t_{UTC} - \pi. \quad (11)$$

A (10) és (11) képletben SL a szoláris hosszúságot jelenti, nagysága a következő képlettel adható meg:

$$SL = 4,871 + 0,0175d + 0,033 \sin(0,0175d), \quad (12)$$

ahol d az év adott napját, t_{UTC} pedig az UTC-ben kifejezett órát jelöli.

A zenitszög és a napmagasság egymás komplementerei, ezért teljesül a következő összefüggés:

$$\phi_z = \frac{\pi}{2} - \phi. \quad (13)$$

A fotokémiai reakciók esetén meghatározó szerepet kap a borultság (N), amelyet az alábbi képlettel vettünk figyelembe *Van Loon* (1996) alapján:

$$1 - 0,75N^{3,4}. \quad (14)$$

A (14) képletet a fotokémiai reakciók reakciósebességi állandóihoz szorzótényezőként alkalmaztuk.

* T_k : Kelvinben mért hőmérséklet (abszolút hőmérséklet).

4. A modell bemeneti paramétereit

Első lépésként a dobozunkat lokalizálni kell egy adott pontban. A tesztfuttatások során a box helyének az É.sz. 47,0°; Ny.h. 19,0° pontot választottuk, és feltettük, hogy a benne végbemenő kémiai reakciók az egész medence területét egyaránt jellemzik. A modellben alkalmazott 29 anyagfajta koncentrációjának időbeli változása a földrajzi koordinátáknak, az év adott napjának ismeretén túl függ a meteorológiai állapothatározók közül a hőmérséklettől és borultságtól, valamint az emisszióval rendelkező komponensek emisszióinak értékeitől egyaránt. Számításkor a turbulenciát, transzport folyamatokat nem vettük figyelembe, továbbá a doboz vertikális kiterjedésének napszakos változásaitól is eltekintettünk.

4.1. Meteorológiai állapothatározók

A bemenő meteorológiai paraméterekhez a PRECIS regionális klímamodell (*Jones, R.G et al.*, 2004) szimulációinak 2050-re és 2100-ra vonatkozó, a Kárpát-medence területét lefedő 666 rácspont (rácsebontás: 25 km; 0,22°) évszakos átlagértékeit használtuk fel. Modellfuttatásokat három scenárió (A1B, A2 és B2) adatainak felhasználásával végeztünk. Ezen éghajlati forgatókönyvek közül a század végére várható globális CO₂ koncentráció rendre 856 ppm, 717 ppm, illetve 621 ppm. A legoptimistább scenáriónak a B2, míg a legpesszimistábbnak az A2 tekinthető.

4.1.1. Hőmérséklet

A termikus reakciók reakciósebességét befolyásolja a hőmérséklet, amelynek napi menetét szinusz-görbével közelítettük télen és nyáron egyaránt. Míg a téli maximális napi hőingást 7 °C-nak feltételeztük, a nyári maximális napi hőingást 15 °C-nak. A hőmérséklet napi meneteire a következő képleteket alkalmaztuk:

$$\text{Nyár: } T_k = (T_{max} - 7,071) - 5\sin(\pi/12 t_{UTC}) - 5\cos(\pi/12 t_{UTC}) \quad (15)$$

$$\text{Tél: } T_k = (T_{max} - 3,373) - 1,91\sin(\pi/12 t_{UTC}) - 2,78\cos(\pi/12 t_{UTC}) \quad (16)$$

A (15) és (16) egyenletekben T_{max} a napi maximális hőmérsékletet jelöli.

A bemenő maximális hőmérsékleti értékek a futtatások során a szinusz-görbével szimulált napi hőmérsékleti menetek maximumhelyével egyeznek meg. Ezek a hőmérsékleti értékek

a múltra (1961–1990) vonatkozóan, illetve az A1B, A2, és B2 scenáriók esetén a **2. táblázatban** található.

2. táblázat: A bemenő hőmérsékleti értékek (K).

| Évszak | Múlt (1961-1990) | | A1B | | A2 | B2 |
|--------|------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | A1B | A2, B2 | 2021-2050 | 2071-2100 | 2071-2100 | 2071-2100 |
| Tél | 276,25 | 277,51 | 278,73 | 280,43 | 281,73 | 281,00 |
| Nyár | 300,14 | 299,45 | 304,14 | 307,32 | 308,15 | 305,94 |

Az 1961–1990-es referencia időszak átlagos hőmérsékleti értékeit az ERA-40 adatbázisból származó, valamint a HadCM3 modell különböző verziói (HadAM3P, HadCM3Q0) által szolgáltatott kezdeti- és peremfeltételekkel történő szimulációk átlagértékei eredményezik. A HadCM3Q0 modell a standard HadCM3 globális modell (melynek légköri része a HadAM3P modell) egy kissé módosított változata. Ez utóbbi szolgáltatja az A1B scenárió hőmérsékleti adatait, míg az A2, B2 scenárióét a HadAM3P. A különbség, hogy a HadCM3Q0 alkalmaz fluxusigazítást, valamint figyelembe veszi a légköri kénciklust (*Wilson et al., 2010*). A két különböző, referencia időszakot reprezentáló hőmérsékleti átlagértéket figyelembe vettük a későbbiekben, amikor szimulációkat végeztünk annak meghatározására, hogy az ózon és prekursorai koncentrációváltozásainak milyen jövőbeli tendenciái várhatók a referencia időszakhoz képest az egyes scenáriók esetén.

4.1.2. Borultság

A fotokémiai reakciókat befolyásoló borultsági adatok referencia időszakra, valamint a jövőre vonatkozó, várható évszacos átlagértékeit scenáriókra lebontva a **3. táblázatban** foglaltam össze:

3. táblázat: A bemenő borultsági értékek (0–1).

| Évszak | Múlt (1961-1990) | | A1B | | A2 | B2 |
|--------|------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | A1B | A2, B2 | 2021–2050 | 2071–2100 | 2071–2100 | 2071–2100 |
| Tél | 0,647 | | 0,669 | 0,665 | 0,595 | 0,569 |
| Nyár | 0,375 | | 0,327 | 0,282 | 0,290 | 0,317 |

4.2. Kezdeti koncentráció és emisszió

A tesztfuttatásokhoz szükségünk volt az egyes anyagfajták kezdeti koncentrációinak (Tomlin *et al.*, 1997), valamint emisszióinak értékeire egyaránt, amelyekkel a modell minden egyes időlépésben számol.

A tesztfuttatások során meghatároztuk a troposzférikus ózon referencia időszakra szimulált átlagértékeit, valamint a jövőben várható tendenciáit egy jellegzetes városi és egy jellegzetes vidéki környezet esetén. Így két emissziós adatbázisra volt szükségünk, ugyanis az ózon-prekursorok emissziói ebben a két esetben eltérő értékekkel rendelkeznek. Ehhez az EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) adatbázis adatait használtuk fel (<http://www.emep.int>) úgy, hogy a referencia időszakra meghatároztuk az NO_x-k, NMVOC-ok (nem-metán illékony szerves komponensek), illetve a CO emisszióinak átlagértékeit. (Valójában a referencia időszakra még nem álltak rendelkezésre az EMEP adatok, ezért a hozzáférhető EMEP adatok átlagait vonatkoztattuk az 1990-es évre.)

A városi emissziók meghatározására a Budapestet magában foglaló, 50 × 50 km-es EMEP-rács éves átlagértékeit, míg a háttérkörnyezet emisszióinak interpretálására a K-pusztai mérőállomást tartalmazó, szintén 50 × 50 km-es rács éves átlagértékeit alkalmaztuk (4. táblázat).

4. táblázat: A referencia időszakra vonatkozó emissziók átlagértékei különböző anyagfajták esetén városi, illetve vidéki környezet adatai alapján.

| Anyagfajták | | Emissziók | |
|-----------------|-----------------|---|------------------|
| | | $\left[\frac{\text{tonna}}{\text{év} \cdot 2500 \text{ km}^2} \right]$ | |
| | | Városi környezet | Vidéki környezet |
| NO _x | NO ₂ | 41222,012 | 2261,566 |
| | NO | | |
| NMVOC | FORM | 27328,386 | 2466,175 |
| | ALD2 | | |
| | PAR | | |
| | KET | | |
| | OLE | | |
| | ETH | | |
| | TOL | | |
| XYL | | | |
| CO | | 138655,536 | 10672,529 |

Ez utóbbi táblázatban NO_x az NO és NO_2 , az NMVOC pedig a *3.1 alfejezetben* említett 9 anyagfajta (kivéve az izoprén) teljes emissziójának múltbeli éves átlagértékeit reprezentálja. Mindhárom anyagfajta esetén megfigyelhető, hogy magasabbak a városi környezetben mért emissziós értékek a vidéki környezethez képest. Ennek okai egyértelműen antropogén tevékenységekhez köthetők.

A nitrogén-oxidok hő hatására keletkeznek a levegőt 78%-ban alkotó N_2 gáz oxidációja során. Természetes módon villámlás, erdőtüzek hatására jönnek létre, azonban a városi környezetben mérhető magas értékek a közlekedésből származó üzemanyag elégetéséhez, hőerőművekhez kapcsolódnak. A tüzelés és a közlekedés mellett a vegyipar, illetve a műtrágyagyártás is fontos forrásai az antropogén nitrogén-oxid kibocsátásnak.

Az illékony szerves komponenseknek is megfigyelhetők természetes és antropogén forrásai egyaránt. A legfőbb antropogén szennyezőforrásokat a biomassza- és hulladékégetés, közlekedés, oldószerhasználat, valamint a kőolaj- és gázfeldolgozás képviselik, míg természetes forrást leginkább a növényi emisszió jelenti, amely során nagyrészt izoprén (forrásai a lomblevelű fák), valamint két izoprén egységet alkotó monoterpének kerülnek a légkörbe. Ez utóbbiak oxidációja nem teljesen ismert, azonban elképzelhető, hogy az O_3 , illetve OH gyökök a gyűrű kettős kötését bontják meg (Mészáros, 1997). Annak ellenére, hogy a természetes VOC-ok emissziói egy nagyságrenddel meghaladják az összes antropogén VOC emisszióját, csak csekély szerepet (5%) játszanak az ózonképződésben (Moukhtar et al., 2005). A mechanizmus az izoprén emisszióját zérusnak tekinti.

Az emisszióval rendelkező komponensek közé tartozik a CO is, amely szénvegyületek tökéletlen égése során keletkezik. Kibocsátásnak jelentős része fosszilis tüzelőanyagok égetéséből, valamint belső égésű motorok égéstermékéből származik.

Mivel az NO_x és NMVOC tagjainak emissziói különbözőek, ezért figyelembe kell venni, hogy a komponensek milyen arányban oszlanak meg a teljes emisszió belül. A **4. táblázatban** feltüntetett egy évre és rácsnégyzetre vonatkozó adatokat $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ dimenzióba számítottuk át. Az átváltás során ún. konverziós faktorokat használtunk (Tomlin et al., 1997), amelyek a mechanizmus emisszióval rendelkező komponensei esetén egyazon tényezőként magukban foglalják a mértékegység-átváltáshoz szükséges átváltási tényezőt, valamint azt is, hogy az adott csoport (NO_x , NMVOC) tagjai a csoport teljes emissziójának mekkora hányadát képviselik.

A modell kezdeti koncentráció értékeit, valamint az említett konverziós faktorokat az **5. táblázatban** foglaltam össze.

5. táblázat: Az egyes anyagfajták kezdeti koncentrációi és konverziós faktora.

| Anyagfajták | | Kezdeti koncentráció $\left[\frac{1}{\text{cm}^3} \right]$ | Konverziós faktor |
|------------------|-----------------|--|------------------------|
| NO _x | NO ₂ | 1,696·10 ¹¹ | 4,151·10 ²⁰ |
| | NO | 4,006·10 ¹² | 6,366·10 ²⁰ |
| NMVOC | FORM | 2,077·10 ¹⁰ | 5,452·10 ¹⁸ |
| | ALD2 | 1,029·10 ¹⁰ | 1,428·10 ¹⁹ |
| | PAR | 7,618·10 ¹² | 6,901·10 ²⁰ |
| | KET | 0 | 1,283·10 ¹⁹ |
| | OLE | 3,195·10 ¹¹ | 1,370·10 ¹⁹ |
| | ETH | 7,594·10 ¹¹ | 2,987·10 ¹⁹ |
| | TOL | 3,072·10 ¹¹ | 2,105·10 ¹⁹ |
| | XYL | 1,954·10 ¹¹ | 2,644·10 ¹⁹ |
| H ₂ O | | 2,460·10 ¹⁷ | 0 |
| CO | | 5,680·10 ¹³ | 6,795·10 ²⁰ |

A nitrogén-oxidok esetén az átlagos $\frac{\text{Emisszió}_{\text{NO}_2}}{\text{Emisszió}_{\text{NO}}} = \frac{1}{10}$ -nek tekinthető (Lagzi et al., 2004). Ezt az eloszlást az NO_x-ek konverziós faktora nem foglalja magában, ezért szükségessé vált a megfelelő arányszám alkalmazása a modellszimulációk során. A fenti táblázatban nem jelenítettem meg a reakciómechanizmus azon tagjait, amelyek kezdeti koncentrációja és emissziója egyaránt zérus. Ilyenek például a másodlagos kémiai folyamatok során keletkező anyagok, többek között az ózon, a PAN, és a szabad gyökök egyaránt.

A referenciaszintre vonatkozó, valamint a jövőben várható emissziók átlagértékeit egy-egy globális adat jellemzi az IPCC Emission Scenarios (Nakicenovic et al., 2000) alapján. Ezen értékek felhasználásával arányszámokat állapítottunk meg, amelyek különböző anyagok emissziós változásainak jövőbeli, 2050-re, illetve 2100-ra várható tendenciáit határozzák meg a referenciaszinthez viszonyítva. Míg a meteorológiai paraméterek jövőbeli várható átlagértékei egy-egy időintervallumra korlátozódnak (2., 3. táblázat), a jövőben várható emissziók pedig 1–1 évre adtak, ezért az ózon és egyéb légköri

szennyezőanyagok koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciáit 2050-re, illetve 2100-ra modelleztük. Mivel az egyes anyagfajták emisszióinak jövőbeli becsült értékei egy-egy intervallumban mozognak, ezért lehetőség nyílt három emissziós adatbázis felhasználásával szimulációkat végezni az alkalmazott kémiai modellel. Elsőként olyan esetet vizsgáltunk, amikor feltételeztük, hogy a várható legvalószínűbb emissziós értékek (6. táblázat) hatása teljesül, a későbbiekben pedig olyan szimulációkat is végeztünk, amikor a minimum (7. táblázat), illetve a maximum emissziós adatbázis (8. táblázat) adatait használtuk fel bemenő paraméterként. Mivel nem álltak rendelkezésünkre egzakt adatok, ezért a modellben feltételeztük, hogy az NO_x és NMVOC komponensek külön-külön egyazon jövőbeli növekedési tényezővel rendelkeznek.

6. táblázat: Az egyes anyagfajták emissziós változásainak várható tendenciái a legvalószínűbb emissziós adatbázis felhasználásával a múlthoz (1990) viszonyítva.

| Anyagfajták | | Szcenáriók | | | |
|-----------------|-----------------|------------|-------|-------|-------|
| | | A1B | | A2 | B2 |
| | | 2050 | 2100 | 2100 | 2100 |
| NO _x | NO | 1,553 | 1,294 | 3,528 | 1,974 |
| | NO ₂ | | | | |
| NMVOC | FORM | 2,007 | 1,396 | 2,460 | 1,223 |
| | ALD2 | | | | |
| | PAR | | | | |
| | KET | | | | |
| | OLE | | | | |
| | ETH | | | | |
| | TOL | | | | |
| XYL | | | | | |
| CO | | 1,381 | 1,892 | 2,646 | 2,278 |

A minimum emissziós adatbázis alkalmazása során azt az optimista esetet feltételeztük, hogy minden emisszióval rendelkező komponens kibocsátásának jövőbeli várható értéke minimális, ellenkező esetben maximális lesz. Ez azt jelenti, hogy az egyes szcenáriók különböző anyagfajtákra becsült emissziós értékeit tartalmazó intervallumok minimum, illetve maximum értékeiből nyert arányszámokat alkalmaztuk a szimulációk során.

7. táblázat: Az egyes anyagfajták emissziós változásainak várható tendenciái a minimum emissziós adatbázis felhasználásával a múlthoz (1990) viszonyítva.

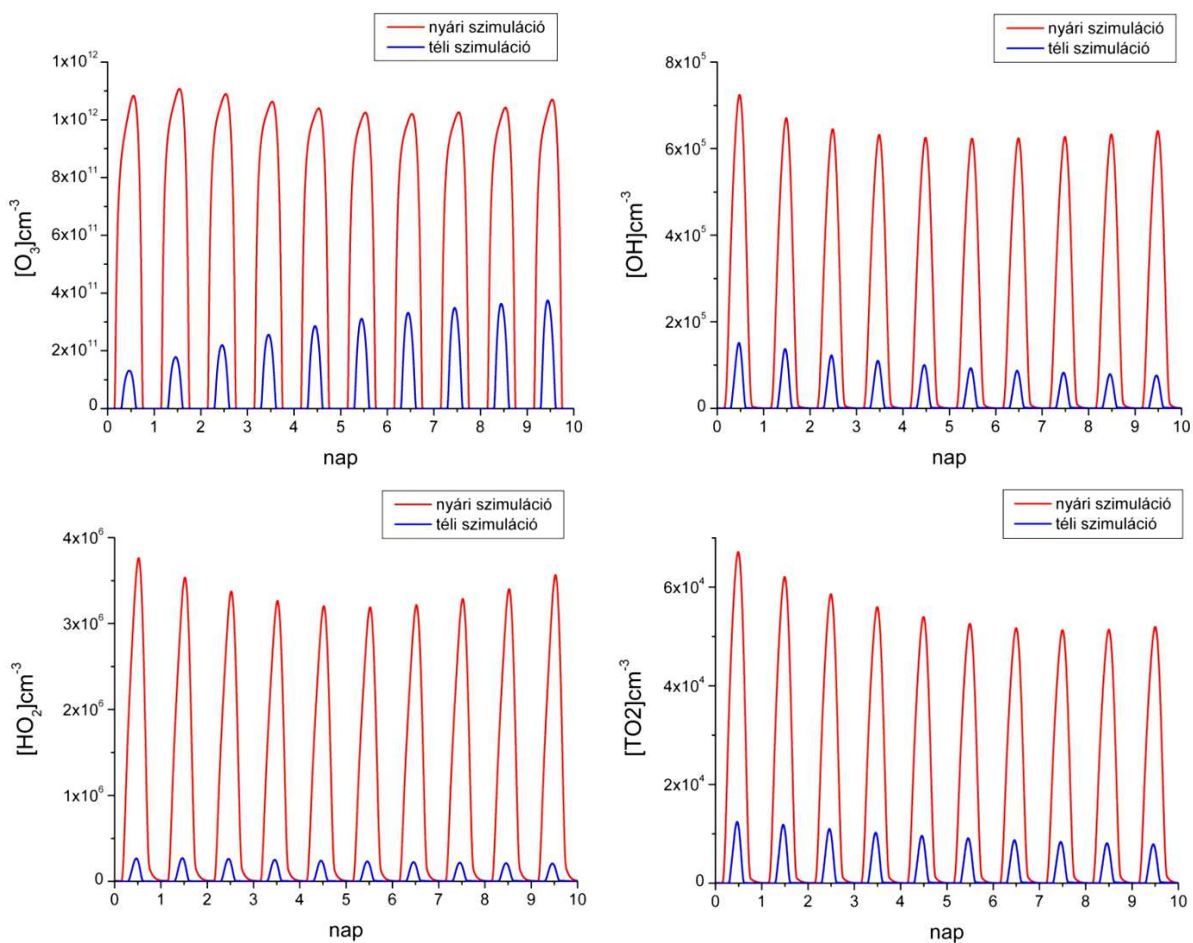
| Anyagfajták | | Szcenáriók | | | |
|-----------------|-----------------|------------|-------|-------|-------|
| | | A1B | | A2 | B2 |
| | | 2050 | 2100 | 2100 | 2100 |
| No _x | NO | 1,553 | 1,294 | 2,298 | 1,100 |
| | NO ₂ | | | | |
| NMVOC | FORM | 1,137 | 0,957 | 1,216 | 0,935 |
| | ALD2 | | | | |
| | PAR | | | | |
| | KET | | | | |
| | OLE | | | | |
| | ETH | | | | |
| | TOL | | | | |
| | XYL | | | | |
| CO | | 1,080 | 1,229 | 0,883 | 0,752 |

8. táblázat: Az egyes anyagfajták emissziós változásainak várható tendenciái a maximum emissziós adatbázis felhasználásával a múlthoz (1990) viszonyítva.

| Anyagfajták | | Szcenáriók | | | |
|-----------------|-----------------|------------|-------|-------|-------|
| | | A1B | | A2 | B2 |
| | | 2050 | 2100 | 2100 | 2100 |
| No _x | NO | 3,236 | 2,492 | 3,560 | 2,492 |
| | NO ₂ | | | | |
| NMVOC | FORM | 2,165 | 3,971 | 2,460 | 2,187 |
| | ALD2 | | | | |
| | PAR | | | | |
| | KET | | | | |
| | OLE | | | | |
| | ETH | | | | |
| | TOL | | | | |
| | XYL | | | | |
| CO | | 2,190 | 2,881 | 3,010 | 2,278 |

5. A kémiai modell tesztelése

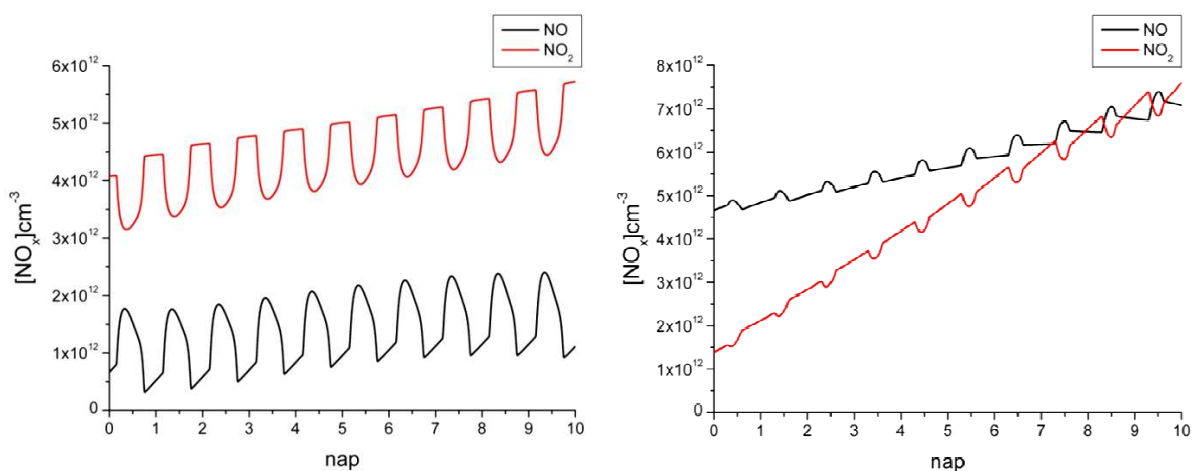
A box-modell tesztelését a móltra vonatkozó átlagos meteorológiai és emissziós adatok (2–4. táblázat) felhasználásával folytattuk a téli és nyári évszakokra egyaránt. Mivel a fotokémiai reakciókat befolyásolja a napmagasság, a napmagasságot pedig a földrajzi koordinátákon túl az is meghatározza, hogy az év hányadik napját vesszük figyelembe, ezért az egyes évszakok középső napjaitól kezdődően indítottuk a szimulációkat: a téli modellfuttatásokat január 15-től, a nyárra vonatkozókat pedig július 15-i kezdődátummal. Évszaktól függetlenül a kezdeti időpont mindegyik esetben 00.00 UTC volt. 10 s-os időlépcsővel 12 napos szimulációkat végeztünk, azonban a tesztelés során a koncentráció értékeket 10 napra jelenítettük meg az első két nap elhagyásával. Erre azért volt szükség, hogy kiküszöböljük a koncentrációk napi meneteiben a tranziens szakasz hatását. Ebben a fejezetben néhány anyagfajta átlagos koncentrációjának referencia időszakra szimulált eredményeit ismertetjük vidéki környezet esetén, az A1B scenárió móltra vonatkozó hőmérsékleti és borultsági értékeit alkalmazva (4–6. ábra).



4. ábra: Az O_3 , OH, HO_2 , és TO_2 koncentrációk átlagos napi menetei a móltra (1990) vonatkozóan.

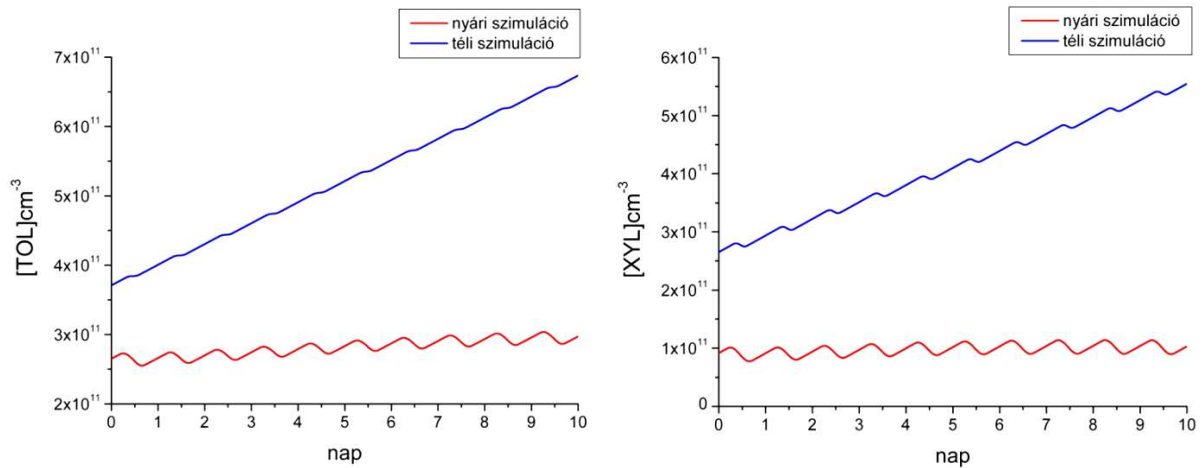
A **4. ábrán** megfigyelhető, hogy nyáron az intenzívebb fotokémiai aktivitás miatt az ózon koncentrációi a téli értékek többszörösei. A kis téli koncentrációk a szabad gyökök (OH, HO₂, TO₂), mint a reakciómechanizmus térben és időben gyorsan változó, reaktív komponensei esetén is kimutathatók, melynek oka, hogy a gyökök koncentrációinak változásai fokozottan napfény- és hőmérsékletfüggőek. Ennek köszönhető, hogy koncentrációjuk a déli órákban maximális, míg mennyiségük éjszaka a modellben nullává válik. A szimulációkban végül megfigyelhető, hogy nyáron a koncentrációk napi menetei szélesebb időintervallumban mozognak, mint télen, amely a hosszabb nyári nappalokkal magyarázható.

Az NO_x-ek nyári, illetve téli szimulációit az **5. ábrán** tüntettem fel. A délelőtti órákban az NO₂ fotodisszociáció révén atomos oxigénre és NO-ra bomlik (R1), majd az atomos oxigén O₂-vel egyesülve ózonná alakul (R2). Ennek köszönhető, hogy az NO₂ az O₃-mal, illetve a NO-val ellentétesen változik a nap folyamán. Télen az NO és NO₂ jellegzetes napi menete eltűnik, koncentrációjuk közel lineáris növekedést mutat. Ez annak köszönhető, hogy télen az alacsony hőmérséklet és gyenge fotokémiai aktivitás miatt a fogyasztó reakciók hatása gyenge, így a folyamatot az emissziók határozzák meg legnagyobb mértékben. Emiatt télen a nyári szimulációval ellentétben kezdetben az NO koncentrációja nagyobb, ugyanis emissziója egy nagyságrenddel több az NO₂-höz képest.



5. ábra: Az NO_x-ek koncentrációjának átlagos napi menetei a móltra (1990) vonatkozóan nyári (bal oldal), valamint téli (jobb oldal) szimulációk alapján.

A nitrogén-oxidokhoz hasonlóan a nyári és téli szimulációk közötti különbség az illékony szerves komponensek esetén is megfigyelhető, amelyek közül példaként a toluol és xilol koncentrációinak átlagértékeit (**6. ábra**) jelenítettem meg.



6. ábra: A toluol és xilol koncentrációinak átlagos napi menetei a móltra (1990) vonatkozóan.

A fenti ábrán az egyes VOC-ok mennyiségének referencia időszakra végzett téli szimulációi esetén is megfigyelhető az emissziók miatti közel lineáris koncentráció-növekedés. Ennek egyik következménye, hogy télen a dobozmodellben az ózon napi koncentrációinak maximumai az időben növekednek.

6. Eredmények

Ebben a fejezetben ismertetem a dolgozat fő célkitűzésének eredményeit, vagyis az előzőekben leírt kémiai modell alkalmazásával a XXI. század közepére és végére becslést adunk az ózon és egyéb légköri szennyezőanyagok koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciáira. Összehasonlító elemzéseket végeztünk, hogy a különböző bemeneti emissziók és meteorológiai állapotváltozók az egyes anyagfajták jövőbeli várható átlagkoncentrációiban milyen változásokat eredményeznek a téli és nyári évszakokban, városi, illetve vidéki környezetben egyaránt. A tendenciák megállapításakor figyelembe vettük az A1B, valamint az A2, B2 scenáriók eltérő, referencia időszakra vonatkozó évszakai átlaghőmérsékleteit.

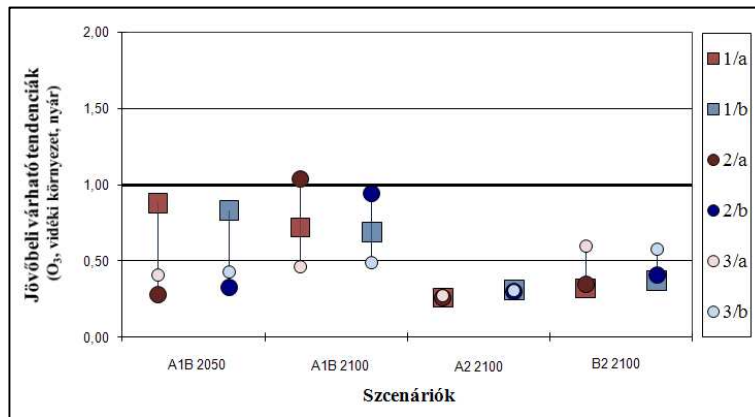
A három emissziós adatbázisra (legvalószínűbb, minimum, maximum emissziók esete) számított modelleredményeket az egyes anyagfajtákra a **7-10. ábrán** tüntettem fel. Az ábrákhoz kapcsolódó jelmagyarázatot a **9. táblázatban** foglaltam össze.

9. táblázat: Jelmagyarázat a 7-10. ábrákhoz.

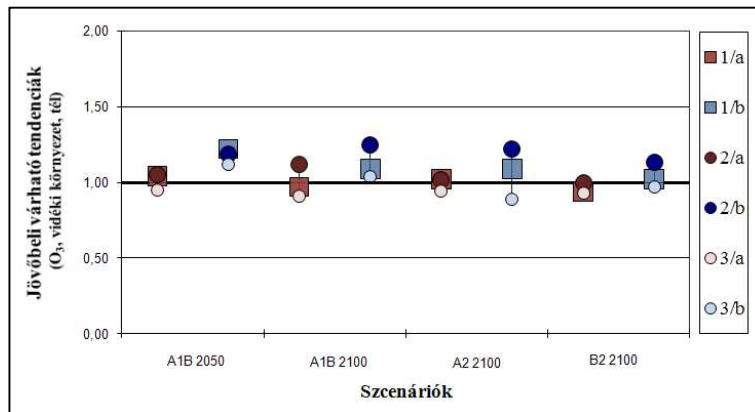
| Jel | Értelmezés |
|------------|---|
| 1/a | Az emissziók várható legvalószínűbb változása esetén a 10 napos modellszimulációk során a napi maximális koncentráció értékek átlagának tendenciája az 1990-es értékhez képest. |
| 1/b | Az emissziók várható legvalószínűbb változása esetén a 10 napos modellszimulációk során a koncentráció értékek átlagának tendenciája az 1990-es értékhez képest. |
| 2/a | Az emissziók várható maximum változása esetén a 10 napos modellszimulációk során a napi maximális koncentráció értékek átlagának tendenciája az 1990-es értékhez képest. |
| 2/b | Az emissziók várható maximum változása esetén a 10 napos modellszimulációk során a koncentráció értékek átlagának tendenciája az 1990-es értékhez képest. |
| 3/a | Az emissziók várható minimum változása esetén a 10 napos modellszimulációk során a napi maximális koncentráció értékek átlagának tendenciája az 1990-es értékhez képest. |
| 3/b | Az emissziók várható minimum változása esetén a 10 napos modellszimulációk során a koncentráció értékek átlagának tendenciája az 1990-es értékhez képest. |

6.1. Az ózon koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái

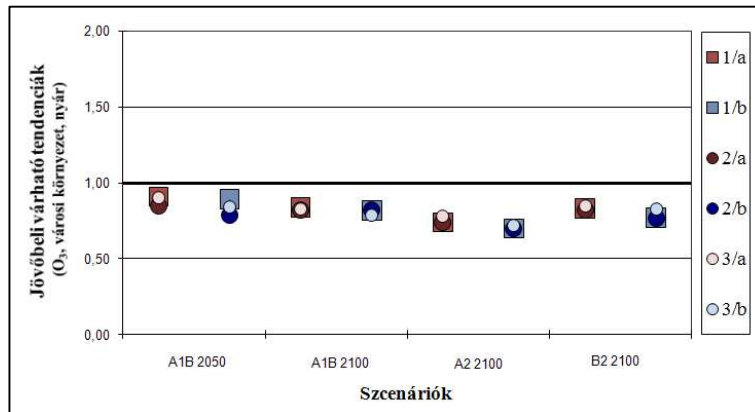
a)



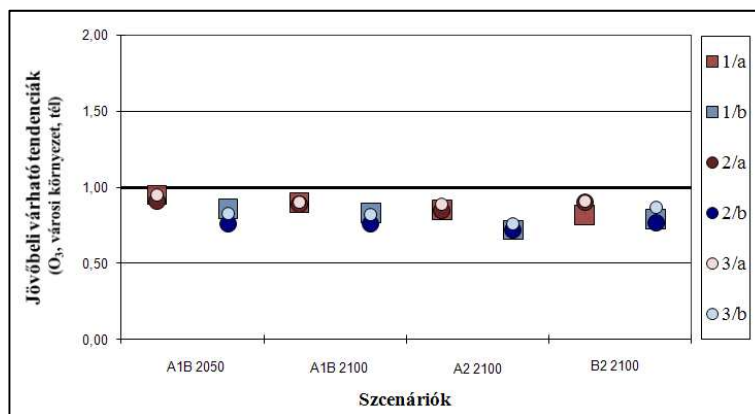
b)



c)



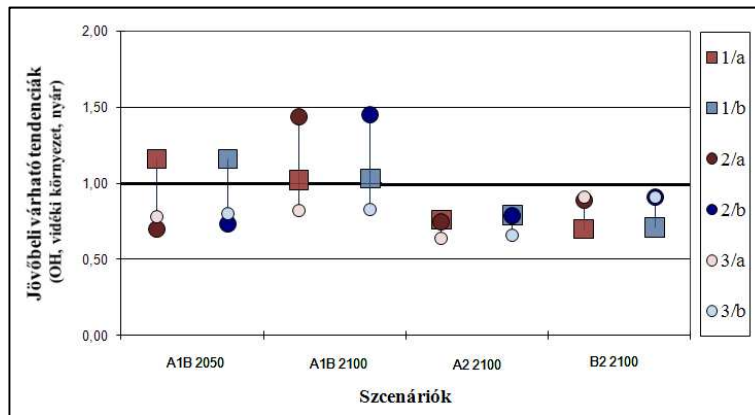
d)



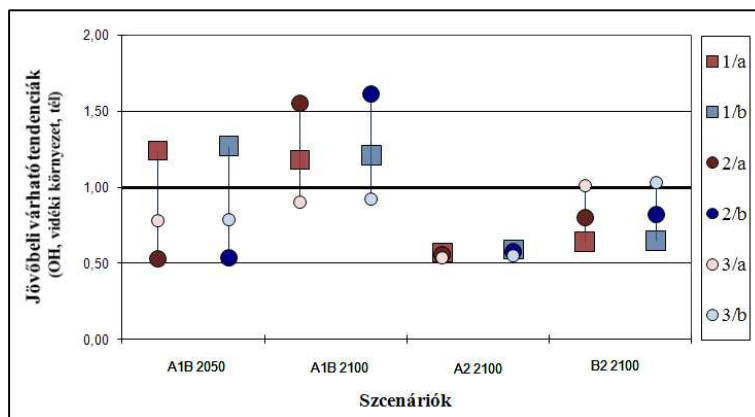
7. ábra: Az ózon koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái (múlt=1) vidéki környezetben nyáron (a), télen (b), illetve városi környezetben nyáron (c) és télen (d).

6.2. Az OH gyök koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái

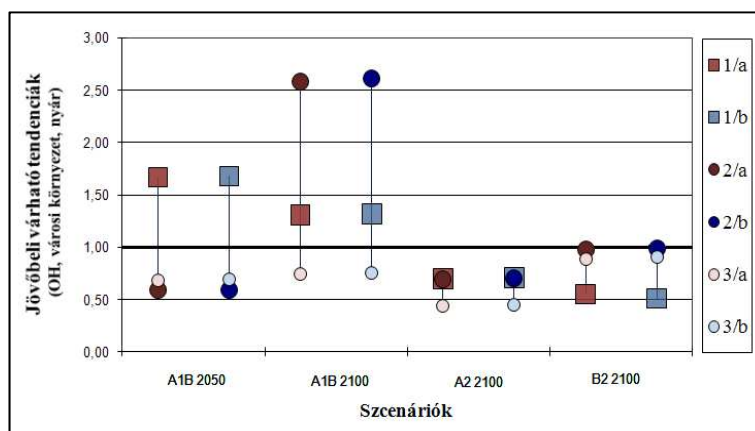
a)



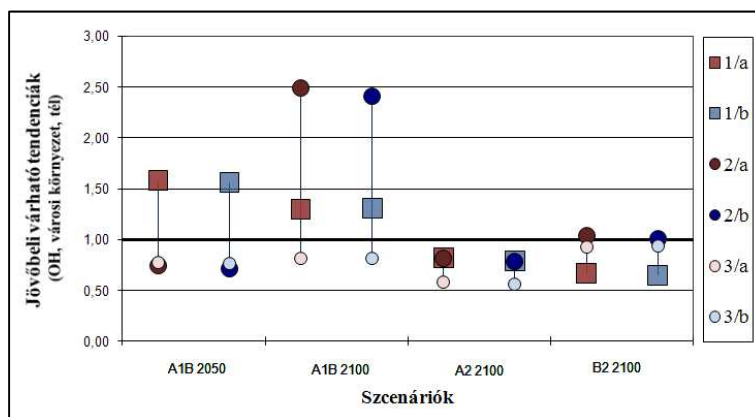
b)



c)



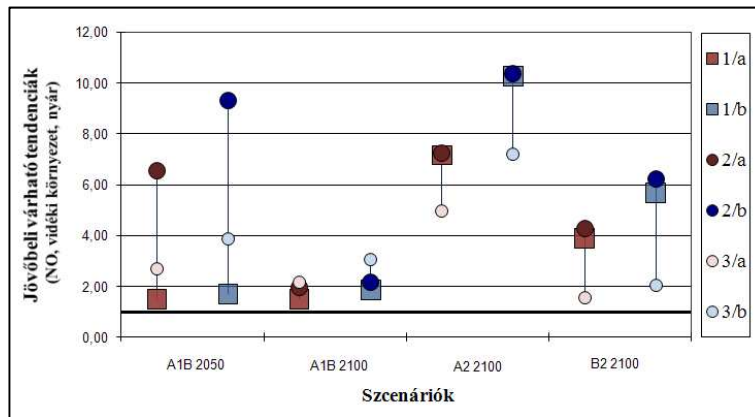
d)



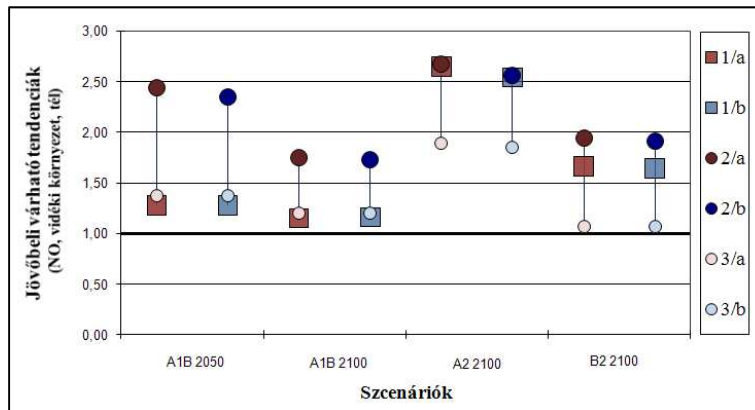
8. ábra: Az OH gyök koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái (múlt=1) vidéki környezetben nyáron (a), télen (b), illetve városi környezetben nyáron (c) és télen (d).

6.3. Az NO koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái

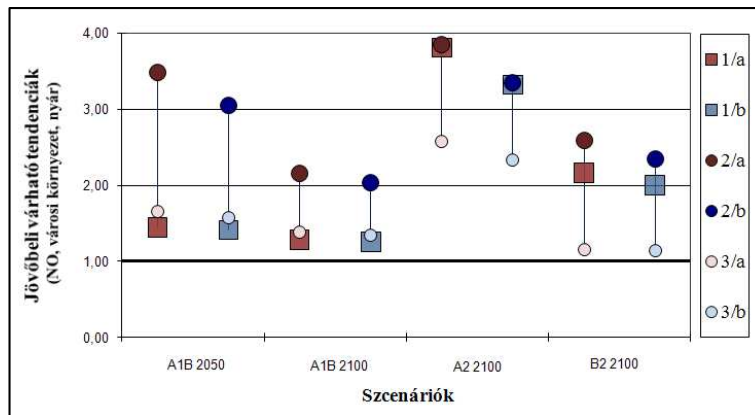
a)



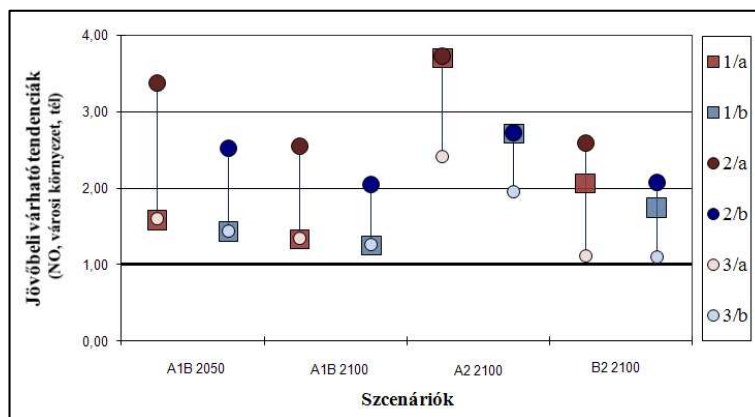
b)



c)



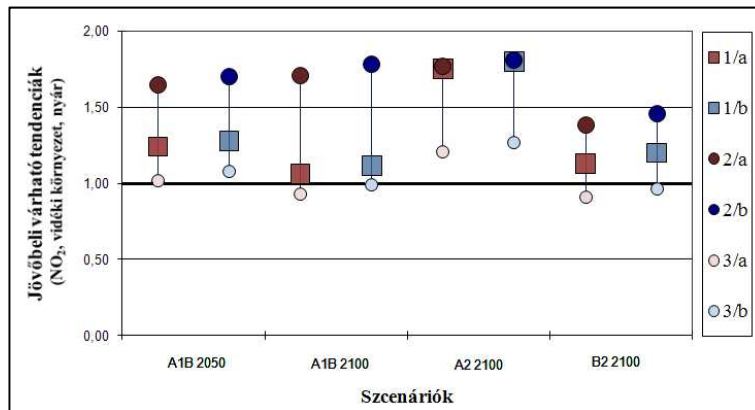
d)



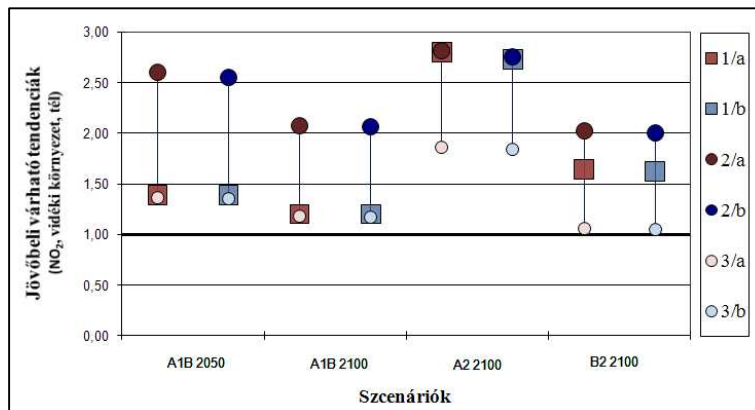
9. ábra: Az NO koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái (múlt=1) vidéki környezetben nyáron (a), télen (b), illetve városi környezetben nyáron (c) és télen (d).

6.4. Az NO₂ koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái

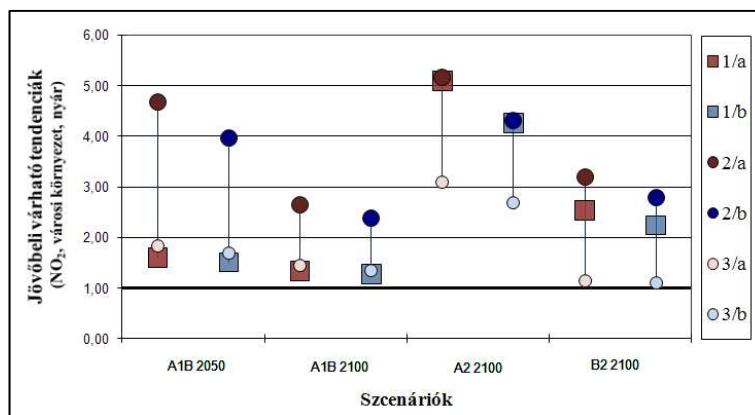
a)



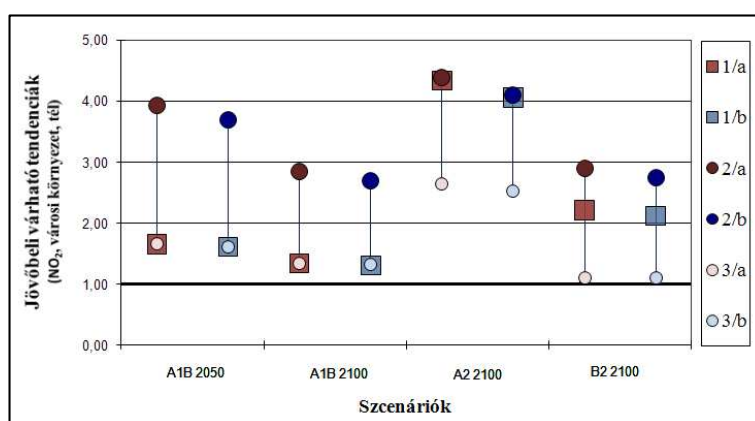
b)



c)



d)

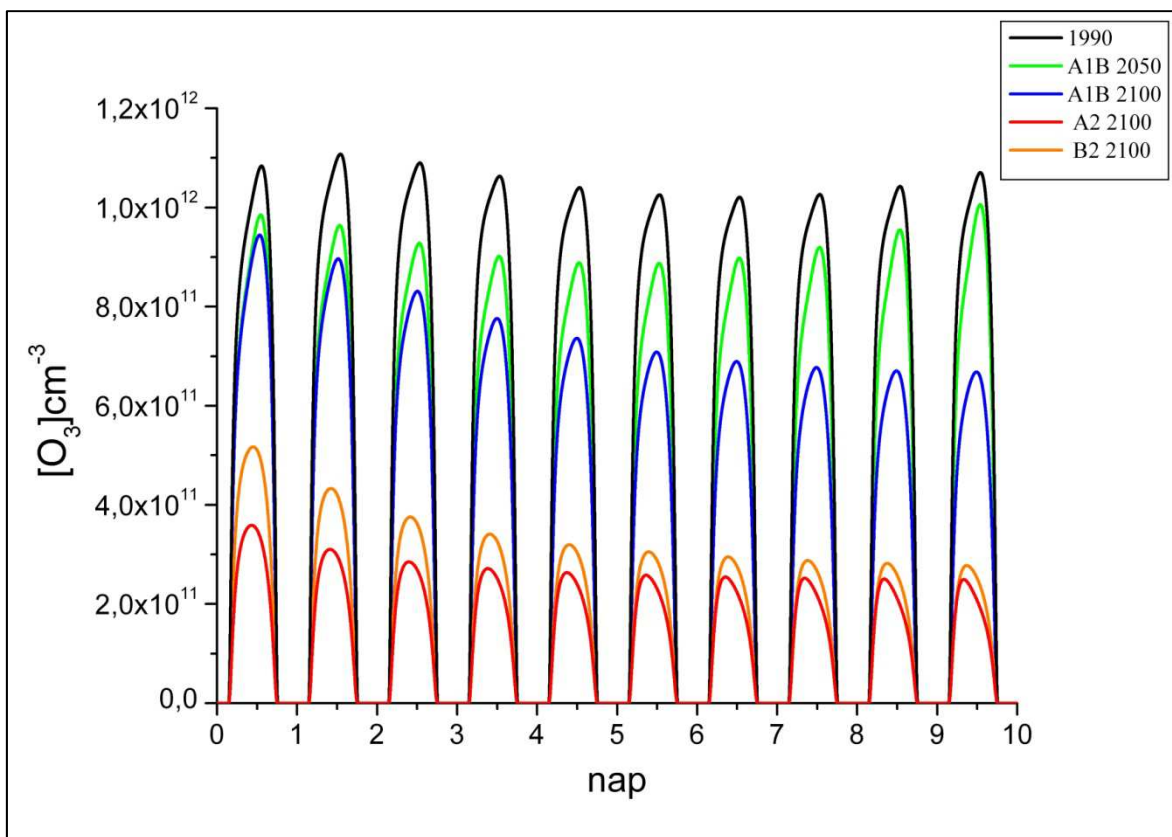


10. ábra: Az NO₂ koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái (múlt=1) vidéki környezetben nyáron (a), télen (b), illetve városi környezetben nyáron (c) és télen (d).

7. Az eredmények értékelése

Ebben a fejezetben értékelem a 7-10. ábrán az egyes anyagfajták koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciáit bemutató szimulációs eredményeket.

A legtöbb modellfuttatás az ózon (7. ábra) jövőbeli mennyiségének csökkenését eredményezi városi és vidéki környezetben egyaránt. Kismértékű növekedés csak a vidéki környezetre vonatkozó téli szimulációk esetén figyelhető meg, azonban a napi maximum koncentrációk átlagában nem várható jelentős változás, amely a téli gyenge fotokémiai aktivitással magyarázható. A tendenciákban a legnagyobb változékonyságot a vidéki környezet nyári szimulációi eredményezték, amelyek az átlagos ózonkoncentráció csökkenését a referencia évhez képest -5 – $(-70)\%$ -ig becsülik. Ezt grafikusán is megjelenítettük a 11. ábrán, ahol az ózon koncentrációváltozásainak tendenciáit szcenáriókra lebontva, a legvalószínűbb emissziók felhasználásával tüntettük fel**.



11. ábra: Az O_3 koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái az egyes szcenáriók esetén a legvalószínűbb emissziók felhasználásával.

** Az 1990-es szimuláció esetén az A1B és az A2, B2 szcenáriók közel ugyanazt a menetet mutatták, ezért csak az A1B-t jelenítettük meg.

A legvalószínűbb emissziók felhasználása során az A1B scenárió a B2 legoptimistább scenárióhoz képest 2050-re és 2100-ra egyaránt magasabb koncentrációkat adott eredményül, azonban érdekesség, hogy a legnagyobb mértékű csökkenést a legpesszimistább, A2 scenárió adatainak felhasználása során kaptuk annak ellenére, hogy ez az éghajlati forgatókönyv prognosztizálja a legdrasztikusabb hőmérséklet-növekedést, valamint a legnagyobb emissziókat. Ennek oka, hogy ez a scenárió nagyobb emissziós arányszámot (növekedési tényezőt) feltételez a NO_x-k esetén, mint az NMVOC komponenseknél, ugyanis az NO_x-k ózongyagasztó reakcióinak (R3, R5) reakciósebességi állandója 2-3 nagyságrenddel nagyobb, mint az NMVOC-k ózongyagasztó reakciói (R43, R45 az izoprén nélkül) esetén adóttak. Ennek tudható be, hogy az A2 éghajlati forgatókönyvnél mindhárom emissziós adatbázis esetén megközelítőleg ugyanazokat az alacsony tendenciákat kaptuk eredményül, köszönhetően az NO és NO₂ nagyobb növekedési tényezőjének. Ellenkező esetben, amikor ez a tényező az NMVOC-k esetén több, a szimulációk mindig nagyobb ózonkoncentrációt eredményeztek adott emissziós adatbázison belül, azonban a tendenciák az esetek többségében így sem lépték át a referenciaszintet. Az IPCC 2007-es jelentése a globális átlagos ózonkoncentrációt a referenciaértékhez képesti 12%-os csökkenéstől a 62%-os növekedéséig prognosztizálja (Solomon, S.D. et al., 2007). Az alkalmazott kémiai reakciómechanizmus szimulációi a Kárpát-medence területére ugyanakkor az ózon-tendenciákat a 20%-os növekedéstől (vidéki környezet, tél, A1B 2050) a közel 70%-os csökkenésig (vidéki környezet, nyár, A2 2100) eredményezik. Tehát az emissziók jövőbeli várható értékeinek bizonytalansága a légkör fotokémiai szennyeződésének jövőbeli alakulásában is nagy bizonytalanságot hordoz, továbbá az ózon-prekursorok növekvő trendje ellenére az elvégzett szimulációk többsége csökkenő ózonszintet eredményezett a nemlineáris kémiai folyamatoknak köszönhetően.

A szimulációk az OH gyök koncentrációjának növekedését és csökkenését megközelítőleg egyforma mértékben (50%-ban) jelzik előre, városi és vidéki környezetben egyaránt (8. ábra). Ez a térben és időben gyorsan változó komponens fontos szerepet tölt be, ugyanis a légköri aeroszol-képződés OH gyök által irányított folyamat. Mivel az aeroszol részecskék a sugárzási egyenleg módosításán (napsugárzás szórása, felhőképződési folyamatok) keresztül részt vesznek az éghajlat szabályozásában, befolyásolják Földünk légkörének globális fizikai állapotát (Bozó, 2004). Vagyis az OH gyök koncentrációjának jövőbeli növekedése az aeroszolok mennyiségének növekedését vonja maga után, az aeroszolok sugárzás-visszaverő tulajdonsága pedig

hőmérsékletcsökkenést idéz elő. Ellenkező esetben a csökkenő aeroszol koncentráció intenzívebb besugárzást eredményezve a hőmérséklet növekedéséhez vezet, továbbá a kisebb OH gyök koncentráció hatása a légkör oxidatív képességének csökkenésében is megnyilvánul. Az OH gyök esetén is fontos szerepet tölt be a NO_x-k és NMVOC-k emisszióinak jövőbeli, egymáshoz viszonyított arányszáma, amellyel 3 esetet vizsgálhatunk. Abban az esetben,

- ha $\frac{\text{Növekedési tényező}_{NO_x}}{\text{Növekedési tényező}_{NMVOC}} > 1$, akkor csökkenő,
- ha $\frac{\text{Növekedési tényező}_{NO_x}}{\text{Növekedési tényező}_{NMVOC}} < 1$, akkor növekvő,
- ha $\frac{\text{Növekedési tényező}_{NO_x}}{\text{Növekedési tényező}_{NMVOC}} \cong 1$, akkor közel állandó

tendenciákat kapunk az OH gyökre, bármely emissziós adatbázist vesszük figyelembe (**8. ábra**). Az eredmények magyarázata a hidroxilgyök nagy reaktivitása. Ennek köszönhető, hogy azonos növekedési tényező feltételezésével a gyökképző és -fogyasztó reakciók számának egymáshoz viszonyított aránya közel megegyező, így a referenciaszinttel is közel azonos koncentráció értékeket kapunk eredményül. Természetesen az OH gyök a nitrogén-oxidokon és szerves komponenseken kívül más anyagokkal (pl. CO-val, R23) is reakcióba lép, azonban ez utóbbiak jelentősen nem befolyásolják a tendenciákat. A legnagyobb, 2,5-szeres növekedést az A1B scenárió 2100-ra vonatkozó városi szimulációi eredményezték a maximum emissziók alkalmazásával (**8.c, 8.d ábra**), melynek oka, hogy a VOC-k városokban mérhető emissziói a vidékihez képest egy nagyságrenddel nagyobbak, és az említett éghajlati forgatókönyv további 4-szeres emissziót prognosztizál.

Az ózon és OH gyök esetén a kémiai folyamatok összetettsége miatt az is megfigyelhető, hogy a maximum emissziós adatbázis felhasználása során minimális koncentráció értékeket kapunk. Ez többek között az ózon esetén az A1B scenárió 2050-re, vidéki környezetre vonatkozó szimulációja (**7.a ábra**) esetén figyelhető meg, míg az OH gyöknél bármely, A1B 2050-es modellfuttatás esetén (**8. ábra**).

A nitrogén-oxidok jövőben várható tendenciáit (**9-10. ábra**) egyértelműen az NO_x-emissziók határozzák meg, ezért minden esetben a maximum-emisszióadatbázis felhasználása eredményezi a legnagyobb tendenciákat. Közülük is a legdrasztikusabb növekedést az NO és NO₂ esetén egyaránt az A2 pesszimista scenárió prognosztizálja az

egy szimulációknál. Az NO- nál háttérkörnyezetben nyáron akár 10-szeres növekedés is várható, amely az 1990-es értékhez képest relatív mértékben több, mint városi környezetben, de abszolút értékben természetesen nem. A magas NO_x- tendenciák oka, hogy a nitrogén-oxidok növekedési tényezője az A2 scenárió esetén a legnagyobb, így a boxban a nitrogén-oxidok nagy emisszióinak köszönhetően azok nagymértékű felhalmozódása következik be. Mivel a NO_x- tagok egymással csatolt viszonyban állnak, ezért a tendenciák hasonló meneteket eredményeznek.

Az eredmények alapján elmondható, hogy különböző anyagfajták koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciáit nemlineáris és összetett levegőkémiai folyamatok határozzák meg. Tehát annak ellenére, hogy az éghajlati forgatókönyvek az évszakos középhőmérséklet és az ózon-prekursorok emisszióinak növekedését jelzik előre, az ózon átlagkoncentrációja nőhet, illetve csökkenhet is attól függően, hogy a meteorológiai állapotváltozók és emissziós értékek milyen bemenő értékkel rendelkeznek. Ugyanez elmondható a szabad gyökök esetén is, amelyek közül az OH gyököt ismertettük. Az emisszióval rendelkező komponensek (pl. NO_x) jövőbeli tendenciáit pedig az emissziók jövőbeli értékei befolyásolják leginkább.

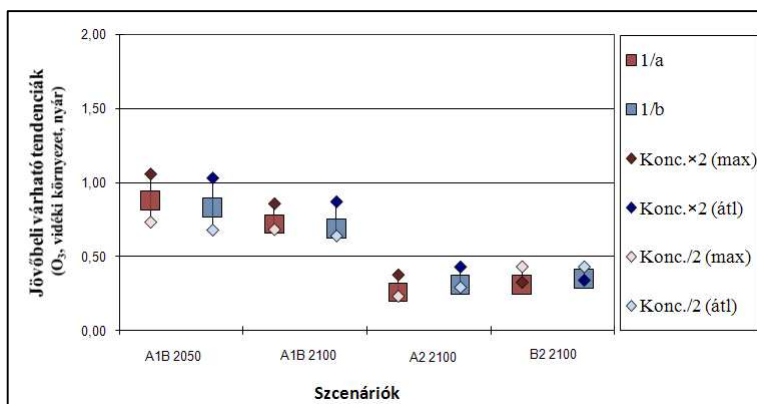
8. Érzékenységi vizsgálat

Ebben a fejezetben ismertetem azoknak a szimulációknak az eredményeit, amelyeket a modell kezdeti értékekre való érzékenységének feltérképezése céljából végeztünk. Mindegyik esetben a felszínközeli ózon és OH gyök háttérkörnyezetre vonatkozó futtatásait mutatom be a legvalószínűbb emissziós értékek alkalmazásával. Azért ezt a két anyagfajtát választottuk erre a célra, mert mindkét komponens koncentrációját nagymértékben befolyásolja a mechanizmus többi résztvevő anyagának mennyisége és emissziója egyaránt. Három esetet vizsgáltunk: a bemenő kezdeti koncentrációkra, a hőmérsékletre való érzékenységet, valamint olyan szimulációkat is végeztünk, amelyek során az izoprén kezdeti koncentrációját és emisszióját nem tekintettük zérusnak.

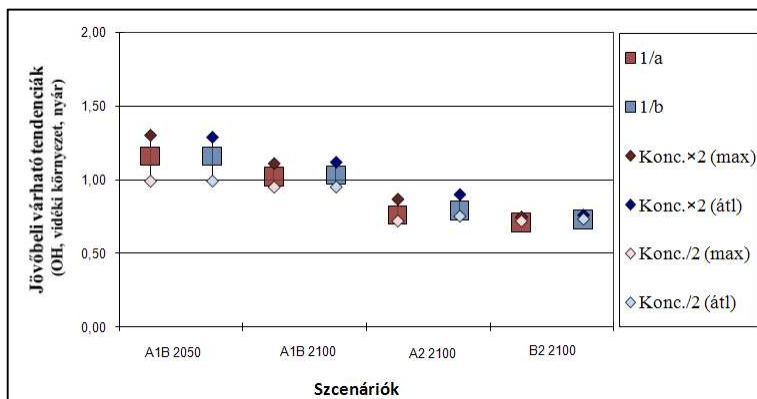
8.1. Kezdeti koncentrációkra való érzékenység

A modell kezdeti koncentrációkra való érzékenységének vizsgálatánál úgy határoztuk meg az egyes anyagfajtákra vonatkozó jövőbeli várható tendenciákat, hogy minden anyagfajta kezdeti koncentrációjának felével ($Konc./2$), illetve kétszeresével ($Konc.\times 2$) indítottuk a szimulációkat (12. ábra).

a)



b)



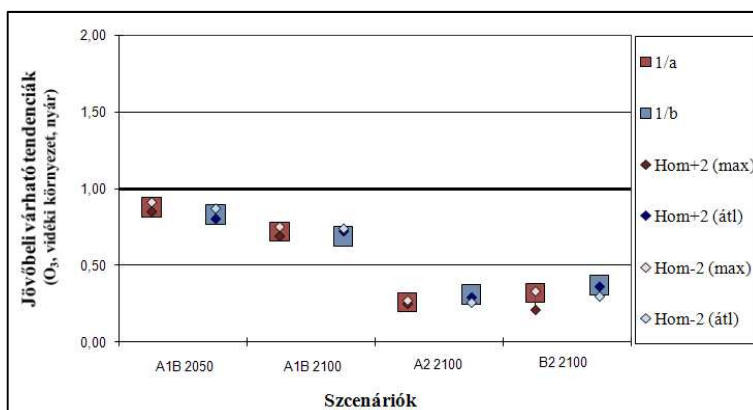
12. ábra: Az O₃ (a) és OH gyök (b) koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái az egyes szcenáriók esetén a legvalószínűbb emissziók felhasználásával, különböző kezdeti értékek mellett.

A **12. ábrán**, illetve a fejezet további diagramjai esetén (1/a) és (1/b) a **9. táblázatban** leírt, legvalószínűbb emissziók felhasználása során kapott tendenciákat reprezentálja, míg (*max*) és (*átl*) a 10 napos futtatások során a napi maximumok átlagának, illetve a 10 nap átlagának jövőbeli változását hivatottak megjeleníteni. A tendenciákban az eltérő kezdeti koncentrációkkal indított modellfuttatások esetén nem kaptunk jelentős változást, tehát az **5. fejezetben** említett első két nap elhagyása a szimulációk során elegendőnek bizonyult, hogy kiküszöböljük a koncentrációk napi meneteiben a tranziens szakasz hatását.

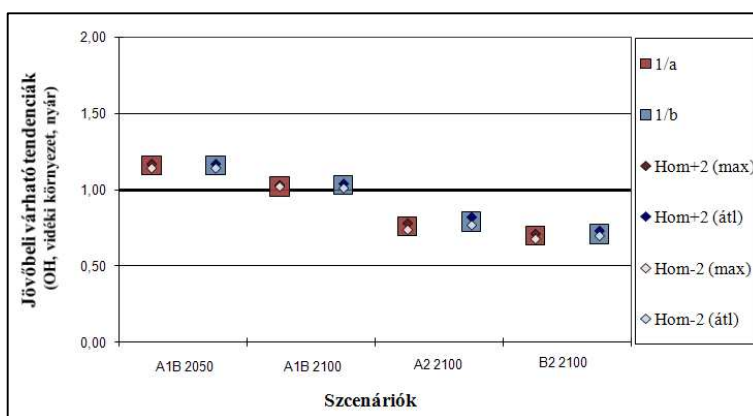
8.2. Bemelő hőmérsékleti értékekre való érzékenység

A reakciómechanizmusban a termikus kémiai reakciók reakciósebességi együtthatói a hőmérséklet függvényei. Problémát jelent, hogy a meteorológiai állapotváltozók, köztük a hőmérséklet jövőbeli átlagértékei bizonytalanok, ezért néhány szimuláció során megvizsgáltuk, hogy a modell milyen tendenciákat eredményez, amennyiben a **2. táblázatban** megjelenített hőmérsékleti értékeket (referencia értékek kivételével) önkényesen megváltoztatjuk, így a szimulációkat +2 °C-os (*Hom+2*), illetve -2 °C-os (*Hom-2*) differenciával indítjuk el (**13. ábra**).

a)



b)



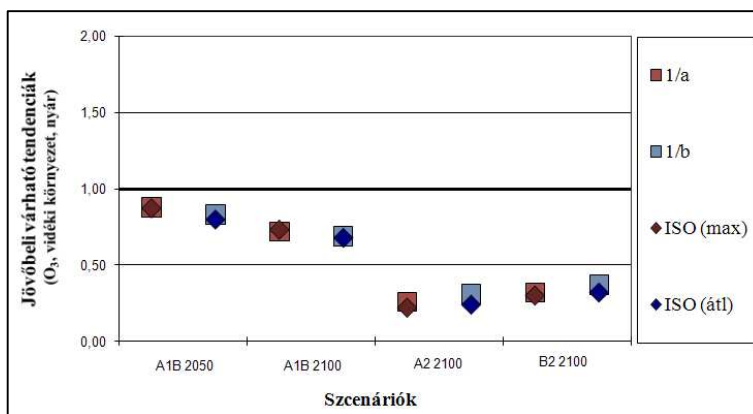
13. ábra: Az O₃ (a) és OH gyök (b) koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái az egyes szcenáriók esetén a legvalószínűbb emissziók felhasználásával, különböző bemenő hőmérsékleti értékek mellett.

A **13. ábra** szimulációs eredményei alapján elmondható, hogy a hőmérsékleti értékek kismértékű megváltoztatása ($\pm 2^\circ\text{C}$) sem eredményezett jelentős változást az ózon és OH gyök koncentrációváltozásainak várható tendenciáiban.

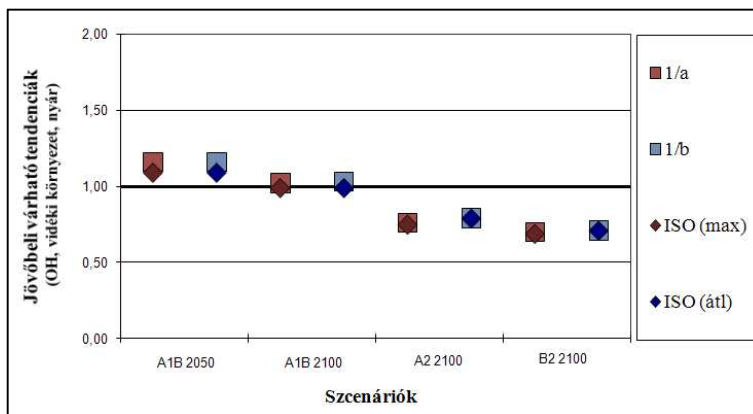
8.3. Izoprén figyelembevétele

A kémiai modell tesztelése és alkalmazása során az izoprén kezdeti koncentrációját és emisszióját egyaránt zérusnak tekintettük. Mivel az izoprénnek a reakciómechanizmusban három fogyasztó reakciója figyelhető meg, amelyek közül egyszer reakcióba lép az OH gyökkel (R58), egyszer pedig az ózonnal is (R59), ezért néhány szimuláció során megvizsgáltuk, hogy figyelembevétele miként befolyásolja a tendenciákat. Nem állt rendelkezésünkre konverziós faktor, amely ahhoz szükséges, hogy meghatározzuk az izoprén teljes NMVOC-emisszió belüli eloszlását, ezért az 1990-es referenciaévre vonatkozó emisszióját $10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ -nek, míg kezdeti koncentrációját $2,46 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ -nak vettük (Van Loon, 1996) alapján. Az izoprén jövőbeli növekedési tényezőjének pedig az NMVOC-k **6-8. táblázatban** megjelenített értékeit alkalmaztuk. Az így kapott szimulációs eredményeket a **14. ábrán** jelenítettem meg az izoprén figyelembevételével (ISO), illetve nélküle (1/a, 1/b).

a)



b)



14. ábra: Az O₃ (a) és OH gyök (b) koncentrációváltozásainak jövőbeli várható tendenciái az egyes scenáriók esetén a legvalószínűbb emissziók felhasználásával, az izoprén figyelembevételével.

Annak ellenére, hogy az izoprén kezdeti koncentrációját és emisszióját nem tekintettük zérusnak, ebben az esetben sem kaptunk jelentős változást az egyes anyagfajták tendenciáiban.

Összességében tehát elmondható, hogy különböző komponensek jövőben várható koncentrációit döntő mértékben az emissziók befolyásolják, a meteorológiai állapotathatározók hatása kisebb súlyú, de nem elhanyagolható.

9. További célok

A bevezetőben említettük, hogy jövőbeli céljaink között szerepel a jelen dolgozatban tesztelt és alkalmazott CBM LEEDS kémiai reakciómechanizmusnak az Eötvös Loránd Tudományegyetemen saját fejlesztésű, TREX csatolt terjedési-üledési modelljébe történő beépítése. Így az összekapcsolt modell lehetőséget fog biztosítani arra, hogy a transzport folyamatok során az advekción, a függőleges és vízszintes diffúzión, az üledésen és emisszió mellett a vizsgált mező minden egyes rácspontjában meghatározzuk az egyes komponensek mennyiségének nemcsak terjedési, hanem kémiai folyamatokból származó változásait egyaránt.

Az összekapcsolt modell tesztelése során minden egyes rácspontra le kell futtatni a kémiai reakciómechanizmust, így a szimulációk igen időigényessé válnak. A probléma elkerülése érdekében tehát szükségessé válik bizonyos egyszerűsítések alkalmazása. Az egyik ilyen egyszerűsítési lehetőség, hogy a kémiai reakciómechanizmusban az anyagfajták időbeli változását leíró közönséges differenciálegyenlet-rendszer numerikus integrálása folyamán az időlépcsőt 10 s helyett 100, vagy 1000 s-nak választjuk meg, így a szimulációs idő az eredeti szimulációk idejének 1/10-ére, illetve 1/100-ára csökken. Ez az egyszerűsítés a tesztelés során mindhárom időlépcsőnél ugyanazt a koncentrációgörbét eredményezte. További egyszerűsítési lehetőség, hogy a reakciómechanizmusban 6 anyagfajta (NO_3 , O, O^1D , MEO_2 , ROR, TO_2) koncentrációját stacionáriusnak feltételezhetjük. Ezzel a közönséges differenciálegyenlet-rendszert eredetileg tartalmazó 29 egyenlet 23-ra redukálódik (az említett 6 komponens koncentrációját algebrai egyenletek határozzák meg), ami szintén a számítási idő csökkenését eredményezheti.

10. Összefoglalás

Dolgozatomban megvizsgáltuk és számszerűsítettük, hogy a globális klímaváltozásnak milyen hatása lehet a levegőminőség alakulására a jövőben. Olyan kémiai reakciómechanizmust ismertettünk és teszteltünk, amely 29 anyagfajtát és a közöttük lejátszódó kémiai folyamatokat reprezentálja. Az anyagfajták koncentrációinak időbeli változását implicit módon megoldható közönséges differenciálegyenletek írják le, amelyek megoldásához külön integráló csomagot (CVODE) alkalmaztunk. Tesztfuttatásokat végeztünk, amelyek során meghatároztuk különböző anyagfajták koncentrációinak 1990-re vonatkozó átlagértékeit, városi és vidéki környezetben, illetve télen és nyáron egyaránt.

A levegőminőség modellezésének keretein belül olyan hatástanulmányt készítettünk, amely a meteorológiai állapothatározók (hőmérséklet, borultság), és az egyes anyagfajták emisszióinak felhasználásával becslést adott az ózon és néhány légköri szennyezőanyag koncentrációváltozásainak jövőben várható tendenciáira. A meteorológiai állapothatározók jövőbeli várható átlagértékeit a PRECIS regionális klímamodell Kárpát-medence területére számított átlagértékei szolgáltatják, míg az emisszióval rendelkező komponensek emisszióinak jövőbeli növekedési tényezőit egy-egy globális adat jellemzi. Abból a feltételezésből indultunk ki, hogy nem tekinthetünk egyértelmű, lineáris kapcsolatot a meteorológiai állapothatározók és a koncentráció értékek között, ugyanis ezek a tényezők egymással nemlineáris kapcsolatban állnak.

A hatástanulmány során nyert eredmények bizonytalanságát az okozza, hogy a modell érzékeny a kezdeti feltételekre, főként az emissziók jövőbeli értékeinek várható alakulására, amely a modell számára bizonytalan bemenő adatokat képez. A modell ezen korlátainak ismeretében a kapott eredmények alapján az alábbi következtetésre jutottunk:

- a szimulációk alapján a levegő fotokémiai szennyeződésének várható alakulása nagy bizonytalanságot hordoz
- az ózonszint és a levegő oxidatív tulajdonsága ellentétesen változhat
- a tendenciák meghatározása során fontos szerepet kap a $\frac{\text{Növekedési tényező}_{NO_x}}{\text{Növekedési tényező}_{NMVOC}}$ hányados jövőbeli értéke
- az emisszió jövőbeli növekedése nem feltétlenül okozza az immisszió növekedését.

A dolgozatban a jövőbeli tervek ismertetése során bemutattuk a kémiai reakciómechanizmus terjedési modellbe történő beépítésének lehetőségét is, amellyel célunk, hogy egyes anyagfajták terjedésének tanulmányozása során figyelembe vegyük a légkörben lejátszódó kémiai folyamatokat is.

11. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Lagzi István Lászlónak és Dr. Mészáros Róbertnek, hogy rám szánt idejükkel, szaktudásukkal, hasznos tanácsaikkal, építő jellegű megjegyzéseikkel segítettek dolgozatom létrejöttét.

Köszönettel tartozom Dr. Bartholy Judit professzor asszonynak, Dr. Pongrácz Ritának, Pieczka Ildikónak, hogy rendelkezésemre bocsátották a PRECIS regionális klímamodell adatait.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm családomnak, barátaimnak, hogy biztatásukkal és támogatásukkal segítettek és végigkísérték munkámat.

12. Irodalomjegyzék

- Antal, K.*, 2008: Fotokémiai szmog képződésének modellezése, Diplomamunka. Eötvös Loránd Tudományegyetem, Meteorológiai Könyvtár, Budapest.
- 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.
- Bérces, T., Turányi, T.*, 1991: Ózon képződése és eloszlása nagy szennyezőforrások környezetében, *Időjárás* 95, 110–118.
- Brown, P. N., Byrne, G. D., Hindmarsh, A. C.*, 1989: VODE: A variable coefficient ODE solver, *SIAM Journal of Scientific and Statistical Computing* 10, p. 1038–1051.
- Eerens, H. C., Sliggers, C. J., van den Hout, K. D.*, 1993: The CAR model: The Dutch method to determine city street air quality, *Atmospheric Environment*, 27, 389-399.
- Haszpra, L.*, 1991: A felszínközeli ózonkoncentráció alakulása Európában, *Iőjárás* 95, 119-127.
- Heard, A. C., Pilling, M. J., Tomlin, A.S.*, 1998: Mechanism Reduction Techniques Applied To Tropospheric Chemistry, *Atmospheric Environment*, 32, No. 6, pp. 1059-1073.
- Hjellbrekke, A-G., Solberg, S.*, 2002: *Ozone measurments 2000. EMEP/CCC-Report 5/2002.*
- Jones, R.G., Noguier, M., Hassell, D.C., Hudson, D., Wilson, S.S., Jenkins, G.J., Mitchell, J.F.B.*, 2004: Generating high resolution climate change scenarios using PRECIS. UK Met Office Hadley Centre, Exeter, 40p.
- 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.

- Lagzi, I., Mészáros, R., Horváth, L., Tomlin, A. S., Weidinger, T., Turányi, T., Ács, F., Haszpra, L., 2004: Modelling ozone fluxes over Hungary, *Atmospheric Environment*, 38, 6211–6222.
- Langner, J., Bergström, R., Foltescu, V., 2005: Impact of climate change on surface ozone and deposition of sulphur and nitrogen in Europe, *Atmospheric Environment*, 39, 1129–1141.
- Meleux, F., Solmon, F., Giorgi, F., 2007: Increase in summer European ozone amounts due to climate change, *Atmospheric Environment*, 41, 7577–7587.
- Mészáros E., 1997: Levegőkémia, *Veszprémi Egyetemi Kiadó*.
- Moukhtar, S., Bessagnet, B., Rouil, L., Simon, V., 2005: Monoterpene emissions from Beech (*Fagus sylvatica*) in a French forest and impact on secondary pollutants formation at regional scale, *Atmospheric Environment*, 39, 3535-3547.
- Nagy, R., 2012: Kémiai reakciómechanizmus tesztelése és alkalmazása különböző éghajlati forgatókönyvek esetén, *OFKD pályamunka*.
- Nakicenovic, N., Alcamo, J., Bert, G. D., de Vries, D., Fenhann, J., Gaffin, S., Gregory, K., Arnulf, G., Jung, T. Y., Kram, T., La Rovere, E. L., Lebre, E., Michaelis, L., Mori, S., Morita, T., Pepper, W., Pitcher, H., Price, L., Riahi, K., Roehrl, A., Rogner, H. H., Sankovski, A., Schlesinger, M., Shukla, P., Smith, S., Swart, R., van Rooijen, S., Nadejda, V., Dadi, Z., 2000: Emission Scenarios, IPCC, *Cambridge University Press, UK*. pp 570.
- Scheel, H.E., Areskou, 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.
- Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.), 2007: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA*, 996 pp.

Tomlin, A., Berzins, M., Ware, J., Smith, J., Pilling, M. J., 1997: On the use adaptive gridding methods for modelling chemical transport from multi-scale sources, *Atmospheric Environment*, 31, 2945–2959.

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

Vingarzan, R., 2004: A review of surface ozone background levels and trends, *Atmospheric Environment*, 38, 3431–3442.

Warneck, P., 1988: Chemistry of the Natural Atmosphere *Academic Press*, San Diego.

Wilson, S., Hassell, D., Hein, D., Morrell, C., Jones, R., Taylor, R., 2010: Installing and using the Hadley Centre regional climate modelling system, PRECIS. Version 1.9.2. *Met Office Hadley Centre*, Exeter, UK, 157p.

Internetes forrás:

<http://www.emep.int>