

Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Földrajz- és Földtudományi Intézet  
Meteorológiai Tanszék

# **A metán légköri koncentrációjának alakulása Magyarország felett**

SZAKDOLGOZAT



Készítette:

**Tóth Anita**

Témavezető:

**Dr. Haszpra László**

Országos Meteorológiai Szolgálat

Tanszéki konzulens:

**dr. habil. Mészáros Róbert**

ELTE TTK, Meteorológiai Tanszék

Budapest, 2018



## Tartalom

1. Bevezetés .....	4
2. Szakirodalmi áttekintés .....	6
2.1. A metán kémiai jellemzői .....	6
2.2. A metán forrásai és nyelői .....	7
2.2.1 Természetes források.....	9
2.2.2 Antropogén források .....	18
2.2.3 A metán nyelői és légköri tartózkodási ideje .....	23
2.3 A légkörben megfigyelt változások és valószínű magyarázatuk .....	25
2.4 Megfigyelések, mérések világszerte és Magyarországon .....	30
3. Felhasznált adatok, módszertan .....	35
3.1 Adatfeldolgozás: .....	36
3.2 Kalibrálás .....	38
3.3 Adatelemzés.....	41
4. Összefoglalás.....	45
Köszönetnyilvánítás .....	47
Irodalomjegyzék .....	48
Internetes források: .....	52

# 1. Bevezetés

A légkör energiamérlegét nagyban befolyásolja az üvegházhatású gázok mennyisége. A földi légkör természetes alkotói ezek a gázok, amelyek a felszínről és a légkörből érkező infravörös sugárzást elnyelik, majd újra kisugározzák. Ahogyan a molekulák saját energiája nő az elnyelt sugárzás hatására, úgy növekszik a felszín közelében a levegő hőmérséklete, így végül nagyjából 30 °C-kal magasabb a Föld átlaghőmérséklete, mint üvegházhatás nélkül lenne (*Bartholy et al.*, 2013). Az ipari forradalom óta egyre több ilyen üvegházhatású gáz kerül a légkörbe. A koncentrációjuk megnövekedése pedig számos környezeti problémát von maga után, hiszen változik a Föld-légkör rendszer energia-háztartása. Világszerte folynak kutatások, melyek során egyértelművé vált, hogy a légköri összetevők mennyiségi változása éghajlat-módosító hatással bír. A legtöbbet emlegetett, klímaváltozásért felelős gáz a szén-dioxid, ám nem szabad figyelmen kívül hagynunk a metán, a dinitrogén-oxid és az ózon hozzájárulását sem.

A metán átlagos légköri tartózkodási ideje kilenc év, a szén-dioxid sokkal hosszabb légköri tartózkodásához képest rövid ideig marad a levegőben, s kisebb mennyiségben is van jelen, mint a szén-dioxid, ám hatékony sugárzáselnyelő képessége miatt a klímaváltozás szempontjából kiemelkedő jelentőségű gáz. Globális felmelegedési potenciálja alapján a szén-dioxidnál hatékonyabb gázzal van szó, egységnyi tömegű többlet metán nagyobb mértékben járul hozzá az üvegházhatáshoz, mint ugyanakkora tömegű többlet szén-dioxid. A szakdolgozatban a különböző nyomgázok koncentrációjaként szereplő kifejezés térfogat arányt jelent, az értékeket a metán-koncentráció esetében ppb-ben (parts per billion, azaz  $10^{-9}$  térfogatrész) adtam meg. (Mivel a metán a légkörben ideális gázként viselkedik, ezért térfogat aránya és mól-aránya megegyezik, azaz a ppb-ben kifejezett értékek az SI-ben elfogadott nmol/mol-ban megadott értékeknek felelnek meg.) Az 1750-es években 720 ppb körül volt a koncentrációja, ennek közel 2,5-szerese, azaz 1850 ppb tapasztalható a mai mérések alapján (*Prather és Holmes*, 2017). A növekedés az ipari forradalom óta felfelé ívelő tendenciát mutatott, azonban az 1990-es évek végétől a 2000-es évek közepéig szinte állandó volt a koncentráció, azaz megállt a növekedés. Körülbelül 2007 óta azonban újra növekszik a metán-koncentráció (*Prather és Holmes*, 2017). Még mindig kérdéses, hogy mi okozhatta a metánszint stagnálását, majd ezt követően az újabb meredek növekedést.

A metán-kibocsátásért részben a természet felel. A mocsaras területek, erdőtüzek és az olvadó permafroszt metán-kibocsátása mellett azonban egyre hangsúlyosabbá válik az

antropogén tevékenység által a légkörbe jutó metán. A metán-kibocsátással járó emberi tevékenységek közé soroljuk a haszonállatok, főként szarvasmarhák tenyésztését, illetve a rizsföldek és egyéb mezőgazdasági területek művelését, a fosszilis energiahordozók kinyerését. A szerves hulladék keletkezése is jelentős antropogén forrás. Komoly problémát jelent, hogy a növekvő népesség energiaigénye egyre nagyobb lesz. Amellett, hogy egyre több energiahordozóra van szükség, amely főként a fosszilis forrásokból származik, növekszik a mezőgazdasági termékek iránti kereslet is. A fokozott rizstermesztés és szarvasmarha-tenyésztés pedig a mezőgazdasági tevékenység metán-kibocsátásának növekedését idézi elő. Nem csak a növekvő népesség, hanem az éghajlat globális szintű változása is kapcsolatban áll a metán-koncentráció növekedésével. Az arktikus területek gyors felmelegedése a permafroszt olvadását eredményezi. Az esetleges csapadéknövekedés pedig főként a trópusi területeken fokozza a metán-kibocsátást (*Ciais et al.*, 2013).

A metán forrásainak és nyelőinek azonosításakor számos kihívással kell szembenéznük a kutatóknak. A források igen csak sokrétűek, valamint számos meglepetést tartogatnak a jövőre vonatkozóan. Valóban igaz, hogy a mai technikai fejlettségnek köszönhetően számos mérési eljárás áll rendelkezésünkre, legyen az közvetlen, vagy távérzékelésen alapuló, ám a mérőhálózat sűrűsége, illetve a mérések pontossága további fejlesztést kíván, hogy megfelelő mennyiségű és minőségű adat álljon rendelkezésünkre a levegőkémiai folyamatok precízebb leírásához, valamint az elkövetkező időszakok koncentrációjának előrejelzéséhez (*Sauniois et al.*, 2016).

A szakdolgozat egyik célkitűzése, hogy átfogó képet nyújtson a metán természetes és antropogén forrásairól, légköri átalakulásáról, illetve a légkörből való kikerüléséről, légköri mennyiségének globális tendenciáiról. A szakdolgozatom második részében a Magyarországon, Hegyhátsálon folyamatban lévő mérések bemutatására kerül sor. Az adatok feldolgozása a metán-koncentráció évszakos és napi változásainak elemzésére irányult. Az utolsó fejezetben foglaltam össze eredményeimet és következtetéseimet.

## 2. Szakirodalmi áttekintés

### 2.1. A metán kémiai jellemzői

A metán mind a klímaváltozás, mind a levegőminőség szempontjából kitűnik a többi légköri alkotó gáz közül. Olyan abszorpciós sávokban képes infravörös sugárzást elnyelni majd re-emittálni, amelyekben a szén-dioxid és a vízgőz nem képes. A metán kémiai reakciói során a troposzférában ózon keletkezik, így befolyásolja a felszín közelében felgyülemlő, egészségre káros ózon mennyiségét (*Cicerone és Oremland, 1988*).

A metán légköri jelenlétének kimutatása két tudós nevéhez is köthető. Alessandro Volta amellet, hogy az elektromos áram elméletét dolgozta ki és létrehozta a galvánelemet, felfedezte a mocsarak aljáról felszálló metánt. Volta ismerte Benjamin Franklin írásait, amelyek a „lobbanékony levegőről” szóltak. 1776-ban figyelte meg, hogy a Maggiore tó aljáról buborékok szálltak fel, miután egy bottal megbökte a tó iszapos fenekét. Ezt a felszálló gázt sikerült összegyűjtenie és megvizsgálnia. Kiderítette, hogy rendkívül gyúlékony gázzal van szó. Kísérleteket végzett, melyek során a zárt gyűjtőedényben elektromos kisüléssel gyújtotta meg a gázt. Ő a „mocsarak gyúlékony levegőjének” nevezte el, ez volt tehát az a gáz, amit ma metánnak nevezünk [*1 - worldofchemicals.com*]. Jóval később, 1948-ban, Marcel V. Migeotte-nak spektroszkópiai módszerével sikerült kimutatnia, hogy a levegő tartalmaz metánt (*Migeotte, 1948*). A szoláris spektrum 3,3  $\mu\text{m}$ -es régiójában végeztek méréseket, ebben a tartományban meghatározott hullámhosszú elnyelési vonalakat azonosítottak. Ezt összevetették azokkal az abszorpciós vonalakkal, amelyeket a metán 3,3  $\mu\text{m}$ -es elnyelési sávjában, laboratóriumi kísérletekkel kaptak. Miután a hullámszámokat összevetették, hibakorlátan belüli egyezést véltek felfedezni. Így arra következtettek, hogy a szoláris spektrum 3,3  $\mu\text{m}$ -es sávjában egymástól szabályos távolságra elhelyezkedő vonalak a metán légköri jelenlétét bizonyítják. Továbbá azt is kizárták, hogy csak egy helyi szennyezettség miatt észlelték a metánt a mérések során (*Migeotte, 1948*).

A metán a legegyszerűbb szénhidrogén, egy szénatomhoz négy hidrogénatom kapcsolódik, a szigmakötések által kialakított tetraédes szerkezetben. A C-H kötésszög 109,5 fokos. A metán színtelen, szagtalan gáz. A metán apoláris molekula, a ligandumok, azaz a központi atomot körülvevő atomok azonosak és a szénatomon nincs nemkötő elektronpár (*Hankó és Földi, 2009*). Sűrűsége a levegőénél kisebb, a levegővel robbanóelegyet alkot. Mivel a

levegőn tökéletesen eléghető, előszeretettel használják energia előállítására a háztartásokban és az iparban is. A vezetékes gáz fő alkotórésze a metán. Apoláris oldószerekben jól oldódik, azonban vízben nem, így víz alatt felfogható. [2 - [tudasbazis.sulinet.hu](http://tudasbazis.sulinet.hu)].

## 2.2. A metán forrásai és nyelői

A metán forrásait különböző kategóriákba sorolják. Létezik biogén, termogén és pirogén forrás, ezek lehetnek természetesek vagy antropogének. Biogén forrás esetén szerves anyag anaerob bomlása által keletkezik metán. Ide tartoznak a természetes lápok, kóródzók, személtlerakók, rizsföldek, édesvizek üledéke és a természetes. Amikor a szerves anyag geológiai időskálán, magas hőmérsékleten átalakul, termogén metán-képződésről beszélhetünk. A szén és a kőolaj mellett, kísérő gázként jelenik meg. A földgáz maga döntő mértékben metán. Pirogén forrás a biomassza égése/égetése, illetve a bio-üzemanyag égetése. Ilyenkor a szerves anyag tökéletlen égése által jön létre a metán. Metán felszabadulhat metán-hidrátból, amely lehet biogén vagy termogén eredetű is. Az óceáni metán-szivárgások is származhatnak biogén vagy termogén forrásból. A metán izotóp-összetételének vizsgálatával tudják eldönteni, hogy a metán milyen forrásból származhat (Ciais et al., 2013). A CH<sub>4</sub> stabilizotóp összetétele (<sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C és H/D), radiokarbon (<sup>14</sup>C) tartalma, s a több szénatomot tartalmazó alkánok metánhoz viszonyított aránya a vizsgált levegőben utal a metán eredetére. Ezeknek a geokémiai paramétereknek a segítségével különíthetünk el egymástól biogén és termogén eredetű metánt. Biogén eredet esetén magas a radiokarbon tartalom és alacsony a deutérium tartalom a vizsgált metánban. Termogén eredet esetén pedig arányaiban kevesebb <sup>12</sup>C-et tartalmaz a minta és jelentéktelen a radiokarbon tartalma is. A termogén eredetű metánban feldúsul a <sup>13</sup>C tartalom a biogén metánhoz képest, hiszen a metanogén baktériumok a gázban az ún. „könnyebb” (<sup>12</sup>C) izotópokat halmozzák fel a metanogenezis során. (Cicerone és Oremland, 1988).

A legtöbb tanulmányban a metán légköri mérlegének meghatározását kétféle eljárás szerint becslik. A bottom-up (alulról-felfelé) becslések alapját azok a mérések képezik, amelyeket az egyes, individuális forrásnál végeznek el. Ekkor a mérésekből megadható, hogy az adott forrásból (pl. mocsár, szarvasmarha, természet) mennyi metán származik. Ha ismerjük a források számát, illetve mocsarak esetén a nagyságát is, összegezve a források kibocsátását megkapjuk, hogy mennyi a légkörbe kerülő metán mennyisége. Ismernünk kell azt is,

mennyi metán kerül ki a légkörből a nyelő folyamatok által. A légköri koncentráció megadható, ha ismerjük a források és nyelők hozamát.

A top-down (felülről-lefelé) eljárás esetén a légköri koncentráció alapján becsüljük a források helyét, hozamát. A műszerek segítségével pontosan megadható, hogy mennyi a légkör metántartalma és az is, hogyan változik. A koncentrációmező és a légköri áramlások, valamint keveredések ismeretében inverz terjedés-modellezést használva meghatározható a források helye. Mivel ez az eljárás csak a területet adja meg, ahonnan a metán származhat, nem lehet az individuális forrásokra következtetni. Az izotópos vizsgálatok segíthetnek a forrásazonosításban, vagy ha ismerjük, hogy az adott területen milyen domináns forrás található. A top-down eljárások nem tudnak olyan mértékű felbontást adni a forrásokról, mint a bottom-up eljárások.

A különböző források és nyelők hozzájárulását a légköri metán-háztartáshoz az 1. táblázat foglalja össze.



1. táblázat: Összefoglaló táblázat a források és nyelők hozzájárulásairól Tg év<sup>1</sup>-ben.  
(Saunois et al., 2016; Ciais et al., 2013)

Források		Saunois et al. (2016) 2003–2012		IPCC AR5 (2013) 2000–2009	
		Bottom-up	Top-down	Bottom-up	Top-down
Természetes:		257–524	194–296	238–484	179–273
	Mocsarak	153–227	127–202	177–284	142–208
Egyéb természetes		104–297	21–132	61–200	37–65
	Tavak, folyók	60–180		8–73	
	Geológiai	30–56		33–75	
	Termeszek	3–15		2–22	
	Vadállatok	5–15		15–15	
	Erdőtűz	1–5		1–5	
	Permafroszt	0–1		0–1	
	Óceánok	5–25			
Antropogén:		340–360	259–370	304–368	273–409
	Fosszilis energiahordozók	114–133	77–133	85–105	77–123
	Szén	26–50			
	Kőolaj, földgáz	69–88			
	Mezőgazdaság és hulladék	178–206	115–243	187–224	180–241
	Haszonállatok	97–111		87–94	
	Hulladék	52–63		67–90	
	Rizs	24–36		33–40	
	Biomassza, bioüzemanyag	27–35	15–53	32–39	24–45
	Biomassza	15–21			
	Bioüzemanyag	10–14			
Nyelők		Saunois et al. (2016)		IPCC AR5 (2013)	
		Bottom-up	Top-down	Bottom-up	Top-down
	Kémiai	483–738	515	483–738	510–538
	Talaj	9–47	28–38	9–47	26–42

## 2.2.1 Természetes források

A mocsarak és egyéb szárazföldi vízrendszerek (tavak, mesterséges tavak, folyók, belvizek), szárazföldi geológiai források (iszapvulkánok, szivárgások, vulkánok, geotermikus területek), vadállatok, erdőtűzek, termeszek, permafroszt területek és az óceáni források is természetes forrásai a metánnak (Ciais et al., 2013). A források alábbi leírásának sorrendje a kibocsátás nagyságán alapszik.

## *Mocsarak*

A mocsarak metán-kibocsátása régóta ismert. A különböző tanulmányokban ez a metánforrás nem csak a szigorúan vett mocsarat jelenti. Minden olyan ökoszisztéma ide sorolható, amelyekben az időszakos vagy állandó vízelöntés határozza meg a talajban zajló folyamatokat, illetve magának az ökoszisztémának a felépítését, s természetesen fontos tulajdonság, hogy az anaerob körülmények metán-kibocsátáshoz vezessenek (*Saunois et al.*, 2016). Ezek alapján tehát ide soroljuk a mocsarak, lápok, a tőzeg, az évszakosan vagy tartósan vízzel borított területek, vagy a nedves termőföld metán-kibocsátását is.

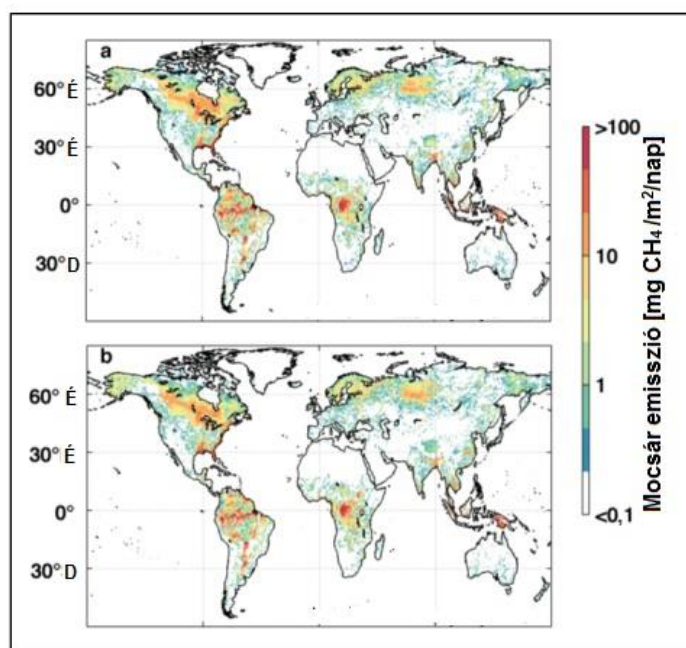
A szerves anyag az oxigénszegény környezetnek köszönhetően biológiai és kémiai folyamatok során megy keresztül. Az úgynevezett metanogének anaerob baktériumok, amelyek redukív körülmények között, anyagcseréjük során metánt termelnek (*Cicerone és Oremland*, 1988). Több biológiai, kémiai és fizikai tényező is befolyásolja a metanogének fejlődését, ezáltal azt is, mennyi metán kerül anyagcsere folyamataik során a légkörbe. Ezek a tényezők elsősorban a talaj tápanyagtartalmától és a környezettől, azaz az oxigénhiány mértékétől függenek (*Saunois et al.*, 2016). A metanogén baktériumok csak bizonyos vegyületeket képesek felvenni. Ide sorolható a hidrogén, az acetát, a formát, a metanol és a metilezett amin. Ezek az anyagok azonban többlépcsős folyamat által jönnek létre a szerves anyagból, azaz mielőtt a metanogén baktériumok hozzájuk jutnak, egyéb anaerob mikróbak bontják le az összetettebb szerves molekulákat, hogy aztán a metanogének számára felvehető formát öltsenek (*Cicerone és Oremland*, 1988).

Elsőként vizsgáljuk meg a bottom-up eljárások eredményeit. A mocsarak metán-kibocsátását mérések segítségével határozzák meg. A mocsaras területek emisszióját úgy adják meg, hogy az úgynevezett kibocsátás-sűrűséget (egységnyi felület kibocsátást) megszorozzák a mocsár kiterjedésével (*Saunois et al.*, 2016). A kiterjedés meghatározása nehéz feladat. Vagy az ismert felmérések, esetleg távérzékelésből nyert adatok alapján, vagy modellek segítségével adják meg a terület nagyságát. Létezik egy több modell eredményét vizsgáló projekt (Wetland and Wetland CH<sub>4</sub> Inter-comparison of Models Project, WETCHIMP), amely a jelenlegi ismereteinket gyűjti össze a mocsarak kiterjedésére és metán-kibocsátására vonatkozóan. A területek maximális kiterjedése elég tág értékek között mozog a különböző modellek szerint, melyekkel az 1993–2004-es időszakra végeztek számításokat. Globális szinten 2–27 millió km<sup>2</sup>, a trópusi területeken (30° északi és 30° déli szélesség között) 1–38 millió km<sup>2</sup>, a trópusokon kívüli területeken (> 35°) 2–36 millió km<sup>2</sup> közötti eredményeket

adtak a különböző modellek a maximális területnagyságra vonatkozóan (*Melton et al.*, 2013). Ugyanezen tanulmány alapján, a számított metán-kibocsátás 66%-a érkezik a trópusi, és közel 27%-a a trópusokon kívüli területekről.

*Saunois et al.* (2016) alapján a mocsaras terület közel fele az 50°–70° északi szélességek között található, míg 35%-a a trópusi övezetben (20° északi szélesség és 30° déli szélesség közötti terület) található. Az 1993–2004-es időszak során a mocsaras területek globális kibocsátása 141–264 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> volt. Ez az érték a teljes metán-kibocsátás 30%-át adja. A 2003–2012-es időszak kibocsátása 153–227 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> volt a számítások szerint. Az IPCC 5. Értékelő Jelentése (2013) szintén tartalmaz bottom-up becsléssel kapott adatokat, melyek a mocsarak kibocsátására vonatkoznak. Ez alapján a legutóbbi évtizedben, 2000 és 2009 között 177–284 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> kibocsátás volt jellemző (*Ciais et al.*, 2013).

A top-down eljárások eredményei valamennyivel eltérnek az előzőktől. A 2013-as IPCC jelentésben 142-208 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> kibocsátás szerepel a 2000–2009 időszakra nézve (*Ciais et al.*, 2013). A 2003–2012 időszakra *Saunois et al.* (2016) alapján a top-down eljárásokkal 127–202 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> adódott. A top-down eljárásoknál használatos inverz terjedési modellek nehezen különítik el az egyes forrásokat egymástól, csak területeket tudnak elkülöníteni, ezért terheltek nagyobb bizonytalansággal az egyes forrástípusokra vonatkozó eredményeik.



1. ábra: Átlagos metán-kibocsátás a mocsaras területekről. a) 2009–2010 és b) 2001–2015 időszak [3 - [daac-news.ornl.gov](http://daac-news.ornl.gov)]

Az 1. ábrán láthatjuk, hogyan oszlik el a vizenyős területek metán kibocsátása a Földön, melyet több bioszféra modell és területbecslést nyújtó modell, 0,5 x 0,5 fokos felbontású eredményeként kaptak. Az ensemble eljárás alkalmazásával a felső képen a 2009–2010 időszak adataiból számított becslés jelenik meg, míg az alsó képen egy hosszabb időszak (2001–2015) adataiból számított eredmény látható. Észak-Amerika, a skandináv területek és Szibéria metán-kibocsátása rendre a globális emisszió 10%, 2%, és 2%-át adják. A trópusi területek legnagyobb kibocsátója az Amazonas-medence (29%), ezt követi az Indonéz szigetvilág (13%) és végül Közép-Afrika (12%). Délkelet-Ázsia emissziója a teljes kibocsátás kb. 5%-a (*Bloom et al., 2017*).

Mivel ezeknek a területeknek a kibocsátása erősen függ egyes éghajlati tényezőktől, mint például a hőmérséklet, csapadék-mennyiség vagy a talaj nedvességtartalma, ezért az éghajlatban bekövetkező változások hatást gyakorolnak a mocsarak kiterjedésére és metán-kibocsátására is. A globális hőmérsékletnövekedés kedvezhet a szerves anyag lebontásának, és pozitív visszacsatolást eredményezhet a klímaváltozásban, hiszen nagyobb mennyiségben termelődik metán illetve szén-dioxid is, ami tovább növeli a felmelegedést. Skóciában két mocsár metán és szén-dioxid emissziójának viszonyait vizsgálták a hőmérsékletváltozás függvényében. 1,5 °C-os hőmérséklet növekedés esetén 17%-kal, 2,5 °C esetén 30%-kal és 4,5 °C növekedés esetén 60%-kal több metánt bocsátanak ki a területek. A hőmérsékletnövekedéseket az 1951–1980 időszak átlaghőmérsékletéhez viszonyították (*Chapman és Thurlow, 1996*).

#### *Tavak, folyók, folyótorkolatok*

A természetes források következő csoportját alkotják az édesvízi források (tavak, folyók) valamint a kissé sós folyótorkolatok. Ezek a területek számos úton képesek metánt kibocsátani. Az üledékből kijuthat az ott keletkezett metán feltöréssel, ilyenkor buborékok formájában közvetlenül a légkörbe jut. Ha az anoxikus üledékből, ahol keletkezett, először egy oxigénben gazdag üledékbe vagy vízbe kerül, akkor ennek a metánnak nagy része oxidálódik baktériumok által. Az a metán, amelyik elkerüli az oxidációt és a felsőbb vízrétegbe kerül, diffúziósan emittálódik. Az így kibocsátott metán mennyisége függ egyrészt a légkör és a víz metán-koncentrációjának különbségétől, másrészt pedig a diffúzió sebességétől. Ha a tó rétegzett és a vízoszlopban egyértelműen elkülönül egy oxigénszegény réteg, akkor előfordulhat, hogy a metán eltárolódik ebben a rétegben. Beszélhetünk még növények közvetítette kibocsátásról is. Ez erősen függ a talajban lévő metán mennyiségétől

és az oxidációs folyamatoktól, amin keresztülmegy a gáz (*Bastviken et al.*, 2004). A legtöbb esetben, amikor becslést adnak ezeknek a tavaknak a kibocsátására vonatkozóan, az egyszerűsítés miatt nem vesznek figyelembe minden mechanizmust. Sok becslésnél csak a diffúziós kibocsátást veszik alapul a modellezéshez, mert a többi mechanizmusra vonatkozó mérések kevésbé megbízhatók.

A tavak kibocsátására vonatkozó bottom-up eredmények 60–180 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> kibocsátást adnak az elmúlt évtizedet (2003–2012) vizsgálva (*Sauniois et al.*, 2016). A legújabb becslés szerint 103 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> kibocsátás származik az édesvizekből. Ezt az értéket 473 ökoszisztéma megfigyeléséből kapták (*Bastviken et al.*, 2011). A top-down eljárások során nincs külön kategória az édesvizek kibocsátásának, így hozzájárulásuk együtt szerepel a mocsarakon kívüli, természetes forrásból származó kibocsátások között. Összesen az egyéb természetes forrásokból, 2003 és 2012 között 21–132 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> kibocsátás származott *Sauniois et al.* (2016) szerint, az utolsó évtizedre (2000–2009) vonatkozóan az IPCC 5. Értékelő Jelentésében 37–65 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> érték szerepel (*Ciais et al.*, 2013).

### *Geológiai források*

A geológia források esetén köztrécekből, töréses deformációkból metán kerülhet a felszínre. A legtöbbször ezek a források szabad szemmel is azonosíthatók, buborékosodás, mofetták, gázkitörések utalnak a kiszabaduló gáz jelenlétére (*Etiopie és Klusman*, 2002). A metán nagy része az üledékes medencékben zajló szénhidrogén termelés során kerül a felszínre. Az üledékes medencékben létrejövő metán biogén eredetű, nagyobb mélységekben azonban jellemző a hő általi lebomlás, így keletkezik termogén metán. Fontos geológiai források a szárazföldi és sekélytengeri földgáz- és olajszivárgások. A gázszivárgások esetén megkülönböztetünk makro-szivárgást, ide tartoznak az iszapvulkánok és egyéb kitörések, és mikro-szivárgást, ebben az esetben a felszínen megjelenő folytonos, kiterjedt, lassú kibocsátásáról van szó. Az iszapvulkánok olyan kúp alakú képződmények, amelyeket egy repedésből feltörő finomszemcsés üledék, gázzal és vízzel kevert elegye hoz létre. Ezekből a képződményekből feltörő gáz többnyire termogén metán, de előfordulhat szén-dioxidos kitörés is (*Etiopie és Klusman*, 2002). Iszapvulkánok a tengerfenéken is kialakulhatnak. A mikro-szivárgás egy lassú folyamat, a metán és más könnyű alkánok távoznak az üledékgyűjtő medencéből. A kikerülő metán mennyisége a talajban lévő metanotróf baktériumok és a talaj metántartalmától függ. A tenger alatti szivárgás esetén több akadályt kell legyőznie a felfelé törő gáznak. A tengeri üledékben való áthaladása során oxidálódhat,

a fennmaradó metán buborékok formájában érhet a vízfelszínre majd a légkörbe, ám ezek a gázbuborékok is széteshetnek és a bennük lévő metán oxidálódhat. Így ebben az esetben a légkörbe kerülő metán mennyisége függ a vízoszlop vastagságától, a hőmérséklettől és a buborékok tulajdonságától is (*Etiopé, 2009*).

A geológiai források bottom-up becslések alapján 30–56 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> mennyiségű kibocsátással járulnak hozzá a légköri metán-mérleghez (*Saunois et al., 2016*). A 2013-as IPCC jelentésben 33–75 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> érték szerepel (*Ciais et al., 2013*).

### *Termeszek*

A termeszek a trópusi és szubtrópusi területeken jellegzetes életközösséget alkotó rovarok. A földfelszín felett és alatt is kialakíthatnak fészket, amelyben a szerves anyag lebontását végzik. Bizonyos kolóniákban több millió természet is található (*Bignell et al., 1997*). A termeszek és a bélcsatornájukban élő mikroorganizmusok szerves anyag lebontó folyamataik által a cellulózból glükózt készítenek, majd erjesztéssel szén-dioxid, hidrogén és acetát keletkezik. A szén-dioxidból és hidrogénből, mint ahogyan a metanogén baktériumoknál is tárgyalásra került, metán jön létre. A termeszek az acetátot használják fel energiaforrásként. A cellulóz lebontása szerint két féle csoportba sorolhatók a termeszek. Vannak, amelyek bélcsatornájában élő szimbióta egysejtűek végzik el a lebontást, és vannak, amelyek celluláz enzimet termelnek, amely lebontja a cellulózt. A metanogenezis, így a metántermelés mértéke is változik fajonként és a szerint is, milyen szerves anyagot fogyasztanak a termeszek. Például a talajevők több metánt termelnek, mint a faevők (*Sugimoto et al., 1998*). A termeszek hozzájárulását a légköri metánforgalomhoz nehéz meghatározni. Egyrészt ismerni kell, milyen hatással van a talaj illetve a természet összetétele a metán-fluxusra, és számszerűsíteni kell az egyes ökoszisztémák előfordulását a Földön (*Saunois et al., 2016*). Laboratóriumi mérésekkel megállapítanak egy kibocsátási tényezőt, ez megadja, hogy mekkora a metán-kibocsátása egységnyi tömegű természetnek. Ezt a kibocsátási tényezőt tudják aztán alkalmazni, hogy a kibocsátást meghatározzák. Ebben az eljárásban a termeszek darabszámának és tömegének meghatározása jelent kihívást, főleg, ha nem ismert, milyen faj él az adott ökológiai területen. A bottom-up becslések alapján a 2000-es években a termeszek 3–15 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> kibocsátást adtak (*Saunois et al., 2016*), az IPCC 5. Értékelő Jelentése alapján 2–22 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> (*Ciais et al., 2013*). A termeszek kibocsátása erős regionális eltérést mutat. A trópusi területek adták a

legnagyobb hozzájárulást a teljes kibocsátáshoz, Dél-Amerika 36%-ért, Afrika 30%-ért felelős.

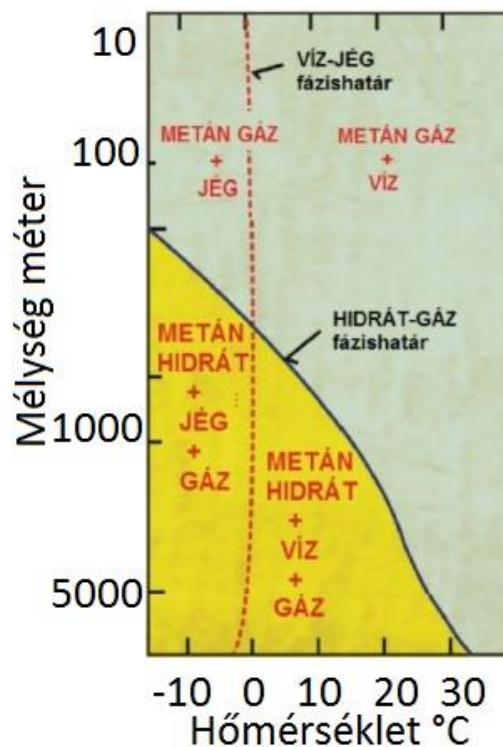
### *Vadállatok*

A vadállatok metán termelésének tanulmányozásánál nehézséget jelent a populációk egyedszámának meghatározása és gondot jelent az elfogyasztott táplálék mennyiségének megállapítása is. Az északi mérsékelt övben a legtöbb metán-kibocsátás a szarvasfélékhez köthető, a szavannákon a gazellák és a gnúk a fő kibocsátók. Az egyéb nagytestű növényevő, de nem kérődző állatok hozzájárulása a metán-forgalomhoz elhanyagolható mértékű. A kérődző vadállatok a gyomrukban zajló mikrobiális erjesztési folyamatok során fejlődő metánt böfögik fel. A kérődzők emésztési folyamatairól bővebben a tenyésztett állatok metán-kibocsátásának tárgyalásakor lesz szó. A számítások során megadják az egyedszámot, az állat átlagos súlyát, az elfogyasztott táplálék típusát és tömegét. Ebből következtetnek a populáció metán-kibocsátására (*Crutzen et al.*, 1986). Az utóbbi évtizedben (2003–2012) az összes vadon élő állat 5–15 Tg metánt juttatott évente a légkörbe (*Sauniois et al.*, 2016).

### *Óceánok*

Az óceánok szintén metánforrásként tarthatók számon, habár az óceánok metán-kibocsátása kis mértékben járul hozzá a globális mennyiséghez. Forrásként tartható számon a szerves üledék üledékes közzé válása során zajló mikrobiális folyamat által kibocsátott metán, a kőzet-víz érintkezési felületen lejátszódó reakciók, melyek a legtöbbször olyan hidrotermális rendszerekhez kapcsolódnak, mint például az óceánközépi hátságok vagy két divergens kőzetlemez határa, metán szivároghat a felszín közeli kőolajlelőhelyekről és keletkezhet a metán-hidrát destabilizációjával is (*Reeburgh*, 2007). A különböző metánforrások közül egyre több figyelem fordul a metán-hidrát (klarát) felé. Ez egy szilárd vegyület, amely alacsony hőmérsékleten képződik a tengervíz keltette nagy nyomás alatt. A hidrát stabilitási zónája függ a hőmérséklettől és a mélységtől (nyomástól). Ezt a stabilitási zónát szemlélteti a 2. ábra, amely tengeri környezetben érvényes. A koordinátatengelyeken leolvashatók a mélységi és hőmérsékleti értékek. A metán-hidrát stabilitási hőmérséklete növekszik a mélységgel. A hidrát-gáz fázishatárt szemlélteti a 2. ábrán a folytonos fekete vonal. A metán-hidrát olyan mélységekben keletkezik, ahol a hőmérséklet alacsonyabb, mint a hidrát-gáz fázis stabilitási hőmérséklete. A szaggatott piros vonal jelöli ki a víz-jég fázishatárt, amely a hidrát stabilitási zónáját két részre osztja.

Általában 1000–3000 méterig adottak a környezeti viszonyok az óceánban a metán-hidrát képződéséhez, illetve ez az a mélység, ahová kellő mennyiségű szerves anyag jut le (*Buffett és Archer, 2004*). Eredetét tekintve lehet biogén, ebben az esetben, helyben az üledékben keletkezik mikrobiális úton, vagy lehet termogén, ilyenkor egy mélyebb kőzetben jön létre, nem baktériumok által, majd átkerül egy olyan kőzetbe, amelyben a nyomási és hőmérsékleti viszonyoknak köszönhetően csapdázódik (*Saunois et al., 2016*). Valójában a hidrát tározóként funkcionál, azaz kivonja a metánt a közegből, ám ha destabilizálódik, akkor forrásként viselkedik. Az arktikus területek éghajlatában bekövetkező változások hatására a tengerfenék üledékében tárolt hidrátok destabilizációjával nagy mennyiségben kerülhet metán az óceánba, majd a légkörbe. Számottevő mennyiségben kerül ki metán a tengerfenékről a szivárgások által. Egyes becslések szerint ez a folyamat globálisan  $65 \text{ Tg év}^{-1}$  metánt bocsát ki (*Saunois et al., 2016*). Ha a metán a tengerfenéken létrejött, akkor szállítható a vízoszlopban diffúzióval, vagy buborékok formájában. (*Shakhova et al., 2010*)



2. ábra: A metán-hidrát fázisdiagramja (*Nemes, 2015*)

A vízoszlopban felfelé áramló gáznak számos akadályt kell leküzdenie, mielőtt a légkörbe jut. A baktériumok aerob és anaerob oxidációs reakciók során is nagy mennyiséget vonnak



ki az óceáni metánforgalomból. A felszíni meleg, kis sűrűségű víz és a mély, hidegebb és sűrűbb víz között éles határt képez a piknoklin zóna, amely szintén határt szab a metán útjának. Akadályt képez továbbá a metán felszínre jutásában a buborékok feloldódása is. A kibocsátás mélységétől illetve a buborékok nagyságától is függ, hogy mekkora részük jut a vízfelszín fölé. A vízoszlop egészére nem mondható el, hogy benne metán keletkezne, azonban a felszín közeli, jól átkevert rétegben gyakran alakul ki egy metán-maximum. Ez a metán-dúsulás a fokozott biológiai aktivitásnak köszönhető. Egyes zooplanktonok anyagcsere folyamatai során keletkezhet metán. Az oxigénhiányos körülmények között bomló lebegő szerves maradványokból többlet metán származik (*Sasakawa et al.*, 2008). Ez a réteg azért is fontos, mert a teljes óceáni kibocsátás közel 25%-a innen kerül a légkörbe (*Reeburgh*, 2007). Végül is az óceánok teljes kibocsátása 5–25 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> bottom-up becslések alapján (*Sauniois et al.*, 2016).

### *Permafroszt*

Az éghajlatváltozás a hidrát destabilizációja mellett a permafroszt olvadásával is többlet metánt juttathat a légkörbe. A permafroszt olyan állandóan fagyos terület, ahol a talaj legalább két egymást követő évben 0 °C alatti hőmérsékletű. Az északi hemiszféra közel 22%-át borítja permafroszt. A Jeges-tenger kontinentális selfjén illetve a hegyvidékeken is kialakulhat állandóan fagyos terület (*Schuur et al.*, 2008). A permafroszt réteg vastagsága a különböző területeken eltérő. A folytonos kiterjedésű permafroszt esetében 350–650 m vastag lehet. Azokon a területeken, ahol a permafroszt nem egyenletes, hanem csak foltokban jelenik meg, a vastagság kb. 1–50 m (*O'Connor et al.*, 2010). A permafroszt feletti felszíni réteg nyáron felolvad, majd télen újrafagy. Ez a réteg az aktív réteg, mely fontos a növényzet, a hidrológiai folyamatok és a talaj szerves anyag tartalmának szempontjából. A vastagsága néhány 10 cm-től 2 m-ig változhat, alapvetően a térség éghajlatától függően, de helyi hatások is befolyásolhatják a kiterjedését (*O'Connor et al.*, 2010). Az arktikus permafroszt területeken magas a talaj szervesanyag tartalma. A permafroszt felső 3 m-es rétege 1035 ± 150 Pg szenet tárol, a teljes permafroszt régió becsült széntartalma 1300 Pg (*Hugelius et al.*, 2014). Az állandó fagy térségének olvadása direkt és indirekt módon is előidézhethet metán-kibocsátást. Ha a permafroszt tartalmazott metánt, akkor olvadásával a légkörbe kerülhet a gáz. Ezt nevezzük direkt kibocsátásnak (kb. 1 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup>). Indirekt kibocsátáson azt értjük, amikor az olvadás által felszabadult szerves anyagból metanogenezis során metán keletkezik, vagy az olvadás miatt bekövetkező térfogatcsökkenés hatására létrejött fagykarsztos tavak megfelelő feltételt teremtenek a

metán-képződésnek. A klímaváltozás miatt ezek a folyamatok egyre jelentősebbé válnak a metán-kibocsátás szempontjából. A permafroszttal borított területek kibocsátása 0–1 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> értékűre becsülhető (Ciais et al., 2013; Saunois et al., 2016).

### 2.2.2 Antropogén források

Az antropogén források közé sorolhatók a rizsföldek, a kérődző állatok, a szennyvíz és a hulladéklerakók, valamint a fosszilis üzemanyagok kinyerése, tárolása, átalakítása, szállítása és használata (Ciais et al., 2013). Több olyan szervezet is létezik, amely az emberi tevékenység metán-kibocsátását forrásonként, illetve szektoronként becsli bottom-up eljárást alkalmazva. A különböző szervezetek nem feltétlenül alkalmazzák ugyanazt a földrajzi felbontást, és nem biztos, hogy képesek ugyanazon szektor (pl. mezőgazdaság) és forrás kibocsátását becsülni. Az adott terület vagy ország adott szektorának kibocsátását olyan eljárással szokás meghatározni, amely figyelembe veszi a szektor aktivitási szintjét, annak kibocsátó képességét. A legfőbb szervezetek közé tartozik az USEPA, a GAINS, az EDGAR, a FAO (Saunois et al., 2016). Az imént felsorolt szervezetek eredményeinek együttes elemzésével a 2003–2012 időszak teljes antropogén kibocsátása 340–360 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> volt (Saunois et al., 2016), az IPCC 5. Értékelő Jelentésében az utóbbi évtized (2000–2009) kibocsátása 304–368 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> (Ciais et al., 2013).

#### *Fosszilis energiahordozók*

Az antropogén forrásokon belül elkülöníthetjük a fosszilis energiahordozók kinyerését és felhasználását. Ezek a tevékenységek közel 34%-át teszik ki az emberi kibocsátásnak. Ide tartozik az üzemanyag égetés, a vegyi anyagok és fémek előállítása (kohászat) során kibocsátott metán is. Összesen a fosszilis nyersanyagok felhasználása során a 2003–2012 időszakban a bottom-up becslés szerint 114–133 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> mennyiségű gáz keletkezett, a top-down becslés 77–133 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> (Saunois et al., 2016). A szénvé válás során a metán és a szén együtt keletkezik. A kőszénlelőhelyeken és a körülötte lévő kőzetrétegekben is raktározódik metán. A szénbányászat során a szénréteg nyomásának változása miatt metán szabadul fel. A légaknákon keresztül kiáramló szellőztető levegő 0,1–1%-ban tartalmazhat metánt. Azért van szükség a légcserére, illetve a nagy mennyiségű levegő bányába juttatására, mert a földfelszín alatt feldúsuló metán robbanásveszélyes (Karacan et al., 2011). A szellőztetés által kinyert metánt hasznosítani is tudják. Egyes országokban

tüzelőanyagként kazánokban használják fel, ám még mindig sok helyen kerül közvetlenül a levegőbe, vagy égetik el.

2012-ben a 10 legnagyobb szénkitermelő ország a teljes szénbányászatból származó metán-kibocsátás 88%-áért volt felelős. A legnagyobb kibocsátók az USA, India és Kína (*Sauniois et al.*, 2016). Kína gazdasága rendkívül gyorsan fejlődik, energiafogyasztása a második legnagyobb a világon. Energiaigényét döntően a szén felhasználása fedezi. A legtöbb szén pedig mélyművelésű bányákból származik, melyek metán-kibocsátó képessége nagyobb. Így Kína vezető szerepet játszik a szénbányászat során történő metán-kibocsátásban. 2008-ban 14,5 Tg metán került kínai szénkitermelés során a légkörbe (*Cheng et al.*, 2011). Globálisan tekintve a 2003–2012 időszak emissziója 26–50 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> volt a bottom-up becslések szerint (*Sauniois et al.*, 2016).

A földgáz legnagyobb arányban metánt tartalmaz. Energiatermelésünk jelentős része származik földgázból. Metán szivároghat a földgázlelőhelyek kitermeléséhez szükséges mélyfúrások során, a gyűjtővezetéseken vagy a gáztározókon keresztül, illetve metán-kibocsátáshoz vezethet a földgáz tökéletlen égetése is. A földgáz egyike a legtisztább energiahordozóknak, égetése során kevesebb szén-dioxidot bocsát ki, mintha kőolajat vagy szenet égetnénk ugyanakkora energiatermeléshez, ráadásul sokrétűen felhasználható. Azonban a kinyerése, szállítása és felhasználása során fellépő szivárgások jelentős mennyiségű metánt juttatnak a légkörbe (*Zavala-Araiza et al.*, 2015). Egyes amerikai és európai városokban végzett vizsgálatok során kiderítették, hogy amíg a lelőhelyről, vagy tárolóból a végfelhasználóhoz ér a földgáz, számottevő szivárgások lépnek fel például a vezetéseken keresztül. A földrengések és földcsuszamlások, azaz tektonikus tevékenységek hatására is történhet baleseti kibocsátás (*Sauniois et al.*, 2016).

Amellett, hogy a szivárgás során metán kerül a légkörbe, veszélyt jelent az egészségre, hiszen a légkörbe került szénhidrogének oxidációja során keletkező peroxi-gyökök reakcióba lépnek nitrogén-oxidokkal, mely reakció során megnövekszik a földfelszín közeli ózonkoncentráció (*Jackson et al.*, 2014). A konvencionális szénhidrogének (földgáz, kőolaj, gázcsapadék) kitermelése mellett egyre nagyobb figyelmet kapnak a nem konvencionális szénhidrogén telepek (palagáz, homokgáz, széntelepek metánja). A palagáz vízszintes fúrásos és hidraulikus repesztéses kitermelése során legalább 30%-kal több metán kerül a légkörbe, mint a konvencionális földgáz kitermelése során (*Howarth et al.*, 2011). A kőolaj

és földgáz kitermelés során 2003–2012 között 69–88 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> került a légkörbe (Saunois et al., 2016).

### *Mezőgazdaság és hulladékgazdálkodás*

Az antropogén források között kiemelhetjük a mezőgazdasági tevékenységet és a hulladékgazdálkodást. A haszonállatok, a rizstermesztés és a hulladéklerakók kibocsátása a teljes antropogén kibocsátás 57%-áért felel. Ez a szektor 178–206 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> emissziót jelentett a 2003–2012 időszakban bottom-up becslések szerint. Top-down eljárásokkal 115–243 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> adódott, Saunois et al. (2016) alapján. Az IPCC 5. Értékelő Jelentésében bottom-up eljárásokkal 187–224 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup>, top-down eljárásokkal pedig 180–241 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> emissziót tulajdonítottak a mezőgazdaságnak (Ciais et al., 2013). Sok metán származik Délkelet-Ázsia mezőgazdasági területeiről, de jelentős még Európa, az USA és Dél-Amerika kibocsátása is.

A növényevő haszonállatok, mint például a marhák, bölények, kecskék, birkák, emésztőrendszerükben zajló erjedési folyamatok által metánt termelnek és bocsátanak ki. A Földön globálisan körülbelül 1,4 milliárd szarvasmarha, 1 milliárd kecske és körülbelül ugyanennyi birka él, számuk pedig folyamatosan növekszik a növekvő népesség előidézte növekvő élelmiszerigény miatt [4 - *Livestock production*]. Az állatok metán-kibocsátása nem egyenesen arányos a számukkal, hiszen az, hogy egy adott kérődző mennyi metánt bocsát ki, erősen függ a súlyától és étrendjétől.

A növények, amelyeket ezek az állatok elfogyasztanak, nagy mennyiségben tartalmaznak biopolimereket, elsősorban cellulózt. Azonban az állatok nem termelnek celluláz enzimet, így nem képesek a cellulózból egyszerű cukrokat előállítani. Ezért emésztőrendszerükben olyan szimbionta baktériumok élnek, amelyek rendelkeznek azokkal az enzimekkel, amelyek lebontják az állatok számára emészthetetlen polimerket, a lebontás során pedig metán keletkezik. A gyomorban zajló erjedés során fejlődött gázt az állatok felbőfögik. A gáz 30–40%-ban tartalmaz metánt (Cicerone és Oremland, 1988).

Az állatok trágyája is tekinthető metánforrásnak. A trágyában a szerves anyagot anaerob baktériumok bontják le, s így keletkezik metán. A trágyából felszabaduló metán mennyiségét a hőmérséklet, a nedvesség, a tárolási idő és az elfogyasztott táplálék is befolyásolja. Általánosan igaz, hogy minél nagyobb a táplálék energiatartalma, annál több metán termelődik az emésztő folyamatok által (Steed Jr és Hashimoto, 1995). 2003 és 2012 között

97–111 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> kibocsátás származott a haszonállatok emésztő folyamataiból és a trágyából (*Saunois et al.*, 2016).

A hulladékgazdálkodás, mint forrás magába foglalja a szemétkerakók és a szennyvíztelepek kibocsátását. A legtöbb országban a hulladékgazdálkodás irányítja a hulladék összegyűjtését, így a hulladék legnagyobb része hulladéktelepeken halmozódik fel. A modern hulladékkezelési eljárások során felügyelik a megfelelő elhelyezést és az ártalmatlanítást, egyes esetekben a keletkező folyékony és gáz halmazállapotú szivárgásokat is elvezetik, kezelik. A hulladék elhelyezése után a szerves anyag lebontását baktériumok végzik. Először az aerob baktériumok kezdik el a folyamatot, majd az oxigénszegény környezet kialakulása után az anaerob baktériumok, mint amilyenek a metanogének is, tovább végzik a rohasztást. A hulladék lebontásának intenzitása és ideje függ a hulladék sűrűségétől, szerves anyag tartalmától, a nedvességtől és hőmérséklettől valamint a pH-tól is (*Czepiel et al.*, 1996). A metanogének az egyéb baktériumok termékeit, acetátot, hidrogént és szén-dioxidot hasznosítanak a növekedésükhöz, anyagcsere folyamataik során metán keletkezik. Az anaerob környezet stabilitásának kialakulása után a létrejött gáz 50%-ban metánból, 45%-ban szén-dioxidból áll, valamint tartalmaz még egyéb nyomgázokat is. Az USA teljes antropogén metán-kibocsátásának 26%-a származott a hulladékból (*Saunois et al.*, 2016). A háztartási és ipari forrásokból származó szennyvizet szennyvíztisztító telepeken kezelik. A szennyvíz esetében a szerves anyag tartalma döntő mértékben határozza meg a lehetséges metán-kibocsátást. A szilárd hulladék és szennyvíz metán-kibocsátása a 2003–2012 időszakra *Saunois et al.* (2016) alapján 52–63 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup>, ez körülbelül 18%-a az antropogén emisszióknak.

A rizs termelés feltétele, hogy megfelelő mennyiségű víz álljon rendelkezésre. Víz alatt kel ki és fejlődése során is vízben kell állnia. A vízben álló talaj oxigéntartalmát a szerves anyag aerob lebontása során egyre inkább elveszíti. Az oxigénhiányos környezetben metanogenezis során metán fejlődik, mely részben oxidálódik, részben pedig diffúzióval vagy buborékosodással elhagyja a rendszert. Több paraméter is meghatározza, hogy a rizsföld mennyi metánt képes kibocsátani. Fontos a talaj típusa, a rizs fajtája, a hőmérséklet, a vízmennyiség és a tápanyagtartalom (*Conrad*, 2002). A kibocsátásokban szezonális is megfigyelhető. A nyári hónapokban maximális a kibocsátás a monszonnal járó csapadék- és hőmérsékleti viszonyoknak köszönhetően. A legnagyobb kibocsátás Ázsiából származik. Kína a teljes kibocsátás 30%-áért felel, India pedig 50%-ért. Globálisan a rizsföldek

emissziója 24–36 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> volt a 2003–2012 időszakban Saunois et al. (2016) számításai alapján. Ez a teljes antropogén kibocsátás közel 9%-a.

### *Biomassza és bioüzemanyag*

Az antropogén források harmadik csoportját alkotja a biomassza és bioüzemanyag égetése. Természetes úton az erdőkben, szavannákon, de a mezőgazdasági termelés során is zajlanak olyan biológiai folyamatok, amelyek során szervesanyag-tömeg jön létre, amit biomasszának nevezünk. A biomassza és a bioüzemanyag tökéletlen égése során jut jelentős mennyiségű metán a légkörbe. A bottom-up eljárásokkal a 2003–2012 időszakra vonatkozóan 27–35 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> mértékű kibocsátás adódott, a top-down becslés 15–53 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> (Saunois et al., 2016). Ciaïș et al. (2013) alapján az utóbbi évtized kibocsátása 32–39 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> a bottom-up és 24–45 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> a top-down becslésekkel.

A biomassza égetés az élő vagy elhalt növényzet égetése, 90%-a emberek által előidézett. Elsősorban a mezőgazdasági területek növelése miatt van szükség a vegetáció égetésére, de az erdőirtás, a fű égetése során is biomassza égetés zajlik. A természetes eredetű biomassza égést villámok indítják (Koppmann et al., 2005). A növényzet égése több lépésből álló folyamat. A termikus bomlás a növényzet kiszáradásával, lepárlásával kezdődik, ekkor a víz és az illók hagyják el a rendszert. Ezután következik a szerves anyag kémiai lebontása, a pirolízis, keletkezik korom, kátrány és illékony vegyületet tartalmazó lobbanékony fehér füst. Ha a hőmérséklet eléri a kb. 180 °C-ot exotermmé válik a folyamat, majd 530 °C-on létrejön az izzó égés. A levegővel keveredve a kátrány és illékony gázok gyúlékony elegyet alkotnak. Amikor ez az elegy meggyullad, a lángoló égéssel CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> és SO<sub>2</sub> kerül a levegőbe. Ha az égés nem tökéletes, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is keletkezhet. Miután a legtöbb illékony vegyület távozott az égő anyag felületéről, befejeződik a lángoló égés és elkezdődik a parázslás. Mivel csökken a hőmérséklet, egyre több tökéletlenül oxidált termék jön létre (Andreae és Merlet, 2001).

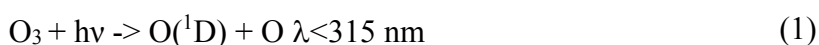
A metán-kibocsátás mértékének meghatározása azért nehéz feladat, mert a földrajzi és meteorológiai körülmények és az elégetett szerves anyag, növényzet típusa alapvetően meghatározzák az égés során keletkező termékeket. Például a szavanna és füves területek égetése során 2,2 g CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup>, míg a tőzeg égetése során 21 g CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> kerül a levegőbe. Biomassza égetésből Saunois et al. (2016) alapján a 2003–2012 időszakban 15–21 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> (bottom-up becslés) kibocsátás származott.

A bioüzemanyagok olyan tüzelőanyagok, amelyeket a növényi vagy állati biomasszából állítanak elő, azaz biológiai folyamatok révén jönnek létre. A metán-kibocsátás fő forrásai azok a háztartásokban üzembe helyezett kályhák, kazánok, amelyekben fát, faszenet, mezőgazdasági hulladékot vagy állati trágyát égetnek. Ezek a kibocsátások 10–14 Tg CH<sub>4</sub> év<sup>-1</sup> hozzájárulást adtak 2003–2012 között a globális metán forgalomhoz (Saunio *et al.*, 2016).

### 2.2.3 A metán nyelői és légköri tartózkodási ideje

A metán kikerülése a légkörből számos sztratoszferikus és troposzferikus levegőkémiai reakcióhoz köthető. A fő nyelő folyamatok közé tartozik a talaj általi felvétel és az oxidáció hidroxil-gyökkel, klórral és atomos oxigénnel. A metán jelentős forrása a vízgőznek a sztratoszférában és a troposzférában befolyásolja az ózon mennyiségét is a kémiai reakciói által (Saunio *et al.*, 2016).

A troposzférából kikerülhet a metán kémiai átalakulások, baktériumok metán felvétele és a troposzféra/sztratoszféra légcseré során. Az OH gyök által indukált termikus folyamatok során számos légköri gáz oxidálódik olyan termékekké, amelyek könnyebben kerülnek ki az atmoszférából, száraz vagy nedves ülepedéssel. A hidroxil-gyök az ózon UV-sugárzás hatására bekövetkező fotodisszociációjával keletkezik.



Az (1) folyamat során keletkező O(<sup>1</sup>D) egy olyan oxigénatom, amelynek minden elektronja párosítva van, ezáltal magasabb energiával rendelkezik. Többnyire nitrogén és oxigén molekulákkal reagál el. Azonban ezen oxigénatomok közel 1%-a vízgőzzel reagálva létrehozza a hidroxil-gyököt. Ezt a következő egyenlet írja le.



A hidroxil-gyök keletkezését így befolyásolja a légköri ózon- és vízgőzmennyiség is. Tartózkodási ideje nagyon rövid, mivel nagyon reaktív, átlagosan csupán egy másodpercig marad a légkörben. A hidroxil-gyök mennyiségének indirekt meghatározásához egy módszer a metil-kloroform (MCF) mérése. A metil-kloroform a hidroxil-gyök hatására távozik a légkörből. A metil-kloroformnak szinte csak antropogén forrása van, így a koncentrációja jól

ismert. A metil-kloroform mennyiség csökkenésének üteméből meghatározható a globális átlagos hidroxil-gyök koncentráció (*Lelieveld et al.*, 2004).

A hidroxil-gyök jelenléte a légkörben alapvető fontosságú a légköri metántartalom alakulásának szempontjából, hiszen a hidroxil-gyök elreagáltatja a metánt a troposzférában. Az alábbi reakció zajlik le a hidroxil-gyök és a metán között:



A metán teljes oxidációja során vízgőz, illetve szén-dioxid keletkezik. (4)



Ám a légkörben nem ilyen egyszerű az oxidációs folyamat. Első lépésként hidroxil-gyökkel lép reakcióba a metán, majd ezután keletkezik formaldehid, amely tovább oxidálódva a szén-monoxid keletkezéséhez járul hozzá. Végül a szén-monoxid oxidációjával szén-dioxid keletkezik (*Cicerone és Oremland*, 1988). Az oxidációt minden esetben a hidroxil-gyök indítja el. Valójában, ami a metán oxidációjának megértése szempontjából igazán fontos, az az érzékeny kapcsolat, amely a  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  és  $\text{OH}$  között fennáll. A hidroxil-gyök ugyanúgy kivonja a metánt az atmoszférából, ahogyan a szén-monoxidot is, így mindkét molekulával történő reakciója befolyásolja a koncentrációját. Ha nő a légköri szén-monoxid vagy metán-koncentrációja, akkor a hidroxil-gyök koncentrációja lecsökken (*Cicerone és Oremland*, 1988). A 2000-es években a hidroxil-gyök által kivont metánmennyiség 454–617 Tg  $\text{CH}_4$   $\text{év}^{-1}$  volt (*Saunois et al.*, 2016).

Fontos nyelő folyamat még a talaj metánfelvétele. A talaj felső 3–15 cm-es mélységében a legjelentősebb a metán oxidációja. Számos ökoszisztémában megfigyelték már ezt a folyamatot, füves területeken, homokos talajban, tundrán és a trópusi területeken is. A metanotróf baktériumok képesek felvenni a metánt, hogy energiát nyerjenek belőle (*Curry*, 2007). Hogy mennyi metánt tudnak felvenni, erősen függ attól, mennyi metán és oxigén jut át a talaj legfelső rétegén diffúzióval. A talaj víztartalmától is függ az oxidáció mértéke, a túl sok víz gátolja az oxigén diffúzióját, így oxigénszegény környezet alakul ki, ami metán-kibocsátást idéz elő. A talajlakó baktériumok által kivont metán mennyisége 9–47 Tg  $\text{CH}_4$   $\text{év}^{-1}$  Saunois et al. (2016) és Ciais et al. (2013) alapján.



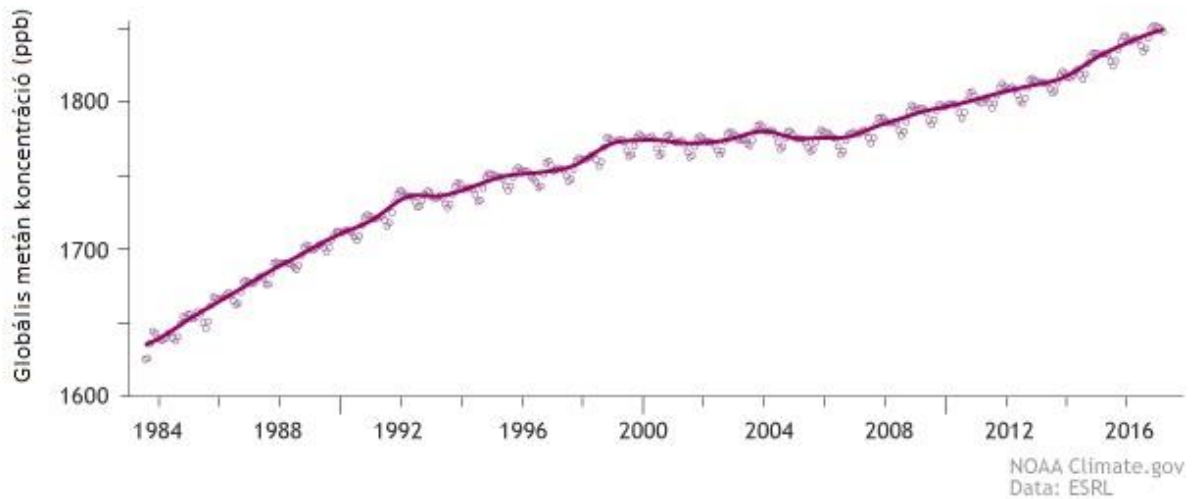
Bizonyos mennyiségű metán, kb. 60 Tg  $\text{CH}_4 \text{ év}^{-1}$ , feljuthat a sztratoszférába. Itt kémiai nyelő folyamatok befolyásolják a mennyiségét. A sztratoszféra metánforrása a troposzféra, a troposzféra-sztratoszféra légcseré juttatja a légkör magasabb szintjeire a metánt. A sztratoszférából kb. 51 Tg  $\text{CH}_4 \text{ év}^{-1}$  kerül ki, ez közel 10%-a a teljes légkörből kivont mennyiségnek. A felső sztratoszférában az atomos oxigén ( $\text{O}^{\text{(1D)}}$ ), a klór, fluor, és a hidroxilgyök lép reakcióba a metánnal. A sztratoszferikus oxidáció során ismét szén-dioxid keletkezik végtermékként, azonban aránylag jelentős mennyiségű vízgőz is létrejön. A metán mennyiségében bekövetkező változások magyarázatul szolgálnak a sztratoszferikus vízgőz mennyiségében megfigyelhető változásokra, trendekre (*Boucher et al.*, 2009). Fontos továbbá, hogy a klórral (vagy fluorral) történő reakció során HCl (vagy HF) keletkezik. Ez a molekula kivonja a klórt (fluort), így az nem vesz részt a továbbiakban az ózombontó kémiai reakciókban. A troposzférában is végbe mehet ez a folyamat, főleg tengerek közelében, ahol megfelelő mennyiségű NaCl van a levegőben, amely a klór forrásául szolgál (*Sauniois et al.*, 2016).

Egy stacionárius állapotban lévő gáz tartózkodási idejének meghatározásához a teljes légköri mennyiséget (Tg) kell elosztani a sebességgel, amellyel a nyelők kivonják a gázt a légkörből ( $\text{Tg év}^{-1}$ ) (*Sauniois et al.*, 2016). A légköri metán mennyisége nincs stacionárius állapotban, így a képletben csak annak közelítése adható meg. A modellek egy konkrét nyelő folyamatra vonatkozóan tudnak tartózkodási időt számolni, a legtöbb esetben a hidroxilgyök oxidációja a mérvadó, az ezzel számított tartózkodási időt kémiai tartózkodási időnek nevezik, a legfrissebb eredmények szerint ez 9,3 év (*Sauniois et al.*, 2016).

### **2.3 A légkörben megfigyelt változások és valószínű magyarázatuk**

Az ipari forradalom kezdetén a metán légköri koncentrációja kb. 720 ppb volt. Ezután a metán-szint majdnem exponenciálisan nőtt az idővel, az 1980-as évek közepére 1650 ppb-t ért el 2011-re pedig már 1803 ppb-t (*Ciais et al.*, 2013). Az ipari forradalomtól napjainkig közel 2,5-szeres emelkedés mutatható ki az elemzések alapján. Így elmondható, hogy a fokozott emberi tevékenység hatására nagymértékben módosult a légkör metán tartalma. Egyre nagyobb mértékűvé vált a haszonállatok tenyésztése, fokozódott a mezőgazdasági termelés, a fosszilis nyersanyagok hasznosítása elsődleges forrásként jelent meg az energiatermelésben. Figyelemre méltó, hogy az 1990-es évek végétől a 2000-es évek

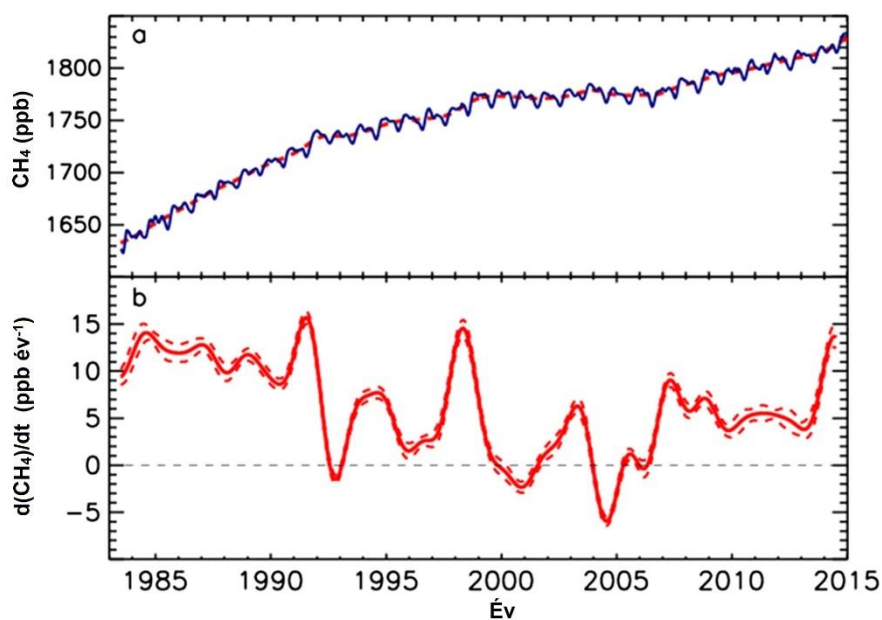
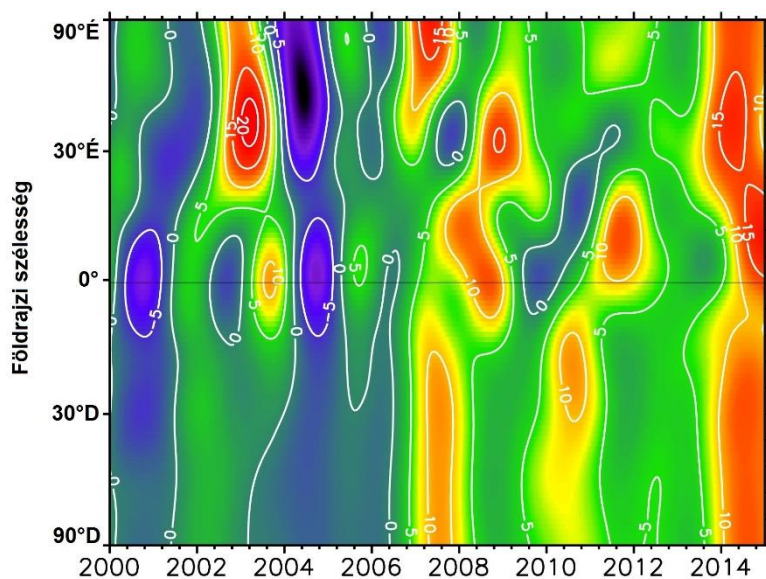
közepéig a növekedési ütem szinte nullára csökkent, majd 2006-tól ismét felfelé ívelő trendet követ a metán-koncentráció. Ezt a jelenséget a 3. ábra is jól szemlélteti.



3. ábra: A metán globális átlag-koncentrációjának trendje 1983-tól. 1983-tól 2016-ig láthatjuk a globális havi átlag-koncentrációkat (körök). Az ezeket összekötő folytonos vonal a 12-havi mozgóátlag. (Az adatokat az Amerikai Egyesült Államok Nemzeti Óceán- és Légkörkutató Hivatal (National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA) azon munkacsoportja szolgáltatta, (Earth System Research Laboratory – ESRL), amely a szénkörforgalomban résztvevő üvegházhatású gázokkal foglalkozik.) [5 - climate.gov]

A növekedési szünet és a koncentráció újabb emelkedésének okára számos elmélet született. Különböző számítási módszereken alapuló tanulmányok jelentek meg a közelmúltban, így elmondhatjuk, hogy több lehetséges magyarázat is létezik.

A koncentrációban bekövetkező változások okainak kutatásában fontos szerepet kapnak az izotópos vizsgálatok. A  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  arány alapján elkülöníthető a biogén/pirogén/termogén metán. Az ipari tevékenység során jellemzően termogén metán keletkezik, míg a mezőgazdaság, hulladékgyártás és a mocsarak metán-kibocsátása a keletkezési mechanizmusa alapján a biogén kategóriába sorolható (Schaefer et al., 2016). Az ipari forradalmat követően  $^{13}\text{C}$ -ben viszonylag gazdag kibocsátások voltak jellemzők, hiszen a fosszilis energiahordozók égetése termogén eredetű metánt juttatott nagyobb arányban a légkörbe.



4. ábra: Földrajzi szélesség szerinti növekedési ütem ( $\text{ppb év}^{-1}$ ) 2000–2014 között (fent) és a globális növekedési ütem, valamint koncentráció 1983–2014 között (lent) (Nisbet et al. (2016) alapján)

A 4. ábrán felül láthatjuk, milyen mértékű volt a metán növekedési üteme földrajzi szélességek szerint 2000 és 2015 között. A zöld, sárga és piros színezés a növekedésre utal, a kék, sötétkék és lila színek pedig csökkenésre utalnak. Alul a globális metán-koncentráció értéke (ppb) látható 1983-tól 2015-ig, valamint ugyanezen időszakra vonatkozóan a globális növekedés mértéke ( $\text{ppb év}^{-1}$ ). 1981 és 1991 között magas volt a növekedés sebessége (több mint  $10 \text{ ppb év}^{-1}$ ), ez főként a fokozott fosszilis energiatermelésnek köszönhető. Az 1992-es év feltűnően gyors növekedése a Mt. Pinatubo vulkán kitörése miatt és egy erős El Niño

időszak hatására következett be. Ezután folyamatosan csökkent a koncentrációnövekedés, egy újabb csúcs az 1997–1998-as El Niño miatt jelentkezett.

Az 1990-es években és a 2000-es évek elején a  $^{13}\text{C}$ -ben gazdag kibocsátások visszaestek vagy állandók maradtak. Ez összefüggésben áll azzal, hogy a Szovjetunió felbomlásával nagymértékben lecsökkent a fosszilis nyersanyagok kitermelése és hasznosítása. Ebben az időszakban a fosszilis metán források csökkenése hozzájárulhatott a metán-szint állandóságához (Schaefer et al., 2016).

2006 után a biogén emissziók fellendülése okozhatta az újabb koncentrációnövekedést. Azonban nehéz megmondani, hogy pontosan mely metán forrás kibocsátása tehető felelőssé a máig tartó növekedésért. Az arktikus területek felmelegedése során az olvadó permafroszt, a mocsarak és a destabilizálódó metán-hidrát többlet metánt juttat a légkörbe, számottevő koncentrációnövekedést azonban csak 2007-ben okoztak. 2007-ben az észak-amerikai arktikus területeken a megszokottnál magasabb volt a hőmérséklet, többnyire délies meleg szelek fújtak, így nyáron és ősszel a mocsarak metán-kibocsátása az átlagosnál nagyobb volt. (4. ábra) Az északi területek talajának melegedése során aktívabbá válik a mikrobiális tevékenység, melynek során több metán termelődik. Ez a folyamat azonban nem számottevő a jelenlegi koncentrációnövekedésben (Nisbet et al., 2016). A légköri metán mennyisége a trópusi területek felett növekedett nagyobb mértékben a 2007 utáni néhány évben. Ez látható a 4. ábrán is, 2007–2013 között a déli féltekén és a trópusi területeken látható gyorsabb ütemű növekedés.

A területek, melyekről a többlet kibocsátás származik, egybeesik India, Kína és Délkelet-Ázsia mezőgazdasági területeivel. A növekvő mezőgazdasági termelés így egyike a jelentős folyamatoknak, melyek a koncentráció-növekedést okozhatják. A trópusi területek vizenyős területei szintén jelentős, természetes hozzájárulást adtak. A metán-koncentráció globálisan növekedést mutat, de a trópusi területek és a déli félteke kibocsátása magasabb, ahogyan a 4. ábrán is látszik. A trópusi területek csapadék- és hőmérsékleti viszonyainak változása jelentős mértékben járulnak hozzá a kibocsátott metán mennyiségéhez. Az El Niño (száraz és meleg) és La Niña (nedves és hideg) időszakok során bekövetkező klimatikus hatások is detektálhatók a kibocsátások mértékében. Például a 2007 és 2008 közötti La Niña időszak során az Amazonas területéről a megelőző évhez képest 50%-kal több metán került a légkörbe, a 2011-es La Nina hatására több csapadék érte a déli trópusi területeket. A 2000-es évek elején pedig három El Niño időszak jelentkezett a Csendes-óceán területén (Nisbet

*et al.*, 2016). Ezek a jelenségek a 4. ábrán is kirajzolódnak, a 2000-es évek elején csökkenés figyelhető meg (kb.  $-5$  ppb  $\text{év}^{-1}$ ), 2011-ben pedig látszik, hogy a déli félteke trópusi területén közel  $10$  ppb  $\text{év}^{-1}$  növekedés történt.

Végül tehát a növekvő mezőgazdasági tevékenység és a mocsaras területek (főként a trópusokon) fokozott metán-kibocsátása is magyarázatot ad a légköri metán-koncentráció jelenlegi növekedésére, illetve a  $^{13}\text{C}$ -ben szegény izotópos összetételére is (*Nisbet et al.*, 2016).

Egy másik lehetséges magyarázat, hogy a hidroxil-gyök koncentrációjának csökkenése okozza a metán-koncentráció növekedését. Rigby et al. (2017) munkájuk során a hidroxil-gyök koncentrációjának meghatározásához, indirekt eljárást alkalmazva, a 1,1,1-triklóretán, azaz a metil-kloroform trendjére ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ) vonatkozó megfigyeléseket használták fel, hiszen a  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ -t szintén a hidroxil-gyök vonja ki a légkörből. Így a  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  koncentrációjában megfigyelt változások alapján következtetni tudnak a hidroxil-gyök légköri mennyiségére. A metánra és  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ -ra vonatkozó adatokat az AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) és NOAA megfigyeléseiből származtatták. A légköri összetevőkre vonatkozó számításokat doboz-moddal végezték el, mely figyelembe vette a két hemiszféra és a troposzféra-sztratoszféra közötti kicserélődéseket is. A modellezés eredményeként megkapták, hogy a megfigyelt globális OH,  $\text{CH}_4$  és  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  koncentrációkhoz, milyen kibocsátásnak kellene tartoznia. Vizsgálataik során arra a következtetésre jutottak, hogy az 1990-es évek végétől 2004-ig növekedett a hidroxil-gyök koncentráció, majd csökkent 2014-ig. Ez a folyamat hozzájárulhatott a metán-koncentráció stagnálásához, majd ismételt növekedéséhez (*Rigby et al.*, 2017).

Turner et al. (2017) kutatásaik során 2003 és 2016 között globálisan kb.  $25$  Tg  $\text{év}^{-1}$  csökkenést becsültek meg a globális metán-kibocsátásban, emellett a hidroxil-gyök globális átlagos mennyisége  $7\%$ -kal csökkent. Feltételezéseik szerint a 2007 óta tartó koncentrációnövekedést az okozhatja, hogy habár a metán-kibocsátások csökkentek, a hidroxil-gyök koncentrációjának csökkenése nagyobb mértékű volt. Hiába kerül kevesebb metán a légkörbe, túl kevés a hidroxil-gyök, ami elreagálná, és összességében több metán marad a légkörben. A hidroxil-gyök mennyiségét itt is a metil-kloroform megfigyeléséből származtatták. A felhasznált adatok a NOAA/ESRL és az AGAGE adatbázisából származtak. A modellezési eljárásban egy két-dobozos modellel számoltak, egy az északi, a másik pedig a déli féltekére vonatkozott (*Turner et al.*, 2017).

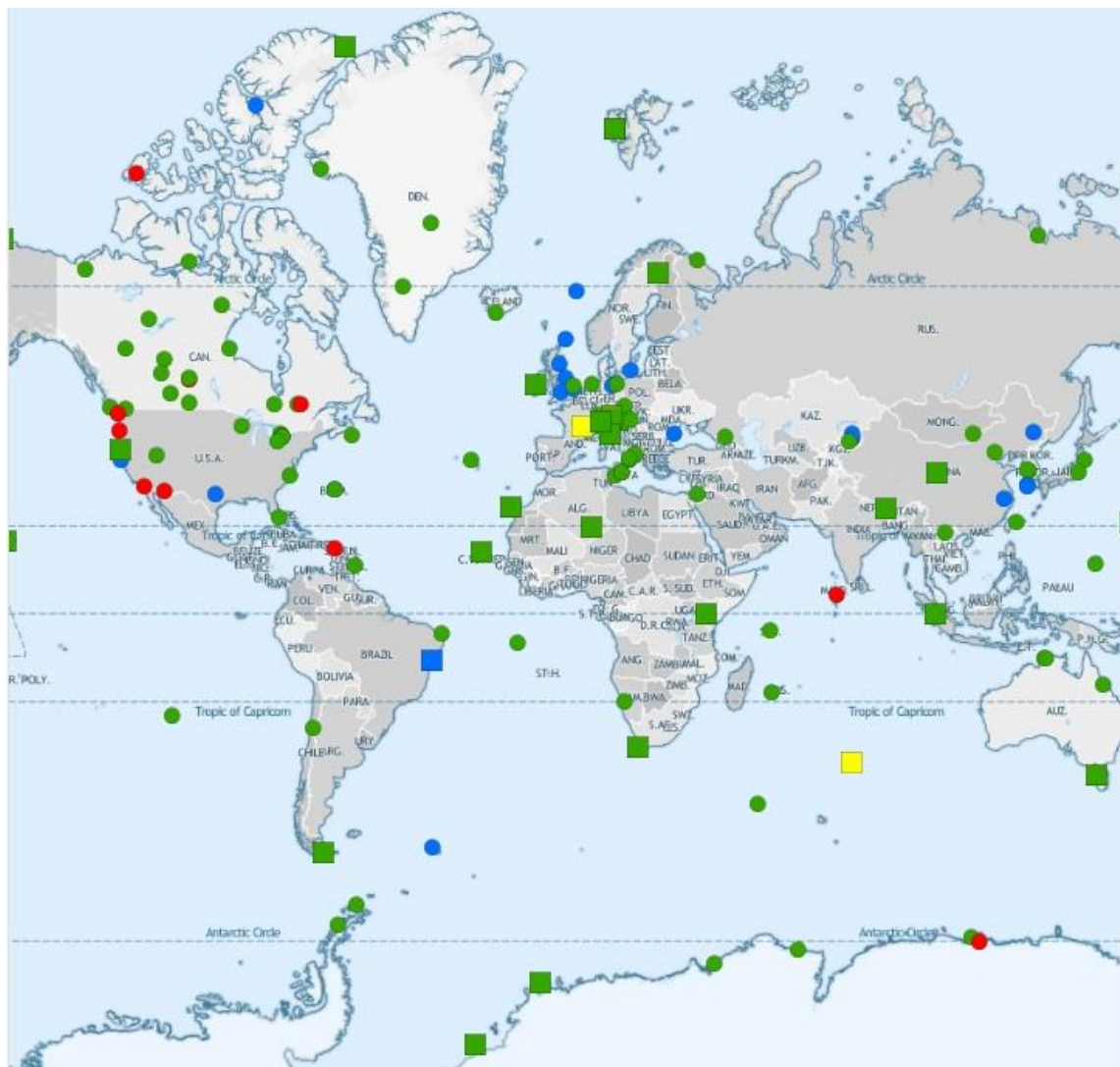
## 2.4 Megfigyelések, mérések világszerte és Magyarországon

Metán mérések jelenleg több mint száz földfelszíni állomáson zajlanak, vannak repülőgépes és műholdas mérések, valamint jégfurat-elemzések. Utóbbiak segítségével több százezer évre visszamenőleg is megállapítható a metán-koncentráció.

Számos műhold képes az üvegházhatású gázok mennyiségének közvetett mérésére. A NASA Föld Megfigyelő Rendszerének Aqua nevű műholdjára szerelt műszer, az AIRS (Atmospheric Infrared Sounder), a vízgőz és az üvegházhatású gázok légköri mennyiségének háromdimenziós eloszlását méri. Az AIRS naponta kétszer végez méréseket a Föld egészén [6 - [airs.jpl.nasa.gov](http://airs.jpl.nasa.gov)]. A szintén a NASA alá tartozó Aura műholdra szerelt troposzférikus emisszió spektrométer (Tropospheric Emission Spectrometer – TES) a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia elvén működik. A műszer az alsó troposzféra ózon, szén-monoxid, vízgőz és metán-koncentrációját méri [7 - [tes.jpl.nasa.gov](http://tes.jpl.nasa.gov)]. Az Európai Űrügynökség (European Space Agency – ESA) MetOp műholdjaira egy infravörös interferométer van felszerelve (Infrared Atmospheric Sounder Interferometer – IASI), ami információt nyújt a felhőzet mellett az üvegházhatású gázok mennyiségéről is [8 - [iasi.cnes.fr](http://iasi.cnes.fr)]. Európai műhold még a környezetvédelmi célokat szolgáló (Environmental Satellite – ENVISAT) műhold, amelyen a SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography – passzív távérzékeléses spektrométer) műszer képes nyomgázok mérésére. A szoláris besugárzásból és a földi kisugárzásból számos légkört alkotó gáz troposzférikus és sztratoszférikus mennyiségét képes megállapítani [9 - [sciamachy.org](http://sciamachy.org)]. Végül a japán üvegházgáz megfigyelő műhold (Greenhouse Gases Observing Satellite – GOSAT) mérőeszköze egy termikus és közeli-infravörös érzékelő, amely két további részből áll: az egyik felhőzet és aeroszol mérésekért felel, a másik pedig egy Fourier-transzformációs spektrométer (Fourier-Transform Spectrometer – FTS), amely az üvegházhatású gázok mérését végzi [10 - [gosat.nies.go.jp](http://gosat.nies.go.jp)].

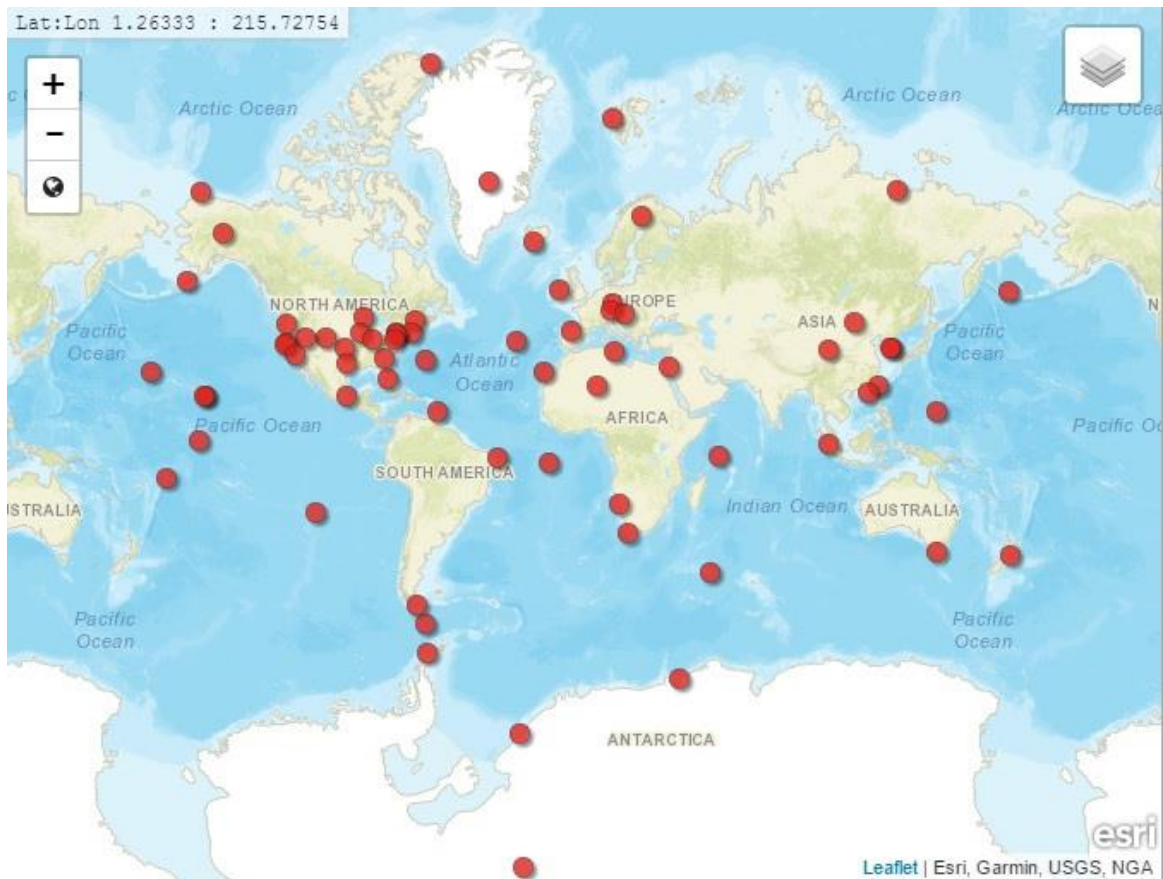
A Meteorológiai Világszervezet Globális Légköri-megfigyelés programjának (Global Atmosphere Watch – GAW) fő feladata, hogy információt szolgáltatson a légkör kémiai összetételéről, illetve annak természetes és antropogén hatásra bekövetkező változásáról. A légkört alkotó gázok vizsgálatában kiemelkedő szerepet kapnak az üvegházhatású gázok. Az üvegházhatású gázok megfigyelése számos globális és regionális állomáson zajlik. A Japán Meteorológiai Szolgálat tartja fenn az üvegházhatású gázok adataival foglalkozó

világközpontot (World Data Centre for Greenhouse Gases – WDCGG), amely a mérési adatok összegyűjtésével és az adatfelhasználók kiszolgálásával foglalkozik. A GAW mérőhálózatáról a GAWSIS (a globális légköri megfigyelő állomások információs rendszere – GAW Station Information System) szolgáltat információt. Az adatbázisban szerepelnek az operatív állomások, a tervezett és már nem működő állomások [11 - wmo.int]. Az 5. ábrán láthatjuk azokat a földfelszíni állomásokat, ahol metánmérés zajlik. A globális operatív mérőállomások száma 29, regionálisoké 84 (5. ábra). Az adatbázisban nem szerepel lokális állomás, ahol metánmérés folyik. Metánra vonatkozóan rögzített felszíni mérések globális és regionális szinten zajlanak. Európában (GAW VI. régió) 29 állomáson foglalkoznak metánméréssel.



5. ábra: GAW földfelszíni metán-mérőállomások. A karikák a regionális, a négyzetek a globális állomásokat jelölik. Szinezés szerint a zöld az operatív, a piros bezárt, a kék nem jelentő és a sárga a részben operatív állomások jelennek meg. [12 - gawsis.meteoswiss.ch]

Az Országos Meteorológiai Szolgálat hegyhátsági mérőállomása része a GAW regionális mérőhálózatának. Hegyhátsál (46° 57' É, 16° 39' K) egy nyugat-magyarországi község, 248 m tengerszint feletti magasságban, Körmend mellett. A mérőállomás 1993 óta részt vesz az Amerikai Egyesült Államok Nemzeti Óceán- és Légkörkutató Hivatal szénkőforgalomban résztvevő üvegházhatású gázokkal foglalkozó munkacsoportjának (NOAA ESRL CCGG) kutatási programjában is (6. ábra).



6. ábra: NOAA ESRL CCGG programban résztvevő állomások. [13 - [esrl.noaa.gov](http://esrl.noaa.gov)]

Az utóbbi mérési program keretén belül palackos levegőmintákat küldenek a központi laboratóriumba, Coloradóba (USA), ahol a minták CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O és SF<sub>6</sub> tartalmát elemzik, valamint a coloradói egyetem INSTAAR (Institute for Arctic and Alpine Research – Sarkvidéki és Alpesi Kutatások Intézete) intézményében stabil izotópos elemzéseket végeznek. A NOAA Globális Üvegházhatású Gáz Referencia Hálózata 1967-es megalakulása óta számos új állomással bővült. A jelenleg felszíni palackos méréseket végző állomások a 6. ábrán láthatók. Az állomások levegőkémiai és izotópanalitikai adatai a szervezet honlapján elérhetők [14 - [esrl.noaa.gov](http://esrl.noaa.gov)]. Jelenleg 37 országból 69 aktív felszíni állomás szolgáltat adatokat.

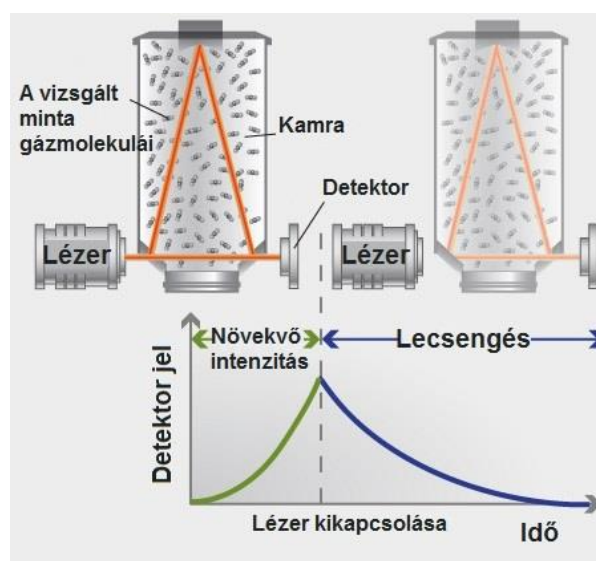


Hegyhátsál közelében, kb. 1 km-re dél-keleti irányban található a meteorológiai műszerekkel felszerelt magas tornyos mérőállomás. A torony egy 117 m magas TV/rádió adótorony, ami az Antenna Hungária Rt. tulajdonában áll. A környező vegetáció- típusok: 53% szántóföld, 35% erdős terület, 6% legelő és 6% egyéb terület. A közelben nincs számottevő ipari tevékenység, főként a mezőgazdaság érvényesül. A helyi utakon kicsi a forgalom. Így az állomás olyan területnek számít, amely a direkt szennyezéstől mentes, megfelel a háttérszennyezettség mérésére (*Haszpra et al., 2010*).

A szén-dioxid keverési arány függőleges profilját, hőmérséklet-, nedvesség- és szélprofilot 1994 óta mérnek a tornyon. 1997-től a szén-dioxid függőleges fluxusának mérése is megkezdődött. 2015-ben indult a N<sub>2</sub>O vertikális fluxusának eddy-kovariancia módszerrel való megfigyelése. Az egyéb üvegházhatású gázok (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>) koncentrációinak mérése gázkromatográfal 2006–2015 között zajlott. A műszer egy Agilent 6890N típusú gázkromatográf volt, a mintavétel 96 m felszín feletti magasságban történt [*14 - nimbus.elte.hu*].

A kromatográfia egy olyan analitikai módszer, amely segítségével a vizsgált gáz- vagy folyadékminta összetételét tudjuk meghatározni. A módszer működésének alapja, hogy a mozgófázisba kevert mérendő minta komponensei kölcsönhatásba lépnek az állófázissal (ez lehet egy cső belsejében lévő, vagy síklapra felvitt szilárd vagy folyékony anyag). A mozgófázist állandó mozgásban tartva a gázelegy különböző összetevői más és más mértékben lassulnak le az állófázison való áthaladás során, hiszen az állófázis egyfajta akadályt képez az áramlásban. A különböző komponensek meghatározott ideig vesznek részt a kölcsönhatásban, így a rendszerben elhelyezett detektor – amely képes elkülöníteni a komponenseket a minta oldószerétől – felületére különböző sorrendben érkeznek meg az összetevők. Ha a mozgófázis gáz halmazállapotú, akkor beszélünk gázkromatográfról. Kellőképpen érzékeny detektort használva akár nyomnyi mennyiségű vegyület is kimutatható. A metán kimutatására is használt lángionizációs detektor egy hidrogén/levegő gázeleggyel táplált lángból és a fölé elhelyezett két elektródból áll. A két elektród közé megfelelő feszültséget kapcsolnak, a detektor lángjában a szerves komponensek ionizálódnak, az ionok pedig áramot indukálnak a két elektród között, az áram erősségéből az összetevő koncentrációjára lehet következtetni [*15 - Gázkromatográfia elektronikus jegyzet, 2006*].

Hegyhátsálon 2016 óta zajlik a légköri CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O koncentráció egyidejű mérése üregrezonátoros lecsengési spektroszkópiával (Cavity Ring Down Spectroscopy – CRDS). A műszer egy Picarro G2301 típusú gázelemző eszköz. A CRDS eljárás során egy tükrökkel körbevett mérőcellába juttatják a gázmintát és a komponensek sugárzáselnyelő képességének méréséből meghatározzák a gázok koncentrációját. A spektroszkóp egy lézerdiodából, egy három-tükrös mérőcellából és egy foto-detektorból áll. A mérés során lézerfényt bocsátanak a mérőcellába, a tükröző felületekről visszaverődő lézerimpulzus rendkívül hosszú utat tud megtenni a cellában, amíg a nem teljesen tökéletes tükrök miatt végül elenyészik (adott szint alá csökken az intenzitása). A lézersugár gyengülését az egyik, részlegesen áteresztő, tükör mögött lévő fotodetektor méri. A hangolható lézer különböző hullámhosszakon képes lézerimpulzust kibocsátani. A mérés azon alapul, hogy mennyivel gyorsabban oltódik ki az a lézerimpulzus, amelynek hullámhossza egybeesik a mért légköri nyomgáz elnyelési hullámhosszával, ahhoz képest, amely hullámhosszon nincs elnyelő anyag az üregben. A lecsengés (ring down) valós idejét méri a detektor. A módszer precizitása és érzékenysége abban rejlik, hogy a kamrában a fénysugár úthossza a tükröknek köszönhetően több tíz kilométer is lehet, így rendkívül alacsony a műszer kimutatási határa. A Picarro műszerek folyamatosan számítják az abszorpciós szempontból „üres” és a gázmintával ellátott kamra esetén fellépő lecsengési idő különbségeket. Ezzel az eljárással precíz eredményeket kaphatunk arra vonatkozóan, hogy a fény intenzitása az elnyelő anyag hiányában a tükröknek, vagy a nyomgáz jelenlétének köszönhetően csökkent le [16 - picarro.com]. A 7. ábrán a műszer működési elve látható.

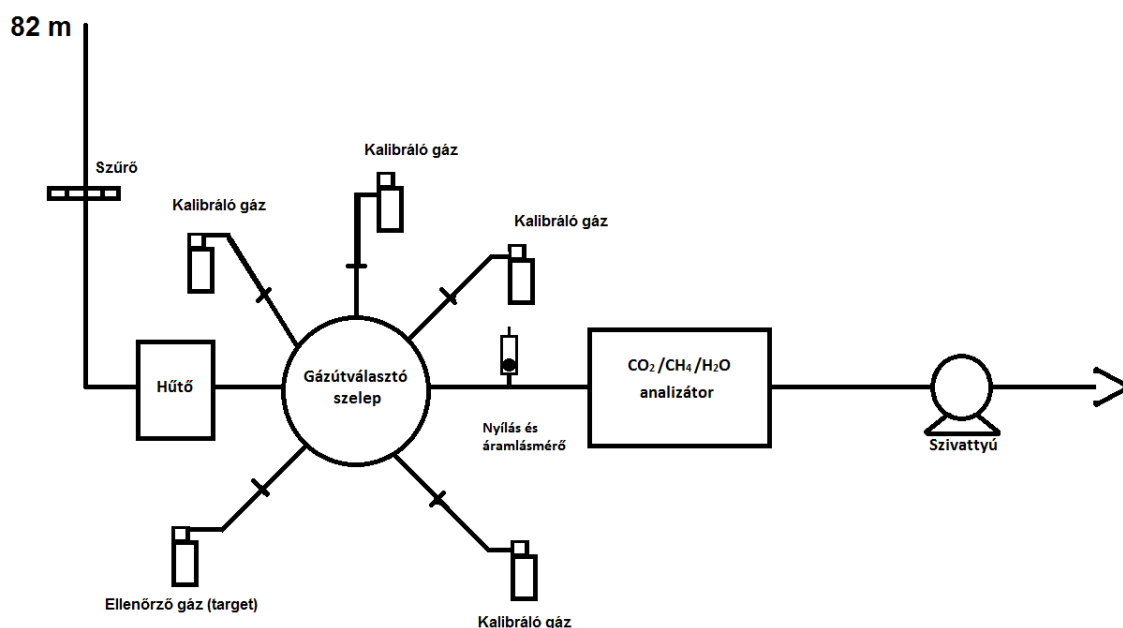


7. ábra: CRDS működési elv rajza [16 - picarro.com]

### 3. Felhasznált adatok, módszertan

A műszert 2016. március 21–22-én telepítették Hegyhátsálon, a dolgozatban feldolgozott adatbázis a 2016. március 21-e és 2018. január 17-e közötti adatokból épül fel. A metánmérésekhez a levegőminta-vétel 82 m magasan történik. A 8. ábrán látható a mérés sematikus rajza. A levegő először áthalad egy szűrőn, hogy a por és egyéb szennyeződések ne kerüljenek a rendszerbe. Továbbá egy kb. 4–6 °C-os hőmérsékletű hűtőn is áthalad a levegő, hogy a vízgőz nagy része kicsapódjon. A hűtő ezzel minimalizálja a vízgőz hatását a CO<sub>2</sub> és CH<sub>4</sub> mérésekre. A szívásnak köszönhetően a levegő átáramlik a műszeren, amely 5 másodpercenként szolgáltat információt többek között a mérőcella hőmérsékletéről és a benne lévő gáz nyomásáról, a vizsgált minta szén-dioxid, metán és vízgőz koncentrációjáról. A szén-dioxid és metán-koncentráció térfogat arányként (ppm-ben), a vízgőz adatok térfogatszázalékban jelennek meg a kimeneti adatrekordban. Mind a szén-dioxid, mind a metán adatok esetében száraz levegőre számított, vízgőz mennyiséggel korrigált értékeket is számít a műszer. Az adatfeldolgozás során a száraz levegőre számított értékekkel dolgoztam. A 8. ábrán szereplő, egyelőre nem üzemelő, gázelosztó feladata a különböző kalibráló gázok és az ún. target gáz tartályai közötti automatikus váltás lenne. Jelenleg a váltást kézzel végezve, egymás után juttatják a rendszerbe a kalibrálás során ezeket a gázokat. A szelep és a műszer között van egy szabadba nyíló elágazás. Ennek az a szerepe, hogy a műszer felé ne menjen a gázpalack magas nyomása. Mivel a légkör felé a cső nyitott, ezért a műszer felé is csak légköri nyomással áramolhat a kalibráló gáz. A műszer szívja a levegőt/gázt, ezért fennáll a veszélye annak, hogy ha nem kap elég gázt a palackból, akkor ezen a nyíláson keresztül a műszerszoba levegőjét szívja be. A megfelelő gázáramlás ellenőrzésére a nyíláson van egy áramlásmérő, amely mindig mutatja, hogy mennyi gáz áramlik kifelé a csőből.

A kalibráló gázok koncentrációja jól ismert, azonban a target gáz (ellenőrző gáz) koncentrációját nem ismerjük. A target gáz egy ismeretlen, de állandó összetételű gázkeverék. Az összetétel rendszeres, ismétlődő megméréséből, a mérési eredmények különbségeiből következtethetünk a mérések pontosságára.



8. ábra: A hegyhátsáli metán-mérőrendszer sematikus rajza

### 3.1 Adatfeldolgozás

A műszer által szolgáltatott kiindulási adatbázisban 5 másodperces felbontásban jelennek meg az adatrekordok, amelyek a fentebb említett változókat tartalmazzák. Az adatok feldolgozására R programozási nyelvben készítettem szoftvert. Első lépésként kiszűrtem a technikailag hibás adatokat. Ehhez a mért paraméterek lehetséges intervallumát adtam meg.

A műszer csak a gyártó által megadott mérőcella-hőmérséklet (45 °C) és mérőcella-nyomás (140 Torr - amerikai műszer) mellett működik helyesen. Annak érdekében, hogy az esetleges áramszünetek következtében keletkező hibás adatokat kiszűrjük, a mérési adatok közül csak azokat fogadtuk el, amelyeknél a mérőcella-hőmérséklet a 44–46 °C, a cellanyomás pedig a 139–141 Torr tartományba esett. A gázhűtő az átáramló levegőt 6–8 °C-ra hűti, így a benne lévő vízgőz mennyisége nem lehet nagyobb, mint 1 %. Határ fölötti vízgőz mennyiséget a hűtő meghibásodásakor, illetve akkor mérhetünk, ha a mért gáz nem halad át a hűtőn. Ez utóbbi akkor állhat elő, ha valamilyen műszaki beavatkozás miatt a műszer nem a 82 m-es magasságból kapja a levegőt, hanem a műszerszobából. Ezek a mérések, bár mérés technikailag jók, nem a légkör állapotát jellemzik, ezért érvénytelennek minősülnek. A vízgőztartalom alsó korlátját a légkörben reálisan előfordulható legalacsonyabb vízgőz-koncentráció jelenti. Ennél alacsonyabb koncentrációt csak a műszer kalibrálásakor mérhetünk, a kalibráló gázok ugyanis száraz, vízgőz-mentes gázok. Ebben az esetben sem a légkört jellemző adatokat mérünk. Ugyancsak szűrhetjük a technikailag hibás vagy nem a

légkört reprezentáló adatokat a metán- és a szén-dioxid koncentráció reális tartományának megadásával.

A műszer mérőcellájának nyomására, hőmérsékletére, a vízgőz mennyiségére vonatkozó határokat, valamint a metán és szén-dioxid koncentráció valószínű értéktartományait a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat: Paraméterek lehetséges értékei

Paraméter	Elfogadási tartomány
Cellanyomás	139–141 Torr
Cellahőmérséklet	44–46 °C
Vízgőz	0,1–1%
CH <sub>4</sub>	1600–3000 ppb
CO <sub>2</sub>	350–800 ppm

A mérés minőségét egy számkóddal jeleztem. A 9. ábra szemlélteti a kódolást. A minőségjelző szám első bitje jelzi a mérőcellára vonatkozó hibát (nyomás vagy hőmérsékleti probléma), a második bit a vízgőz, a harmadik bit a metán, végül a negyedik bit a szén-dioxid koncentráció hibájára utal, azaz arra, hogy a megadott elfogadási tartományon kívül esik az érték. Ez alapján kiszűrhetők azok a rossz adatok az adatbázisból, amelyek esetén nem megfelelő volt a mérőcella üzemállapota, a műszer nem működött megfelelően. A vízgőz mennyiség minőségjelzője fontos abból a szempontból, hogy a nagyon alacsony érték a kalibráló gázokra, kalibrációs időszakra utal, így segítségével beazonosíthatók a kalibrációs időszakokhoz tartozó adatok. A nyers, minőségjelző számkóddal ellátott 5 másodperc felbontású adatrekordokból perces átlagértékeket állítottam elő.

**0 1 0 0**  
Mérőcella Vízgőz Metán Szén-dioxid

9. ábra: Minőségjelző számkód. 1-es jelzi, ha a hibakorláton kívül esik a paraméter, 0 jelöli, ha az elfogadási tartományban van az adat.

## 3.2 Kalibrálás

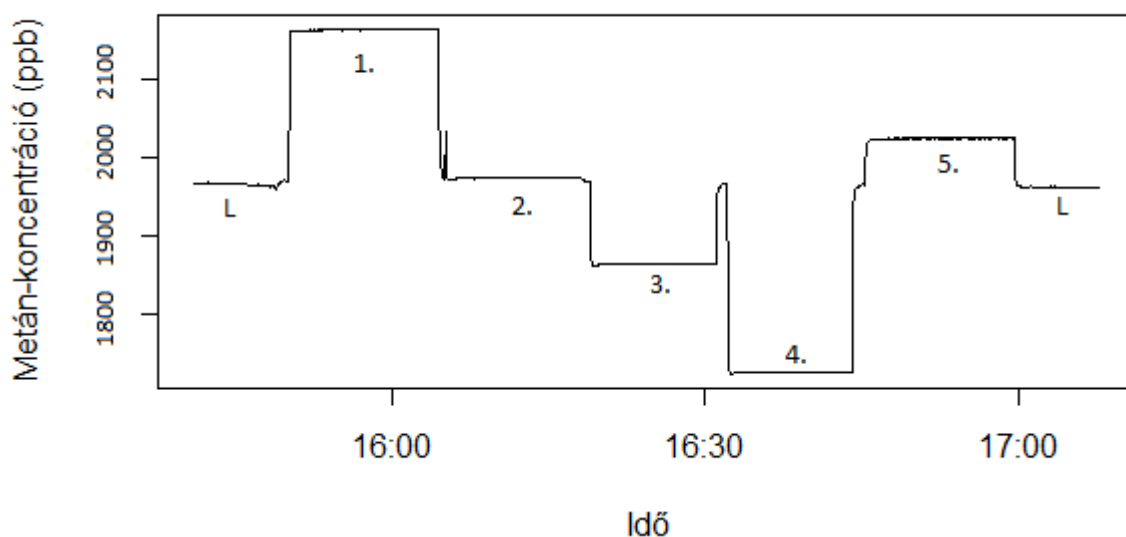
Havonta egyszer történik kalibrálás az állomáson. Jelenleg négy jól ismert metán-koncentrációjú gázpalackot kötnek a rendszerre egymás után, végül az ötödik ellenőrző gázt (target gáz) méri a műszer. A kalibráló gázok metán-koncentrációját az előállító Max Planck Biogeokémiai Intézet (Jéna, Németország) közvetlenül a Meteorológiai Világszervezet mérési skálájához (WMO CH<sub>4</sub> X2004A) mérte be. A kalibráció során a műszer válaszjele és a mérendő gázok valós koncentrációja közötti kapcsolatot állapítjuk meg. Ehhez szükséges az úgynevezett kalibrációs-függvény elkészítése, amely a mért, nyers koncentráció adathoz egyértelműen hozzárendeli a valós légköri koncentrációt. A mért, viszonylag szűk méréstartományon (kb. 1800–2200 ppb) belül a mért és a valós koncentrációk közötti kapcsolat lineárisnak tekinthető. Egy kalibrációs egyenes elkészítéséhez szükség van a kalibrációs időpontokban mért koncentrációkra, azaz a műszer válaszjelére, valamint a kalibráló gázok pontos koncentrációjára. Az alacsony vízgőz-koncentráció (amire a minőségjelző számkód utal) mellett egy forrás-azonosító kód segítségével állapítottuk meg, hogy a műszer éppen melyik kalibráló gázt mérte.

A perces átlagokból álló adatbázis rekordjaihoz rendeltük hozzá a forrás-azonosító kódot, ami megmondja, hogy az adott percben mit mért a műszer. A forrás-azonosító kódok hozzárendeléséhez a minőségjelző kódokat használtuk fel. A négy kalibráló gáz és az ötödik ellenőrzőgáz azonosításához a kevesebb, mint 0,1% vízgőztartalmat jelző méréseket úgy bontottuk tovább, hogy megadtuk milyen tartományban mozoghat a műszer válaszjele az adott kalibráló gáz mérésekor. A tartományokat a 3. táblázat tartalmazza. Külön kód utal a légköri levegő mérésére, ekkor a minőségjelző minden bitje nulla. A műszerszoba levegőjének mérése is kapott forrás-azonosító kódot. Ezt akkor tételeztük fel, ha hibakorláton túli volt a vízgőz-, szén-dioxid- vagy metántartalom.

A 10. ábrán példaként a 2017. április 5-én történt kalibrációt mutatom be. Az ábrán a kalibráció kezdete előtti 10. perctől, a kalibráció utáni 10. percig tartó időszak 5 másodpercenként mért adatai láthatók.

3. táblázat: A kalibráló gázok és target gáz mérésének elfogadási tartománya és névleges koncentrációja. A target palack azonosításához használt koncentráció-tartományt a mérések alapján határoztuk meg.

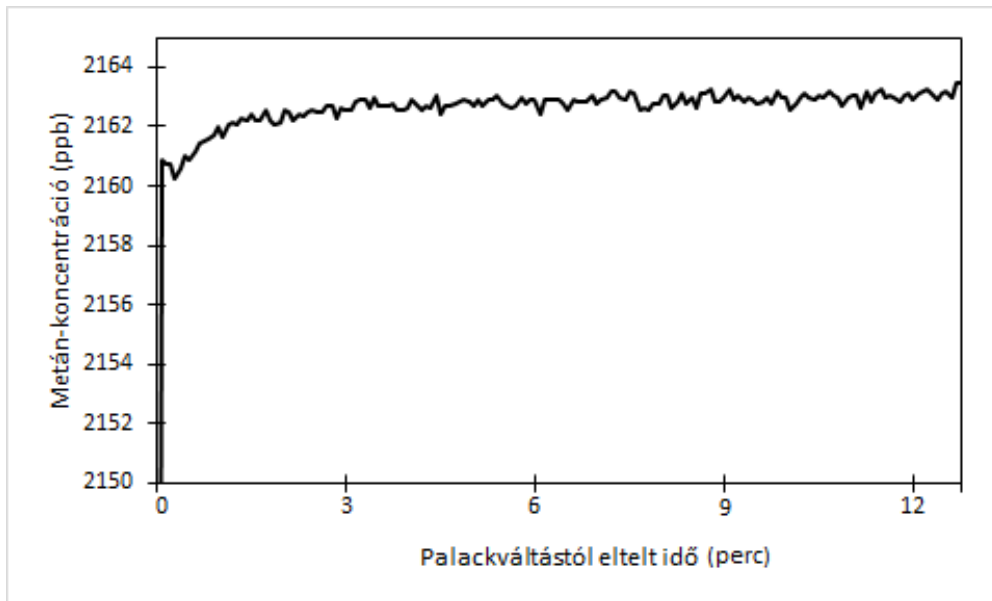
Palackazonosító	A műszertől várható koncentráció tartománya	Névleges koncentráció
1. gáz D420467	2140–2180 ppb	2163,33 ppb
2. gáz D420497	1950–1990 ppb	1975,55 ppb
3. gáz D404697	1840–1890 ppb	1865,24 ppb
4. gáz D420498	1710–1750 ppb	1727,52 ppb
5. gáz M612047	2000–2050 ppb	ismeretlen



10. ábra: A 2017. április 5-i kalibráció során a műszer által mért koncentrációk. Az egyes számok a különböző kalibráló gázok és az ellenőrző gáz mérését jelzik. 1.-D420467; 2.- D420497; 3.- D404697; 4.- D420498; 5.-target M612047. L jelöli a légköri koncentráció mérését.

Látható, hogy a kalibráció előtt és után a légköri koncentrációt méri a műszer, a különböző gázpalackok csatlakoztatásakor pedig élesen elkülönülnek a kalibráló gázokhoz, valamint a target gázhoz tartozó mért értékek. A váltásoknál látható kiugrásokat az okozza, hogy az átszerelések idején a műszerszoba levegőjéből is bekerülhet valamennyi a mérőrendszerbe. A kalibrálás egy viszonylag széles koncentráció-tartományt fed le, így az ábrán nem látszik részletesen, ahogyan az adott gázpalack esetén a koncentráció a műszer átöblítődése során közel exponenciálisan beáll az adott gázpalackot jellemző értékre.

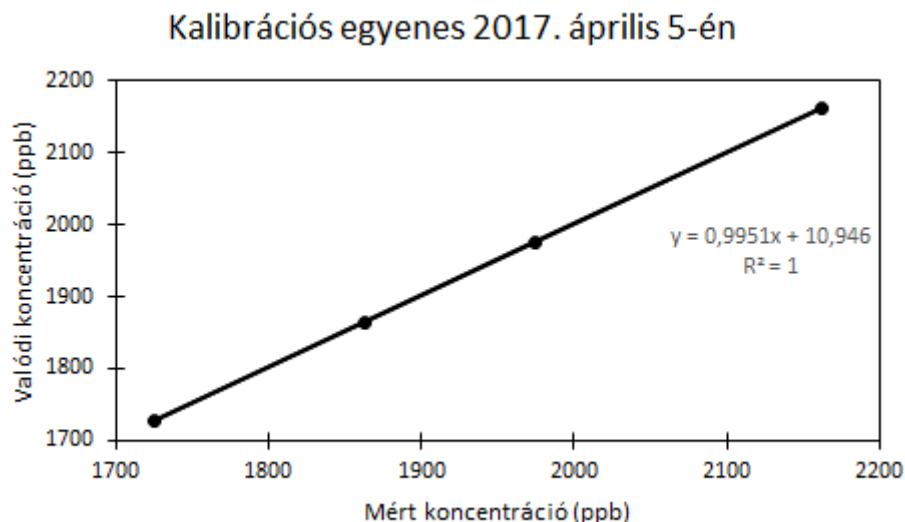
A 11. ábrán látszik, hogyan alakul a kalibráló gáz mérése során a műszer válaszjele.



11. ábra: Az 1-es (D420467) kalibráló gáz mérése 2017. 04. 05-én 15:49 és 16:05 között.

Minden kalibráló gáz mérése esetén körülbelül 10–15 percig mérte a műszer az adott gázt, és egy a 11. ábrán láthatóhoz hasonló koncentráció menetet láthatunk. Ez alapján is látszik, hogy a beállási idő körülbelül 5 perc, így a kalibráló gáz átlagos koncentrációjának meghatározásához, a mért időszakból az első 5 percet elhagyva számoltam átlagot. Az 5. perc után a mért koncentráció ingadozása már kicsi. A Meteorológiai Világszervezet 2 ppb-s pontosságot követel meg a metán mérések esetén [17 - *GAW Report no. 229*], ennél kisebb ingadozás látszik az ábrán a mérés kezdete utáni 5. perctől. A 12. ábrán a 2017. április 5-i kalibrációból meghatározott kalibrációs egyenes látható. Az x-tengelyen a kalibráló gázok műszer által mért átlagkoncentrációja, az y-tengelyen pedig a tényleges koncentrációjuk szerepel.



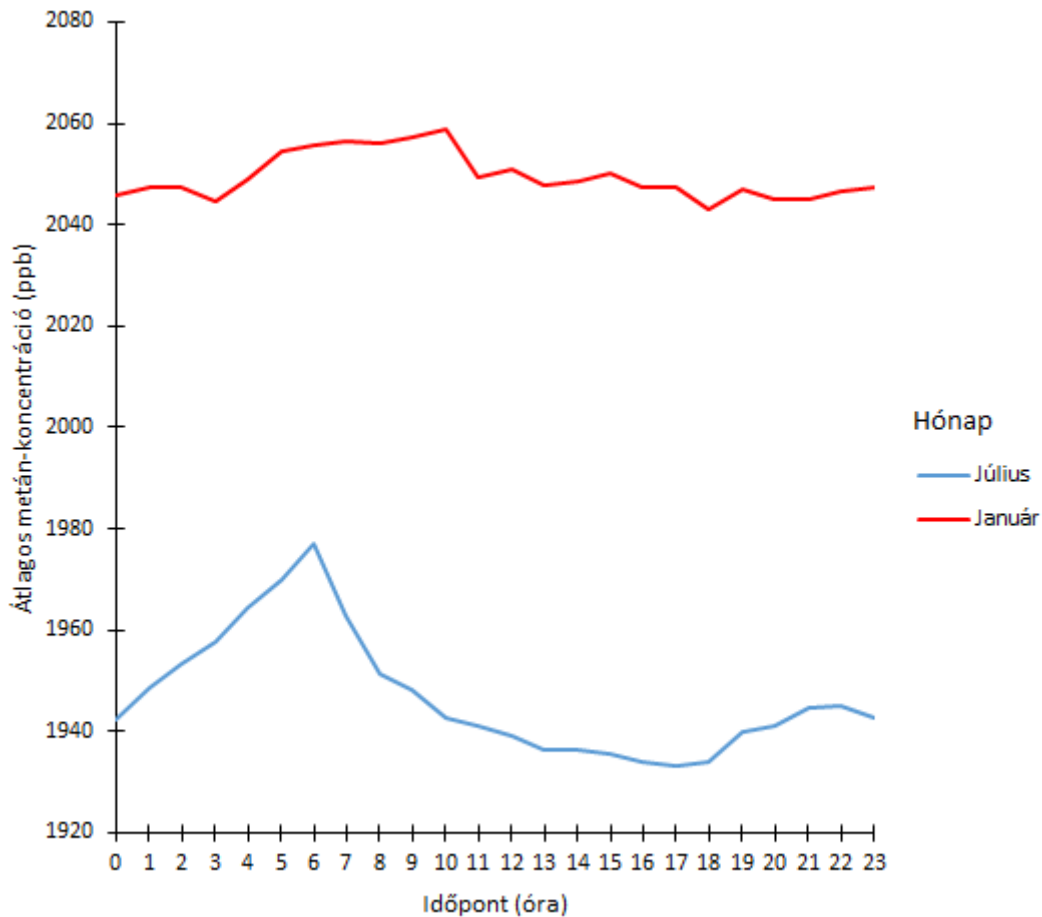


*12. ábra: Kalibrációs egyenes*

A rendelkezésre álló 23 hónap során 20 alkalommal, nagyjából egyhónapos időközökben történt kalibráció. Minden egyes kalibrációs időpont esetén ezzel az eljárással határoztam meg a kalibrációs egyenes egyenletét. Az egyenesekre jellemző korrelációs együttható négyzet érték minden kalibráció esetén nagyobb, mint 0,99. Az adatokat a 20 kalibrációs egyenes segítségével kalibráltam. Az egyes kalibrációs egyeneseket az előző, illetve a következő kalibrációig terjedő időintervallum feléig tekintettem érvényesnek. Mivel az egyes kalibrációk közötti eltérések nagyon csekélyek, ezért a kalibrációs egyenes váltásnál az adatokban észrevehető ugrás nem alakulhatott ki.

### 3.3 Adatelemzés

Az adatsor kellőképpen folytonos, hosszabb leállás (néhány napos) a mérés során csak néhány alkalommal fordult elő. A minőségjelző számkód és a forrás-azonosító kód segítségével kiválogattam azokat az adatokat, amelyek a légköri viszonyokat tükrözik. A munka során a hosszabb idejű átlagokat lépésenként hoztam létre csökkentendő az esetleges adatkimaradásokból fakadó torzításokat. Először is az érvényes perces adatokból órás adatokat számoltam majd az órás adatokból napi, illetve nappali átlagok készültek. A különböző skálájú átlagok előállításának feltétele az volt, hogy az adott időintervallum legalább felében érvényes adatokat tartalmazzon. A nappali átlagok elkészítéséhez csak a 12–16 óra közötti mérések átlagát vettem figyelembe. A 13. ábrán a 2017. januári és júliusi átlagos napi-meneteket láthatjuk.

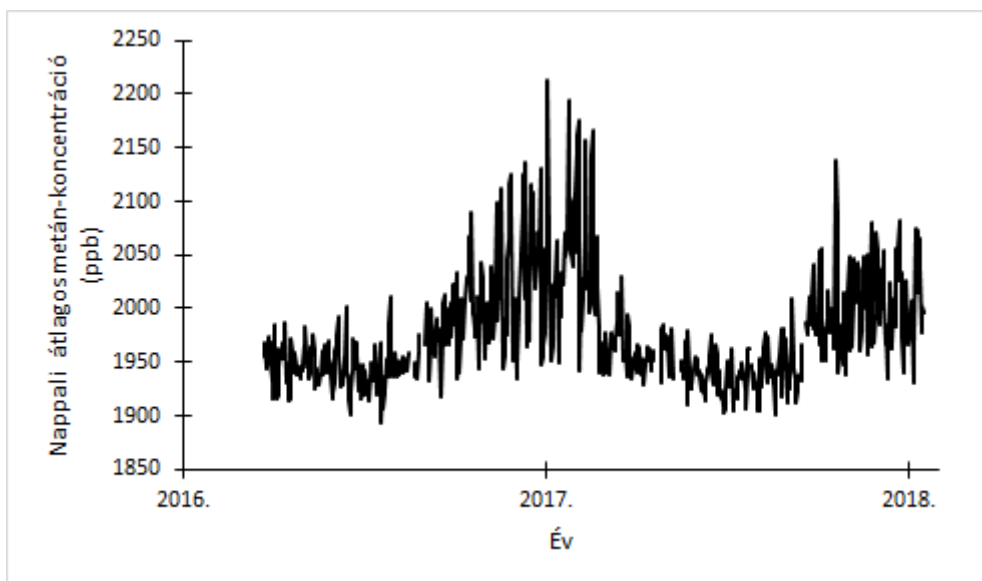


13. ábra: A metán havi átlagos napi menete 2017-ben, január és július hónapokra

Az ábrán az egyes napok azonos órára vonatkozó adataiból származó havi átlagok láthatók. A két ábrázolt hónapban erősen különbözik a metán-koncentráció átlagos napi menetének amplitúdója. Januárban 16 ppb, júliusban viszont 43 ppb.

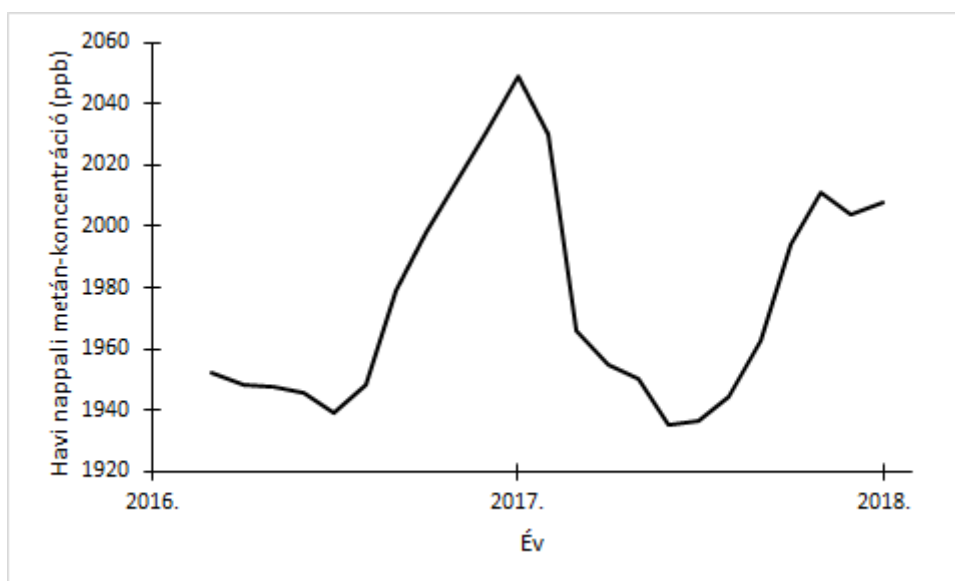
Az éjszakai mérések reprezentativitása a légkör gyenge átkeveredése miatt alacsonyabb, mint a nappaliaké. A légkör átkeveredése kora délután a legintenzívebb, ekkor érvényesek a mérési adatok a legnagyobb területre. A légkördinamikai folyamatok napi alakulása miatt így a napi átlagok helyett a kora délutáni (12–16 h), ún. nappali átlagokat használtam fel a további adatelemzésekhez.

A 14. ábrán láthatjuk, milyen értékek között mozgott a nappali átlag a mérés során. A nappali átlagok maximuma 2213 ppb, minimuma pedig 1894 ppb volt.



14. ábra: A nappali (12–16 h) metán-koncentráció alakulása

A nappali (12–16 h) órákra vonatkozó havi átlagok ábrázolása során egyértelművé válik a metán-koncentráció szezonális alakulása (15. ábra).



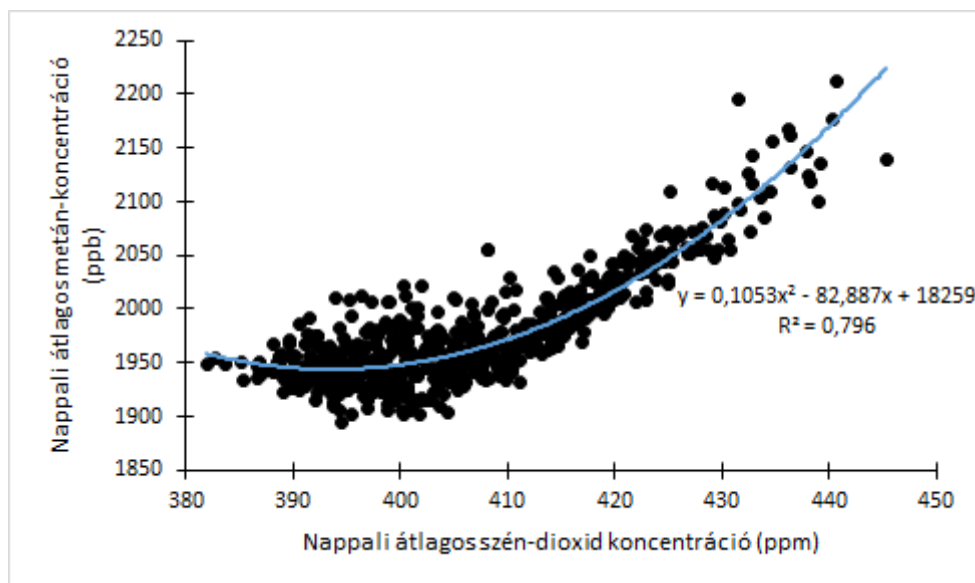
15. ábra: A nappali (12–16 h) metán-koncentráció havi átlagértékeinek menete a vizsgált időszakra

Télen magasabb, nyáron pedig alacsonyabb koncentrációkat láthatunk az ábrán. Ez azzal magyarázható, hogy tavasztól kezdődően egyre intenzívebb a légköri átkeveredés, a felszínről a légkörbe kerülő anyagmennyiség hígulása. Nyáron, a fotokémiai folyamatokban keletkező hidroxil-gyök magasabb koncentrációja miatt a metán fogyása is intenzívebb. Bár az adatsor még rövid ahhoz, hogy határozott megállapításokat tegyünk, úgy tűnik, a legmagasabb koncentrációk a novemberi-januári, míg a legalacsonyabbak a június-júliusi

időszakban alakulnak ki. A mért legnagyobb nappali havi átlag 2049 ppb (2017. január), a legalacsonyabb 1935 ppb (2017. június) volt.

A magyarországi metán-koncentráció hosszú távú trendjének vizsgálatához a szakdolgozat elkészítése során még nem állt rendelkezésünkre elég adat.

A műszer a metán-koncentráció mellett a szén-dioxid légköri koncentrációját is méri, ezért lehetőségünk van a két nyomgáz közötti esetleges kapcsolat vizsgálatára. A 16. ábrán láthatjuk, hogy milyen kapcsolatban állnak egymással a koncentrációk. Az egyes pontok a diagramon nappali átlagokat jelentenek.



16. ábra: A metán-koncentrációk (ppb) és szén-dioxid koncentrációk (ppm) nappali (12–16 h) átlagos értékeinek összehasonlítása

A legtöbb adat a bal alsó sarokban koncentrálódik és jellemzően a magasabb CO<sub>2</sub>-értékekhez magasabb CH<sub>4</sub>-értékek párosulnak. Az adatokra másodfokú polinomot illesztettem. A korrelációs együttható négyzet értéke magas, a gázok között statisztikai értelemben létezik kapcsolat. A fosszilis kibocsátás, mint közös forrás miatt van valamennyi együttmozgás a két gáz között. A légkördinamika is egyformán hat rájuk. Ha külön készítenénk el a téli és a nyári időszak adatainak diagramját, a 16. ábrán láthatótól valószínűleg eltérő regressziós görbe illeszkedne az adatokra, hiszen eltérő források dominálnak az egyes gázok esetén, és a források viselkedése is eltérő télen és nyáron.

## 4. Összefoglalás

Szakedolgozatomban bemutattam a metán általános jellemzőit, a különböző természetes és antropogén forrásokat, illetve azokat a fő nyelő folyamatokat, amelyek a légköri metánháztartást befolyásolják. A természetes források között egyértelműen a mocsaras és vízenyős területek kibocsátása dominál. Az antropogén források közül a mezőgazdasági tevékenység és a hulladékgazdálkodás metán-kibocsátása a legnagyobb. A nyelő-folyamatok terén különösen nagy szerepet kapnak a kémiai folyamatok, főként az igen reaktív hidroxilgyök képes jelentős mennyiségű metánt kivonni a légkörből. A metán légköri tartózkodási ideje körülbelül 9 év.

Az ipari forradalom óta folyamatosan növekvő légköri metán-koncentráció az 1990-es évek vége és a 2000-es évek közepe között szinte állandó értékeket vett fel. Miután 2007-től újbóli koncentrációnövekedés volt tapasztalható, a metán iránti tudományos érdeklődés folyamatosan nőtt. Számos elemzés során jutottak arra az eredményre, hogy a jelenlegi növekedésért valószínűleg főként a biogén források felelnek, de más magyarázatok is lehetségesnek látszanak. A metán-koncentráció meghatározásához műholdas és földi mérések is a rendelkezésünkre állnak. A mérőhálózat bővítése és a mérések számának növelése szükséges a metánnal kapcsolatos ismereteink bővítéséhez.

Magyarországon időben nagyfelbontású folyamatos metán-koncentráció mérés Hegyhátsálon zajlik 2016 óta. A magas tornyos (82 m) mérés során egy üregrezonátoros lecsengési spektroszkópia elvén működő műszer nyújt 5 másodperces felbontásban, nagy pontosságú adatokat a légköri metán-koncentrációról. Munkám során elvégeztem a nyers mérési adatok minőségellenőrzését és kalibrációját. Előállítottam azt az adatbázist, amelyre már tudományos elemzések építhetők.

Megállapítottam, hogy a metán-koncentráció napi menetében jelentős szezonális, téli-nyári különbség van. Télen gyengébb a légköri átkeveredés, ezért magasabb koncentrációkat mérhetünk és jelentéktelen (átlagosan ~15 ppb) a napon belüli ingadozás. Nyáron markáns napi koncentráció-menetet látunk reggeli maximummal és kora délutáni minimummal. A júliusi átlagos napi amplitúdó 44 ppb. A nappali (12–16 h) adatok havi átlagainak ábrázolása során ugyancsak markáns különbség mutatkozott tél és nyár között. Az eredmények alapján a nyári minimum és a téli maximum között 114 ppb eltérés alakult ki. A metán-koncentráció mérések mellett rendelkezünk még szén-dioxid mérésekkel is. A metán szén-dioxiddal történő összehasonlítása során viszonylag magas korreláció mutatkozott. Az eltérő források

és a források eltérő szezonális viselkedése miatt ez elsősorban a légkör dinamikai folyamatainak hatását tükrözi. A szén-dioxid adatok feldolgozására, illetve a metán - szén-dioxid kapcsolat részletesebb elemzésére a jövőben kerülhet sor.

## **Köszönetnyilvánítás**

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, dr. Haszpra Lászlónak hasznos tanácsait, segítségét és támogatását, amivel hozzájárult a dolgozat megírásához.

Valamint szeretném megköszönni tanszéki konzulensemnek, dr. habil. Mészáros Róbertnek munkám ellenőrzését.

## Irodalomjegyzék

- Andreae, M. O., Merlet, P., 2001: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 955–966.
- Bartholy, J., Mészáros, R., Geresdi, I., Matyasovszky, I., Pongrácz, R., Weidinger, T., 2013: Meteorológiai alapismeretek. ELTE Földrajz- és Földtudományi Inézet, 259 p.
- Bastviken, D., Cole, J., Pace, M., Tranvik, L., 2004: Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 18, 1–12.
- Bastviken, D., Tranvik, L. J., Downing, J. A., Crill, P. M., Enrich-Past, A., 2011: Freshwater Methane Emissions Offset the Continental Carbon Sink. *Science*, 331, pp:50.
- Bignell, D. E., Eggleton, P., Nunes, L., Thomas, K. L., 1997: Termites as mediators of carbon fluxes in tropical forest: budgets for carbon dioxide and methane emissions. In: *Forests and Insects* (szerk.: Watt, A. D., Stork, N. E., Hunter, M. D.). Chapman & Hall, London. 109–129.
- Bloom, A. A., Bowman, K. W., Lee, M., Turner, A. J., Schroeder, R., Worden, J. R., Weidner, R., McDonald, K.C., Jacob, D. J. 2017: A global wetland methane emissions and uncertainty dataset for atmospheric chemical transport models (WetCHARTs version 1.0). *Geoscientific Model Development*, 10, 2141–2156.
- Boucher, O., Friedlingstein, P., Collins, B., Shine, K. P., 2009: The indirect global warming potential and global temperature change potential due to methane oxidation. *Environmental Research Letters*, 4, 1–5.
- Buffett, B., Archer, D., 2004: Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 227, 185–199.
- Chapman, S. J., Thurlow, M., 1996: The influence of climate on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions from organic soils. *Agricultural and forest meteorology*, 79, 205–217.
- Cheng, Y.-P., Wang, L., Zhang, X.-L., 2011: Environmental impact of coal mine methane emissions and responding strategies in China. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 157–166.
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quéré, C., Myneni, R. B., Piao, S., Thornton, P., 2013: Carbon and Other Biogeochemical Cycles. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 473–510.
- Cicerone, R. J., Oremland, R. S., 1988: Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 2, 299–327.
- Conrad, R., 2002: Control of microbial methane production in wetland rice fields. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 64, 59–69.



- Crutzen, P. J., Aselmann, I., Seiler, W., 1986: Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna, and humans. *Tellus*, 38B, 271–284.
- Curry, C. L., 2007: Modeling the soil consumption of atmospheric methane at the global scale. *Global Biogeochemical Cycles*, 21, 1–15.
- Czepiel, P. M., Mosher, B., Harriss, R. C., Shorter, J. H., McManus, J. B., Kolb, C. E., Allwine, E., Lamb, B. K., 1996: Landfill methane emissions measured by enclosure and atmospheric tracer methods. *Journal of Geophysical Research*, 101, 16711–16719.
- Etiopie, G., 2009: Natural emissions of methane from geological seepage in Europe. *Atmospheric Environment*, 43, 1430–1443.
- Etiopie, G., Klusman, R. W., 2002: Geologic emissions of methane to the atmosphere. *Chemosphere*, 49, 777–789.
- Hankó, M., Földi, L., 2009: A klímaváltozás várható nemkívánatos hatásai és a kritikus szektorok. *Hadmérnök*, 4, 7–8.
- Haszpra, L., Barcza, Z., Szilágyi, I., 2010: Atmospheric trends and fluctuations – History and sites of atmospheric greenhouse gas monitoring in Hungary. In: *Atmospheric Greenhouse Gases: The Hungarian Perspective* (szerk.: L. Haszpra). Springer, Dordrecht – Heidelberg – London – New York. 9–27.
- Howarth, R. W., 2014: A bridge to nowhere: methane emissions and the greenhouse gas footprint of natural gas. *Energy Science & Engineering*, 2, 47–60.
- Howarth, R. W., Santoro, R., Ingraffea, A., 2011: Methane and the greenhouse-gas footprint of natural gas from shale formations. *Climatic Change*, 106, 679–690.
- Hugelius, G., Strauss, J., Zubrzycki, S., Harden, J. W., Schuur, E. A. G., Ping, C.-L., Schirmer, L., Grosse, G., Michaelson, G. J., Koven, C. D., O'Donnell, J. A., Elberling, B., Mishra, U., Camill, P., Yu, Z., Palmtag, J., Kuhry, P., 2014: Estimated stocks of circumpolar permafrost carbon with quantified uncertainty ranges and identified data gaps. *Biogeosciences*, 11, 6573–6593.
- Jackson, R. B., Down, A., Phillips, N. G., Ackley, R. C., Cook, C. W., Plata, D. L., Zhao, K., 2014: Natural gas pipeline leaks across Washington, DC. *Environmental Science & Technology*, 48, 2051–2058.
- Karacan, Ö. C., Ruiz, F. A., Cotè, M., Phipps, S., 2011: Coal mine methane: A review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction. *International Journal of Coal Geology*, 86, 121–156.
- Koppmann, R., von Czapiewski, K., Reid, J. S., 2005: A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5, 10455–10516.

- Lelieveld, J., Dentener, F. J., Peters, W., Krol, M. C., 2004: On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 2337–2344.
- Melton, J. R., Wania, R., Hodson, E. L., Poulter, B., Ringeval, B., Spahni, R., Bohn, T., Avis, C. A., Beerling, D. J., Chen, G., Eliseev, A. V., Denisov, S. N., Hopcroft, P. O., Lettenmaier, D. P., Riley, W. J., Singarayer, J. S., Subin, Z. M., Tian, H., Zürcher, S., Brovkin, V., van Bodegom, P. M., Kleinen, T., Yu, C. Z., Kaplan, J. O., 2013: Present state of global wetland extent and wetland methane modelling: conclusions from a model inter-comparison project (WETCHIMP). *Biogeosciences*, 10, 753–788.
- Migeotte, M. V., 1948: Methane in the Earth's Atmosphere. *Astrophysical Journal*, 107, 400–403.
- Nemes, L., 2015: Metánhidrát. A jövő ígérete vagy környezeti katasztrófa. *Kémiai Panoráma*, 2, 20–25.
- Nisbet, E. G., Dlugokencky, E. J., Manning, M. R., Lowry, D., Fisher, R. E., France, J. L., Michel, S. E., Miller, J. B., White, J. W. C., Vaughn, B., Bousquet, P., Pyle, J. A., Warwick, N. J., Cain, M., Brownlow, R., Zazzeri, G., Lanoisellé, M., Manning, A. C., Gloor, E., Worthy, D. E. J., Brunke, E. G., Labuschagne, C., Wolff, E. W., Ganesan, A. L., 2016: Rising atmospheric methane: 2007–2014 growth and isotopic shift. *Global Biogeochemical Cycles*, 30, 1356–1370.
- O'Connor, F. M., Boucher, O., Gedney, N., Jones, C. D., Folberth, G. A., Coppel, R., Friedlingstein, P., Collins, W. J., Chappellaz, J., Ridley, J., Johnson, C. E., 2010: Possible role of wetlands, permafrost, and methane hydrates in the methane cycle under future climate change: A review. *Reviews of Geophysics*, 48, 1–33.
- Prather, M. J., Holmes, C. D., 2017: Overexplaining or underexplaining methane's role in climate change. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114, 5324–5326.
- Reeburgh, W. S., 2007: Oceanic methane biogeochemistry. *Chemical Reviews*, 107, 486–513.
- Rigby, M., Montzka, S. A., Prinn, R. G., White, J. W. C., Young, D., O'Doherty, S., Lunt, M. F., Ganesan, A. L., Manning, A. J., Simmonds, P. G., Salameh, P. K., Harth, C. M., Mühle, J., Weiss, R. F., Fraser, P. J., Steele, L. P., Krummel, P. B., McCulloch, A., Park, S., 2017: Role of atmospheric oxidation in recent methane growth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114, 5373–5377.
- Sasakawa, M., Tsunogai, U., Kameyama, S., Nakagawa, F., Nojiri, Y., Tsuda, A., 2008: Carbon isotopic characterization for the origin of excess methane in subsurface seawater. *Journal of Geophysical Research*, 113, 1–7.
- Saunio, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregon, A., Ciais, P., Canadell, J. G., Dlugokencky, E. J., Etiope, G., Bastviken, D., Houweling, S., Janssens-Maenhout, G., Tubiello, F. N.,

- Castaldi, S., Jackson, R. B., Alexe, M., Arora, V. K., Beerling, D. J., Bergamaschi, P., Blake, D. R., Brailsford, G., Brovkin, V., Bruhwiler, L., Crevoisier, C., Crill, P., Covey, K., Curry, C., Frankenberg, C., Gedney, N., Höglund-Isaksson, L., Ishizawa, M., Ito, A., Joos, F., Kim, H. S., Kleinen, T., Krummel, P., Lamarque, J. F., Langenfelds, R., Locatelli, R., Machida, T., Maksyutov, S., McDonald, K. C., Marshall, J., Melton, J. R., Morino, I., Naik, V., O'Doherty, S., Parmentier, F. J. W., Patra, P. K., Peng, C., Peng, S., Peters, G. P., Pison, I., Prigent, C., Prinn, R., Ramonet, M., Riley, W. J., Saito, M., Santini, M., Schroeder, R., Simpson, I. J., Spahni, R., Steele, P., Takizawa, A., Thornton, B. F., Tian, H., Tohjima, Y., Viovy, N., Voulgarakis, A., van Weele, M., van der Werf, G. R., Weiss, R., Wiedinmyer, C., Wilton, D. J., Wiltshire, A., Worthy, D., Wunch, D., Xu, X., Yoshida, Y., Zhang, B., Zhang, Z., Zhu, Q. (2016). The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data*, 8, 697–751.
- Saunoy, M., Jackson, R. B., Bousquet, P., Poulter, B., Canadell, J. G., 2016: The growing role of methane in anthropogenic climate change. *Environmental Research Letters*, 11, 1–5.
- Schaefer, H., Mikaloff Fletcher, S. E., Veidt, C., Lassey, K. R., Brailsford, G. W., Bromley, T. M., Dlugokencky, E. J., Michel, S. E., Miller, J. B., Levin, I., Lowe, D. C., Martin, R. J., Vaughn, B. H., White, J. W. C., 2016: A 21st-century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by  $^{13}\text{CH}_4$ . *Science*, 352, 80–84.
- Schuur, E. A., Bockheim, J., Canadell, J. G., Euskirchen, E., Field, C. B., Goryachkin, S. V., Hagemann, S., Kuhry, P., Lafleur, P. M., Mazhitova, H. L. G., Nelson, F. E., Rinke, A., Romanovsky, V. E., Shiklomanov, N., Tarnocai, C., Venevsky, S., Vogel, J. G., Zimov, S. A., 2008: Vulnerability of permafrost carbon to climate change: Implications for the global carbon cycle. *BioScience*, 58, 701–714.
- Shakhova, N., Semiletov, I., Leifer, I., Salyuk, A., Rekant, P., Kosmach, D., 2010: Geochemical and geophysical evidence of methane release over the East Siberian Arctic Shelf. *Journal of Geophysical Research*, 115, 1–14.
- Steed Jr, J., Hashimoto, A. G., 1995: Methane emission from typical manure management systems. *Bioresource Technology*, 50, 123–130.
- Sugimoto, A., Inoue, T., Tayasu, I., Miller, L., Takeichi, S., Abe, T., 1998: Methane and hydrogen production in a termitesymbiont system. *Ecological Research*, 13, 241–257.
- Turner, A. J., Frankenberg, C., Wennberg, P. O., Jacob, D. J. 2017: Ambiguity in the causes for decadal trends in atmospheric methane and hydroxyl. *PNAS*, 114, 5367–5372.

Zavala-Araiza, D., Lyon, D. R., Alvarez, R. A., Davis, K. J., Harriss, R., Herndon, S. C., Karion, A., Kort, E. A., Lamb, B. K., Lan, X., Marchese, A. J., Pacala, S. W., Robinson, A. L., Shepson, P. B., Sweeney, C., Talbot, R., Townsend-Small, A., Yacovitch, T. I., Zimmerle, D. J., Hamburg, S. P., 2015: Reconciling divergent estimates of oil and gas methane emissions. *PNAS*, 112, 15597–15602.

## **Internetes források:**

[1 - worldofchemicals.com]

<http://www.worldofchemicals.com/171/chemistry-articles/alessandro-volta-discoverer-of-methane.html>

[2 - tudasbazis.sulinet.hu]

<http://tudasbazis.sulinet.hu/hu/termesztudomanyok/kemia/szerves-kemia/a-telitett-szenhidrogenek-szerkezete-izomeriaja/a-metan-tulajdonsagai-es-jelentosege>

[3 - daac-news.ornl.gov]

<https://daac-news.ornl.gov/content/methane-emissions-wetlands>

[4 - Livestock production]

<http://www.fao.org/docrep/005/y4252e/y4252e07.htm>

[5 - climate.gov]

<https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/after-2000-era-plateau-global-methane-levels-hitting-new-highs>

[6 - airs.jpl.nasa.gov]

<https://airs.jpl.nasa.gov/>

[7 - tes.jpl.nasa.gov]

<https://tes.jpl.nasa.gov/>

[8 - iasi.cnes.fr]

[https://iasi.cnes.fr/en/IASI/GP\\_satellite.htm](https://iasi.cnes.fr/en/IASI/GP_satellite.htm)

[9 - sciamachy.org]

<http://www.sciamachy.org/>

[10 - gosat.nies.go.jp]

<http://www.gosat.nies.go.jp/eng/gosat/page2.htm>

[11 - wmo.int]

[http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/ghgbull06\\_en.html](http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/ghgbull06_en.html)

[12 - gawsis.meteoswiss.ch]

<https://gawsis.meteoswiss.ch/GAWSIS//index.html#/search/station>

[13 - esrl.noaa.gov]

<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/ggrn.php?projects%5B%5D=1&active=on>

[14 - nimbus.elte.hu]

<http://nimbus.elte.hu/hhs/index.html>

[15 - Gázkromatográfia elektronikus jegyzet, 2006]

<http://www.sci.u-szeged.hu/inorg/agc.pdf>

[16 - picarro.com]

[https://www.picarro.com/technology/cavity\\_ring\\_down\\_spectroscopy](https://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy)

[17 - GAW Report no. 229]

[https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/FINAL\\_GAW\\_REPORT\\_229.pdf](https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/FINAL_GAW_REPORT_229.pdf)