

Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Földrajz- és Földtudományi Intézet  
Meteorológiai Tanszék

# Városi légszennyező gázok koncentrációjának vizsgálata box-modell segítségével

DIPLOMAMUNKA



Készítette:

**Szabó Klaudia**

Meteorológus mesterszak,

Előrejelző szakirány

Témavezető:

**dr. Leelőssy Ádám**

ELTE TTK, Meteorológiai Tanszék

Budapest, 2019



# Tartalomjegyzék

<b>1</b>	<b>Bevezetés</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>A városi környezetben lezajló levegőkémiai folyamatok</b>	<b>5</b>
2.1	A legfontosabb városi szennyezőanyagok	5
2.1.1	Szénvegyületek	5
2.1.2	Nitrogénvegyületek	7
2.1.3	Kénvegyületek	8
2.2	A troposzférikus ózonképződés folyamata, prekursor vegyületek, gyökök	9
2.3	Az ózonkoncentráció jellemző tér- és időbeli eloszlása	11
2.4	NO <sub>x</sub> és VOC korlátos tartomány	14
<b>3</b>	<b>Légszennyezettségi modellek típusai</b>	<b>17</b>
3.1	Gauss-modellek	17
3.2	Lagrange-modellek	17
3.3	Euler-modellek	18
3.4	Box-modell	18
<b>4</b>	<b>Módszer</b>	<b>20</b>
4.1	Az alkalmazott modell bemutatása	20
4.2	A vizsgált folyamatok, szennyező anyagok	23
4.3	Kezdeti feltételek, paraméterek beállításai	27
<b>5</b>	<b>Eredmények</b>	<b>29</b>
5.1	A szennyezőanyagok koncentrációjának napi menete	29
5.1.1	Felhőmentes esetben futtatott szimuláció	29
5.1.2	Felhőzet jelenlétében futtatott szimuláció	33
5.2	A relatív nedvesség változásának hatása a szennyezőanyagok koncentrációjára	38
5.3	NO <sub>x</sub> és VOC korlátos tartomány	40
	<b>Összefoglalás</b>	<b>42</b>
	<b>Köszönetnyilvánítás</b>	<b>44</b>
	<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>45</b>

# 1 Bevezetés

A levegőszennyezés aktuális, világméretű probléma, amely a környezetre és az emberi egészségre egyaránt káros. Magyarországon az utóbbi évtizedekben a különféle légszennyező anyag kibocsátásra vonatkozó egyezményeknek köszönhetően csökkent a szennyezőanyagok kibocsátása, azonban még mindig magas a koncentrációjuk. A légszennyezők koncentrációja a városok területén és környékén magasabb az antropogén kibocsátás következtében. A legfontosabb forrásai a közlekedés, az ipar általi kibocsátás, az energiatermelés, a háztartások fűtése és egyéb háztartási tüzelés. A kibocsátott szennyezőanyagokra fizikai és kémiai folyamatok hatnak. Ezen folyamatok, mint például az egyes vegyületek között lejátszódó kémiai reakciók, légkörből való kikerülésük (ülepedésük) vagy akár nagy távolságra történő szállítódásuk pontos leírása nélkülözhetetlen a légszennyezetségi és az éghajlat modellezése során.

A városi levegőminőségen javító intézkedések bevezetéséhez szükséges a légkörben lejátszó kémiai folyamatok mélyebb megértése, így különféle modellek használata elengedhetetlen a döntéshozatal során. Például az ózon esetén, amely egy másodlagos szennyezőanyag, így közvetlen kibocsátása nincs, és összetett módon függ a prekursor vegyületeinek kibocsátásától.

Dolgozatom célja egy olyan kémiai modell megvalósítása, amelyben a vegyületek időbeli változását csak a fotokémiai reakciók irányítják. Erre a célra egy box-modellt választottam, amelyben a városi környezetben lejátszó alapvető kémiai folyamatok szerepelnek.

A dolgozatomat egy irodalmi áttekintéssel kezdem a városban lejátszó levegőkémiai folyamatokról. Kitérek a legfontosabb városi szennyezőanyagok bemutatására, fontosabb antropogén forrásaikra, tartózkodási idejükre, majd ismertetem a troposzférikus ózonképződés folyamatát és az alapvető légszennyezetségi modell típusokat. Dolgozatom második felében az általam választott kémiai modell felépítését, a vizsgált kémiai folyamatok elemzését mutatom be. Végül a modell tesztelése során kapott eredmények beszámolójával zárom a dolgozatomat.

## **2 A városi környezetben lezajló levegőkémiai folyamatok**

### **2.1 A legfontosabb városi szennyezőanyagok**

A levegőszennyezés világméretű probléma, amely komoly hatással van a környezetre és az emberi egészségre. Szennyezőanyagok, veszélyes, mérgező anyagok kerülnek a légkörbe természetes forrásokból (pl. vulkánkitörés, bozóttűz) vagy akár ipari balesetektől. A kibocsátott vegyületek tartózkodási idejüktől függően akár nagy távolságokat is meg tudnak tenni a kibocsátási helyüktől, ezáltal nem csak lokálisan lép fel környezetszennyezés.

A légkör összetétele közvetlenül befolyásolja az éghajlatot a sugárzási egyenlegben történő változással, illetve közvetett módon a felhő- és csapadékképződésben játszott szerepével. Elsődleges légszennyező anyagoknak nevezzük azokat, amelyek közvetlen módon kerülnek a levegőbe. Ebbe a csoportba tartoznak például a szén-monoxid, a nitrogén-monoxid, a kén-dioxid és egyes aeroszolok. A másodlagos szennyezőanyagok nem közvetlenül kerülnek a légkörbe, hanem kémiai reakciók során jönnek létre, ilyen például a troposzférikus ózon és a peroxiacetil-nitrát.

#### **2.1.1 Szénvegyületek**

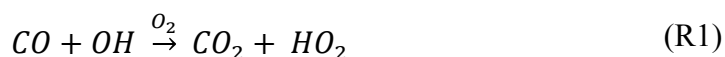
A szén az élővilág számára nélkülözhetetlen. A szénvegyületek közül a légkörben legnagyobb mennyiségben a CO<sub>2</sub> található meg. A légkör sugárzási tulajdonságait az üvegházhatású gázok jelentősen befolyásolják, főként a CO<sub>2</sub> és a CH<sub>4</sub>, amelyek légköri koncentrációja az ipari forradalom óta rendkívül megnőtt, elsősorban az antropogén kibocsátás következtében.

A szén-dioxid hosszú tartózkodási idejű üvegházhatású gáz, amelynek legfontosabb antropogén forrása a szén vagy széntartalmú anyagok égetése. Az ipari forradalom óta a CO<sub>2</sub> légköri koncentrációja folyamatosan növekszik az emberi tevékenységek következtében, 2013-ban már 400 ppm felett volt (*Quéré et al.*, 2015). A gyors növekedést okozó fő antropogén hatások a fosszilis tüzelőanyagok égetése, cementgyártás (*Andres et*

al., 2012) és a területhasználat változása, főként az erdőirtás (Ramankutty et al., 2006). A legfontosabb kibocsátó szektorok az erőművek, az ipar és a közlekedés.

A metán a szén-dioxid után a második legfontosabb antropogén üvegházhatású gáz, amely fontos szerepet tölt be a Föld éghajlatának szabályozásában. A troposzférikus ózonképződés egyik prekursora, ezáltal közvetett módon az emberi egészségre is káros hatással van (John et al., 2012). A metán légköri koncentrációja folyamatosan nő, az ipari forradalom óta évente kb. 0,5–0,8%-kal (Chen et al., 2008). Átlagos tartózkodási ideje 7,9 év (Lelieveld et al., 1998), ezt az időt nagymértékben befolyásolja a hidroxilgyökkel történő oxidáció, ami a metán fő nyelője (John et al., 2012). Koncentrációja a két féltekén eltérő, az északi féltekén átlagosan 5%-kal magasabb, mint a déli féltekén. A troposzférában a koncentráció a magassággal elhanyagolható mértékben változik, viszont a sztratoszférában a magassággal gyorsan csökken (IPCC, 2001). A metánkibocsátás kb. 60%-a emberi tevékenységhez köthető. Az energiaszektor, a mezőgazdaság és a hulladékgazdálkodás általi kibocsátás a legjelentősebb. Antropogén források például az energiatermelés (földgáz, szénbányászat), a hulladék kezelése, az állattenyésztés (kérődzők), a rizstermelés és a biomassza égetés (Lelieveld et al., 1998). A troposzférában a metán meghatározó nyelő folyamata az oxidáció. Az oxidációt a troposzférikus ózomból származó hidroxilgyökök végzik. Ha a reakcióban nitrogén-oxid is részt vesz, akkor a folyamat során hidroxilgyök képződik, amely egy újabb metán molekulával tud reakcióba lépni (Gelencsér et al., 2012). Ezen kívül a metán bontásában kisebb mértékben részt vevő folyamatok a sztratoszférikus oxidáció, illetve a klórral való reakció a troposzférában (Holmes et al., 2013).

A szén-monoxid az égés során keletkező melléktermék, amely a széntartalmú vegyületek tökéletlen égése miatt képződik. Rövid, 30–90 nap közötti tartózkodási idejű (IPCC, 2001). A levegőbe számos forrásból kerülhet, nagy százalékban a közlekedés és a lakossági fűtés, továbbá ipari tevékenység és biomassza égetés következtében (Bergamaschi et al., 2000). Mivel nagyrészt antropogén forrásokból származik, ezért az északi féltekén körülbelül kétszer több szén-monoxid található a légkörben, mint a déli féltekén (Novelli et al., 1998). A szén-monoxid fontos szerepet játszik a légkörben lezajló kémiai reakciókban, mivel a hidroxilgyök legszámottevőbb nyelője. A növekvő szén-monoxid mennyiség a troposzférában csökkenti az OH mennyiségét, mivel a



reakció játszódik le  $O_2$  jelenlétében. Ez a folyamat egyben a legfontosabb CO nyelő is (Isaksen és Hov, 1987). Emiatt közvetetten a szén-monoxid a globális felmelegedésekhez is hozzájárul, mivel OH nyelőként befolyásolni tudja a légkör metán koncentrációját (Lin *et al.*, 2007).

Az illékony szerves vegyületekhez tartoznak a nem metánt tartalmazó szénhidrogének, alkoholok, aldehidek, szerves savak stb. Rövid légköri tartózkodási idő jellemző ezekre a vegyületekre (pár nap, illetve hónap), de vannak hosszabb élettartamúak is, mint például az etán és az aceton. Az illékony szerves vegyületek fontos szerepet játszanak az ózon és a másodlagos szerves aeroszolok (SOA) képződésben (Borbon *et al.*, 2013). A városokban az illékony szerves vegyületeknek nem csak antropogén forrása van, hanem biogén is (BVOC). Legnagyobb mennyiségben izoprén kerül a levegőbe a fotoszintézis során (Rantala *et al.*, 2016). Az izoprén igen reaktív vegyület, ennek következtében igen rövid tartózkodási idővel rendelkezik. Városi környezetben a BVOC-ok a nitrogén-oxidokkal fotokémiai reakcióba lépnek, amely során ózon, peroxiacetil-nitrát (PAN), hidrogén-peroxid és másodlagos szerves aeroszol keletkezhet (Calfapietra *et al.*, 2013). Szerves aeroszol képződik például az izoprén hidrogén-peroxiddal történő fotooxidációja során, ez főként az alacsony  $NO_x$  kibocsátású területekre jellemző (Srivastva *et al.*, 2017). A VOC antropogén forrása a közlekedés, az ipari szektor, illetve az üzemanyag-előállítás és -égetés (Rantala *et al.*, 2016).

### 2.1.2 Nitrogénvegyületek

A nitrogén a légkör egyik fő alkotóeleme, amely kémiaiilag inaktív. Az inaktív nitrogén különféle természetes vagy antropogén folyamatok hatására aktiválódik, miután ez megtörtént, a reaktív nitrogénvegyületek könnyen átalakulnak egymásba, ezáltal különféle káros hatást gyakorolnak a környezetre. A nitrogénzennyezés korunk egyik legnagyobb környezeti kihívása. A nitrogénvegyületek számos forrásból kerülnek a légkörbe, viszont a legfontosabb forrás a mezőgazdaság, a nitrogéntartalmú műtrágya nem hatékony felhasználása miatt (Kanter, 2018).

A dinitrogén-oxid az éves globális üvegházhatású gázok kibocsátásának 6%-áért felelős (Kanter, 2018). Az északi féltekén koncentrációja nagyobb, mint a déli félgömbön, ugyanis a dinitrogén-oxid források nagyobb része az északi féltekén található. A troposzférában a koncentráció értéke gyakorlatilag nem változik a magassággal, a sztratoszférában viszont csökkenni kezd (IPCC, 2001). Ez a csökkenés egybevághat azzal, hogy az  $N_2O$  a sztratoszférikus ózon bontásában részt vevő  $NO_x$  elsődleges forrása (Ravishankara et al., 2009). A dinitrogén-oxid átlagosan 120 évig tartózkodik a légkörben (IPCC, 2001), mivel a troposzférában csaknem inert (Crutzen et al., 1985). Ennek következtében a sztratoszférába jut, ahol fő nyelő folyamata a fotodisszociáció és gerjesztett oxigénatomokkal való reakció (Wang et al., 2014). A fotodisszociáció során nitrogén-monoxid keletkezik, amely részt vesz a sztratoszférikus ózon bontásában (Lagzi et al., 2013). A dinitrogén-oxid főként természetes eredetű, de emberi tevékenység révén is nagy mennyiségben jut a levegőbe. Az antropogén források több mint 80%-áért a mezőgazdaság a felelős (mezőgazdasági talajok, állattenyésztés, biomassza égetés), illetve még az ipar, az energiaszektor, a közlekedés és a szennyvízkezelés is hozzájárul a dinitrogén-oxid kibocsátáshoz (Davidson és Kanter, 2014). A bioüzemanyagok növekvő használata miatt a jövőben akár a legjelentősebb üvegházhatású gáz is lehet. A nitrogénfogyasztásban fellépő növekedés ellensúlyozhatja a fosszilis üzemanyagok helyettesítéséből származó előnyöket, itt a legnagyobb bizonytalanságot a termőföldek műtrágyaszükséglete okozza (Crutzen et al., 2008).

A nitrogén-oxidok troposzférikus ózon prekursorok, emiatt meghatározó szerepet töltenek be a troposzférában. Továbbá a másodlagos szerves aeroszolok képződésében is részt vesznek (Zhao et al., 2013). Az  $NO_x$  jelölés azt mutatja, hogy az  $NO$  és az  $NO_2$  között nagyon gyors az oda-vissza alakulás.  $NO_x$  elsődlegesen a fosszilis tüzelőanyagok égetéséből kerül a légkörbe, a kibocsátás nagy része a közlekedési szektorból származik. Jelentős szerepet játszik a biomasszaégetés is (Fowler et al., 2013).

### 2.1.3 Kénvegyületek

A szennyezett városi levegőben megtalálható kénvegyületek általában kén-dioxid és szulfát formájában vannak jelen. A kénvegyületek fontos alkotórészei a légkörnek, mivel

az aeroszol részecskék fő alkotóeleme a szulfát. A szulfát főként óceáni eredetű, de antropogén kibocsátása is jelentős. A kén-dioxidnak számottevő része antropogén forrásból származik.

A kén-dioxid rövid tartózkodási idejű gáz, mivel a légkörben levő vízzel reakcióba lépve kénsavat alkot, amely savas eső formájában távozik (*Lagzi et al., 2013*). Emellett a kén-dioxid szulfát aeroszolókat is képez, amelyek jelentős hatást gyakorolnak az éghajlatra, a Föld energiamérlegére. Egyrészt a szulfát aeroszolókat a beérkező rövidhullámú sugárzást visszaverik, másrésztől kondenzációs magként is viselkednek, amely az éghajlat szempontjából nettó hűtést jelent (*Smith et al., 2011*). A globális kén-dioxid kibocsátás több mint 70%-a antropogén forrásból származik. Legnagyobb százalékban a szén- és az olajégetés a felelős (*Lu et al., 2010*), de ipari folyamatok és biomasszaégetés során is jelentős mennyiségben a levegőbe kerül (*Smith et al., 2001*).

## **2.2 A troposzférikus ózonképződés folyamata, prekursor vegyületek, gyökök**

A troposzférában az ózon üvegházhatású gáz, illetve másodlagos szennyező anyag, amely környezet- és egészségkárosító hatású, főként a légzőrendszerre ártalmas. A troposzférikus ózonképződés legfontosabb prekursorai a nitrogén-oxidok, a szén-monoxid, a metán és az illékony szerves vegyületek. A prekursoroknak léteznek tároló vegyületei is, amelyek ezekből a prekursor anyagokból képződnek. A tároló vegyületek általában nagyobb tartózkodási idejűek, ezért a forrásterülettől nagy távolságok megtételére képesek. Ilyen tároló vegyület például a salétromsav ( $\text{HNO}_3$ ) és a peroxiacetil-nitrát (PAN), amelyek elbomlásakor a prekursor anyagok visszajutnak a légkörbe, így olyan területeken is előfordulhat ózonképződés, ahol nincsen közvetlen szennyezőanyag kibocsátás.

Az ózon az  $\text{NO}_2$  fotolízise során keletkezik, ahol az oxigénatom gyorsan egyesül az oxigénmolekulával.



Az M egy harmadik molekulát jelöl, amely a folyamat során felszabaduló energia elnyelését végzi. A harmadik molekula általában N<sub>2</sub> és O<sub>2</sub>. A (R2)-es reakcióban a foton energiája kisebb, mint 320 nm (*Lagzi et al., 2013*).

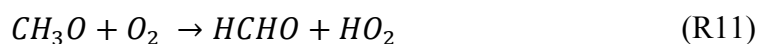
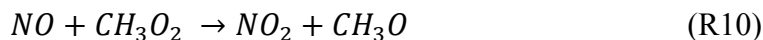
Ezt a folyamatot ellensúlyozza az NO<sub>2</sub> fotodisszociációja során keletkezett NO ózonnal való reakciója, amely során NO<sub>2</sub> képződik:



Az ózon nitrogén-oxiddal való reakciója során bomlik, például az esti órákban vagy nagyobb NO<sub>x</sub> források közelében. Éjszaka a felszíni ózonkoncentráció alacsony, kevesebb mint 30 ppb. Napközben ózonbontás a nagyobb NO kibocsátó források közelében megy végbe. Ilyen például az erőművek környéke, ahol nagy mennyiségben bocsátanak ki nitrogén-oxidokat, viszont a VOC és CO kibocsátásuk alacsony. A magas NO<sub>x</sub> koncentráció gátolja az ózonképződést az erőmű környékén, mivel a peroxigyökök hiánya korlátozza az ózonkeletkezés mértékét, mert nem megy végbe az NO – NO<sub>2</sub> átalakulás. Az NO gyorsan reagál az ózonnal, így tudja csökkenteni az ózonkoncentrációt (*Sillman, 1999*). A (R2) – (R4) reakciók során az ózonkeletkezés és -bomlás egyensúlyban van, tehát nincs nettó ózontermelés. A troposzférában a prekursor anyagok jelenléte eredményezi az ózontermelést. A CO és a CH<sub>4</sub> oxidációja során HO<sub>2</sub> gyök képződik, amely NO-val reakcióba lépve NO<sub>2</sub>-t képez. A folyamat során az OH gyök visszatermelődik, így újabb ózonképzésben tud részt venni. A troposzférában az OH fontos katalizátor (*Lagzi et al., 2013*).



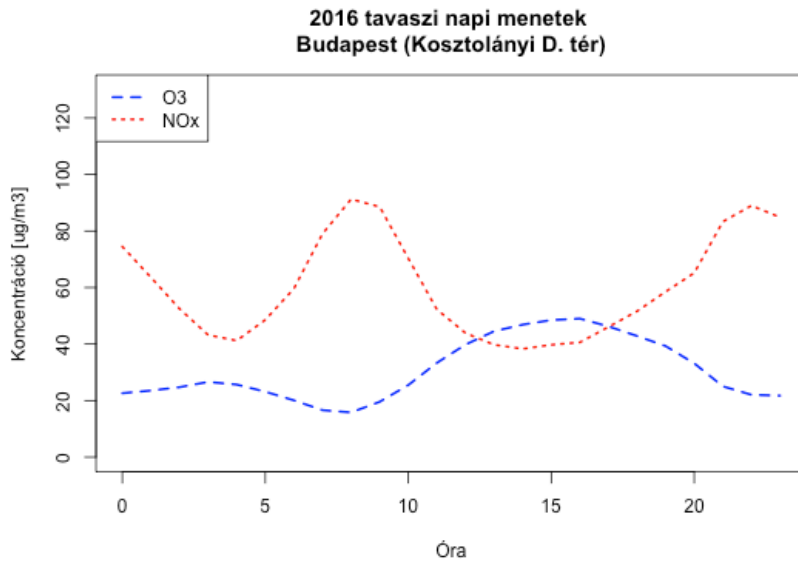
Az (R7)-es reakció után az NO<sub>2</sub> fotolízisével ózon képződik ( (R2) – (R3) reakció). A metán oxidációja során formaldehid és szintén ózon keletkezik:



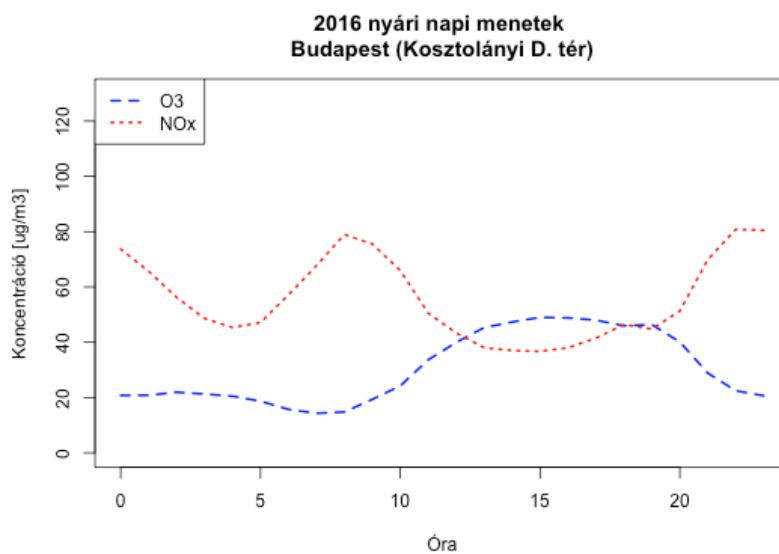
Ahol HCHO a formaldehidet jelöli. A formaldehid oxidációjával vagy fotolízisével CO és HO<sub>2</sub> keletkezik, amelyek részt tudnak venni ózontermelésében.

### 2.3 Az ózonkoncentráció jellemző tér- és időbeli eloszlása

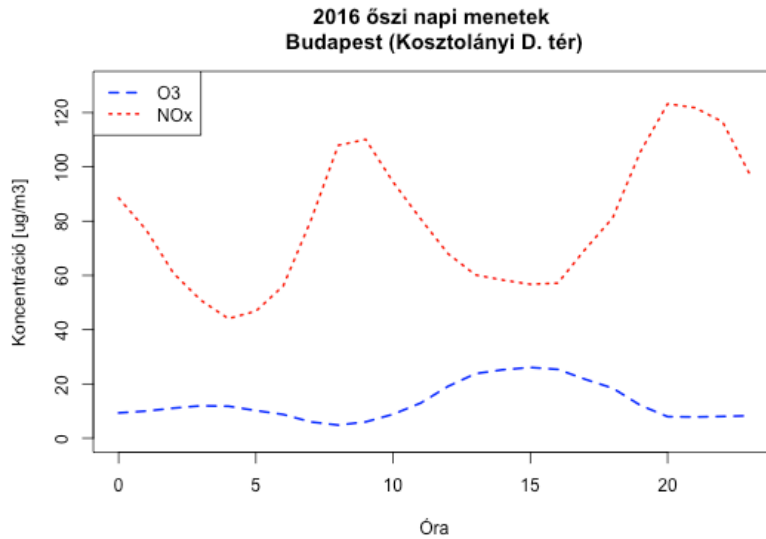
A városi levegőbe a közlekedés során sok NO<sub>x</sub>, CO és VOC kerül. A kora reggeli csúcsforgalom idején az NO koncentráció növekszik, amelynek következtében az ózon mennyisége csökkenni kezd. Mivel az ózonképződéshez napsugárzásra van szükség, ezért a reggeli órákban még gyenge az ózontermelés. Az ózonkoncentráció napi menete némileg eltolódva, de követi a besugárzás napi menetét. Az ózonkoncentráció reggel minimális, a maximum kora délután jelenik meg, majd a besugárzás csökkenésével csökkenni fog az ózonképződés mértéke is. A délutáni csúcsforgalom által kibocsátott NO hatására az ózonkoncentráció csökkenni kezd, míg este be nem áll egy egyensúlyi koncentrációra (1., 2., 3., 4. ábra). A városokban az alacsony ózonkoncentráció a jellemző, mivel a közlekedés általi folyamatos NO bevitel korlátozza az ózonkoncentráció emelkedését. A külterületek ózonterhelése nagyobb, mivel a városból a szél által szállított prekursorok a lebontáshoz szükséges vegyületek hiánya miatt nagy mennyiségű ózont termelnek. Ha a külterületekről ez a légtömeg visszasodródik a városba, akkor a városban az ózonkoncentráció megnő.



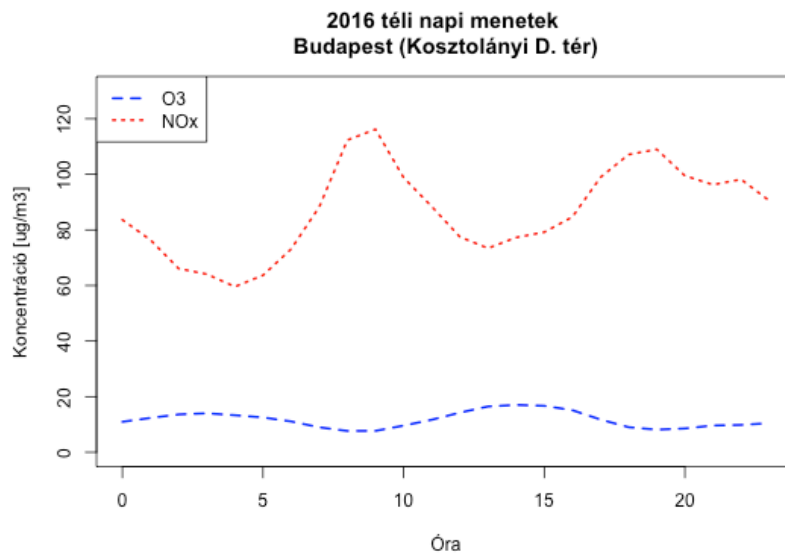
1. ábra: Ózon és nitrogén-oxidok koncentrációjának átlagos napi menete 2016 tavaszán Budapest belvárosában. Az ábra az Országos Légszennyezettségi Mérés Hálózat adatainak felhasználásával készült [1 – levegominoseg.hu].



2. ábra: Ózon és nitrogén-oxidok koncentrációjának átlagos napi menete 2016 nyarán [1 – levegominoseg.hu].

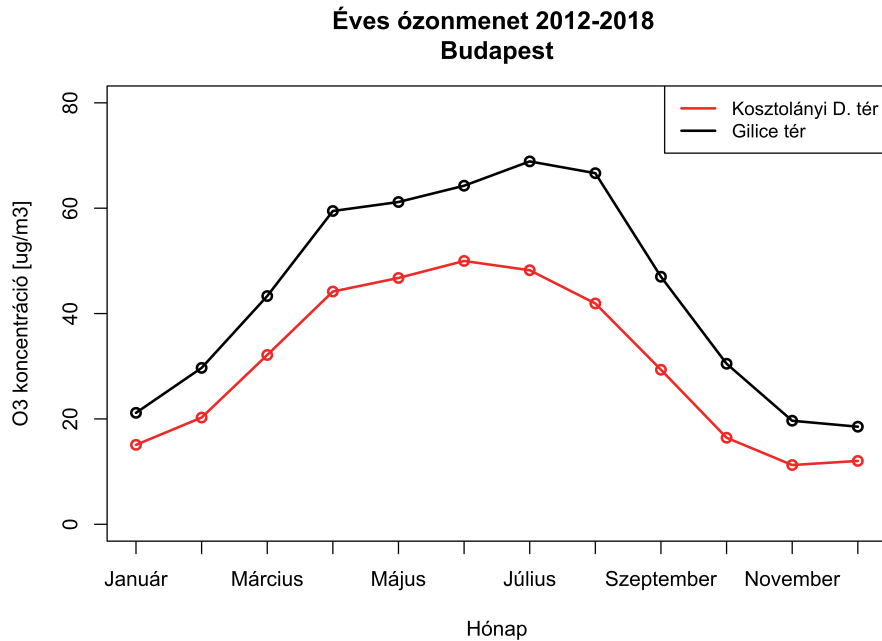


3. ábra: Ózon és nitrogén-oxidok koncentrációjának átlagos napi menete 2016 őszén [1 – levegominoseg.hu].



4. ábra: Ózon és nitrogén-oxidok koncentrációjának átlagos napi menete 2016 telén [1 – levegominoseg.hu].

Az ózon keletkezésénél megfigyelhető éves menet is. A melegebb hónapokban, tavasszal és nyáron nagyobb mértékű az ózonképződés, amely az intenzívebb fotokémiai reakciókkal hozható összefüggésbe (5. ábra).

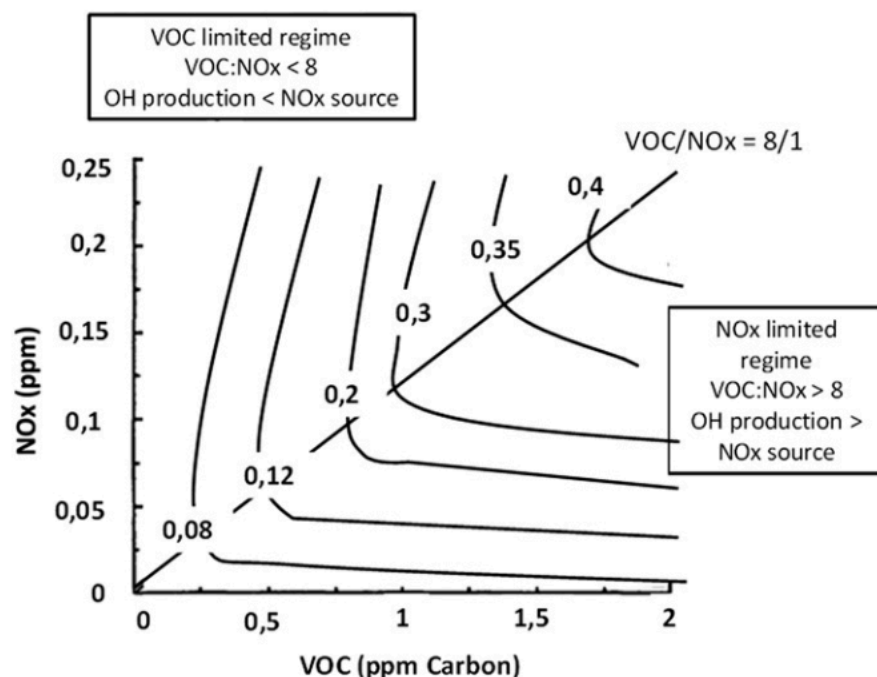


5. ábra: Az ózon koncentrációjának éves alakulása Budapesten. A vizsgált időszak 2012–2018. Az ábra az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat adatainak felhasználásával készült [1 – levegominoseg.hu].

Az ózonkoncentrációt a beérkező napsugárzáson kívül számos tényező befolyásolja. A meteorológiai körülmények, helyi éghajlati viszonyok mellett a domborzati adottságok és a helyi cirkulációs viszonyok is szerepet játszanak a koncentráció alakulásában. Az erős besugárzás és az anticiklonális időjárás elősegíti az ózonkoncentráció emelkedését. Emellett a szélesebbesség nagysága is meghatározó szerepet tölt be, mivel nagy szélesebbesgnél a szennyezőanyag elszállítódik, ezáltal lecsökken az ózonkoncentráció.

## 2.4 NO<sub>x</sub> és VOC korlátos tartomány

A troposzférikus ózon másodlagos szennyezőanyag, azaz nem közvetlen kibocsátás során kerül a levegőbe. A légköri ózonkoncentráció csökkenésére a prekursor anyagok kibocsátásának csökkentése jelent megoldást. A különféle szabályozások bevezetéséhez segítséget nyújt az ózon izoplet diagram (6. ábra, *Melkonyan és Kuttler, 2012*).



6. ábra: Ózon izoplet. A diagramon az ózonnépződés mértéke látható az NO<sub>x</sub> és VOC kezdeti koncentrációinak függvényében (Melkonyan és Kuttler, 2012).

Az ózonnépződés az NO<sub>x</sub> és VOC kibocsátás függvényében egy nemlineáris folyamat. Az átlósan behúzott vonal, amely két tartományra osztja a diagramot, az ideális VOC/NO<sub>x</sub> arány. A nagy hányados érték az NO<sub>x</sub>-korlátos tartománynak felel meg, míg a kis érték a VOC-korlátos tartománynak (Sillman, 1999). Az NO<sub>x</sub> korlátos tartományban (jellemzően városkörnyéki és vidéki területek) az NO<sub>x</sub> koncentráció csökkentése az ózon koncentrációjának csökkenését vonja maga után. Ebben a tartományban a rendelkezésre álló peroxigyökök (RO<sub>2</sub> és HO<sub>2</sub>) oxidálják a nitrogén-oxidot nitrogén-dioxidá. Mivel kevés NO található itt, ezért kevesebb NO<sub>2</sub> keletkezik, ezáltal csökken az ózonnépződés is. A VOC korlátos tartományban (leginkább erősen szennyezett levegőjű városok) a VOC koncentrációjának csökkentése az ózon koncentráció csökkenését eredményezi. Viszont, ha állandó VOC koncentráció mellett csökken az NO<sub>x</sub> koncentráció, akkor eleinte csökkenő NO<sub>x</sub> mellett növekedni fog az ózon koncentráció, addig míg el nem éri a VOC/NO<sub>x</sub> arányt, ahonnan már csökkenni fog (National Research Council, 1991). A VOC korlátos tartományban a több NO csak akkor tudna több ózont képezni, ha rendelkezésre

állna elegendő mennyiségű peroxigyök. A több NO több ózont tud lebontani a (R4)-es reakció során, így csökken az ózon koncentráció.

Az ózonkeletkezés az NO<sub>x</sub> és a VOC függvényében nemlineáris folyamat, ezért a légszennyezőanyagok kibocsátásának szabályozásánál figyelembe kell venni, hogy az adott terület NO<sub>x</sub> vagy VOC korlátos tartományba esik. Kínában 2013-ban különféle intézkedéseket vezettek be, hogy csökkentsék az SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub> és PM<sub>2.5</sub> kibocsátást, amely súlyos ózonszennyezést eredményezett. Megfigyelések és szimulációk kimutatták, hogy Kína bizonyos régiói VOC korlátos tartományba esnek. Ezeken a területeken az NO<sub>x</sub> kibocsátás csökkenése vagy a VOC kibocsátás növekedése növekvő ózonképződést idézhet elő. Ezenkívül a PM<sub>2.5</sub> kibocsátás csökkentése is szerepet játszott az ózonkoncentráció növekedésében, mivel a peroxigyök és az aeroszol reakciója csökkenteni tudta az ózonképződést. Kínában a jelenlegi szabályozások nem bizonyultak hatékonyak az ózonszennyezés csökkentésében. A 2016 és 2017 közötti időszak során a levegőminőség romlott az azt megelőző időszakhoz képest (Lu *et al.*, 2018).

### 3 Légszennyezettségi modellek típusai

A levegőkémiai modellek alkalmazása során összetett kémiai és fizikai kölcsönhatások, a légkörben lezajló kémiai folyamatok szimulálására van lehetőség. A kutatási területen kívül a diszperziós modelleket arra használják, hogy megbecsüljék vele a légszennyezőanyagok vagy mérgező anyagok légköri koncentrációját, amelyek például a közlekedés, az ipari üzemek vagy egy baleset során kerülnek a levegőbe. A legtöbb meteorológiai szolgálat rendelkezik légszennyezettségi előrejelzéssel.

A légköri szennyezőanyagok eloszlásának és terjedésének előrejelzésére különféle modellek érhetők el.

#### 3.1 Gauss-modellek

A gaussi modellek abból a feltételezésből indulnak ki, hogy a szennyezőanyag szállítása során a koncentráció eloszlása normális eloszlást követ. Ha a forrás közelében vizsgálódunk, mint például ipari létesítmények környezeti hatásainak vagy baleset során légkörbe jutó szennyezőanyagok terjedésének modellezésekor, mint például a bhopali ipari katasztrófa modellezése esetén (*Singh és Ghosh, 1987*), akkor a légköri szennyezőanyag eloszlása jól modellezhető a gaussi modellekkel (*Shorshani et al., 2015*). Nagy előnyük a gyors futási idő és a kevés bemenő adat. A modell pontbeli meteorológiai adatokkal dolgozik, így a megfigyelő állomások mérései felhasználhatóak. Hátránya, hogy a forrástól kis távolságra alkalmazható a modell, legfeljebb néhányszor 10 km-ig (*Leelőssy et al., 2018*).

#### 3.2 Lagrange-modellek

A Lagrange-típusú modellek nagy mennyiségű részecske (lehet infinitezimálisan kicsi légréz is) pályáját követik a légkörben a forrás helyétől, hogy előrejelzést adjanak a szennyezőanyagok szállítására, diszperziójára (*Chai et al., 2015*). A koncentráció becslését sok részecske végső eloszlása adja (*Lagzi et al., 2013*). Ha kicsi a részecskeszám, akkor a modell nem biztos, hogy stabil megoldást ad a koncentrációra (*Zhang és Chen, 2007*). A nagyobb részecskeszám finomabb felbontást tesz lehetővé, viszont ezzel a számítási idő jelentősen megnő (*Leelőssy et al., 2018*). Hosszú távú szimulációk készítésénél a nagyobb

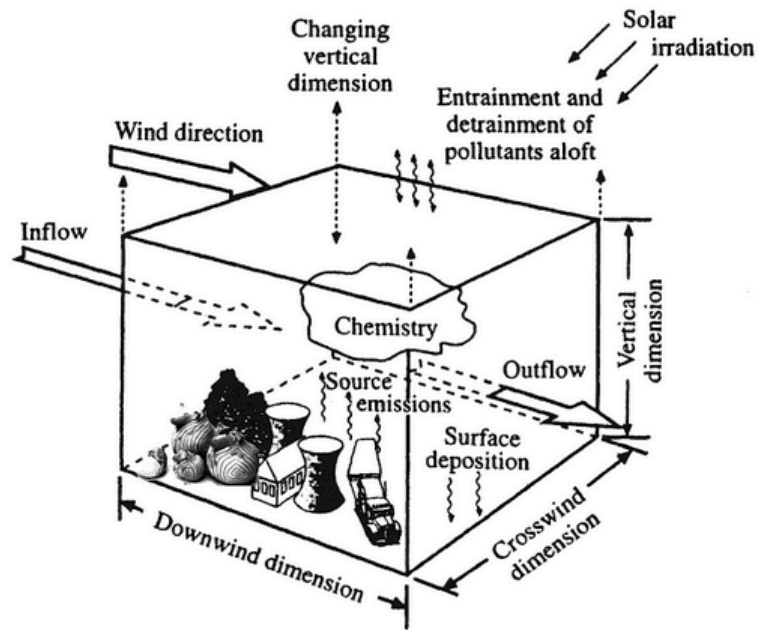
részecskeszám miatt az euléri modellek előnyösebbek. A Lagrange-i modellek a forrás közelében nagyon hatékonyak, ahol a számítások nagy felbontást igényelnek a nagy gradiensek kezelésére (*Lagzi et al., 2013*).

### **3.3 Euler-modellek**

Az euléri szemléletű modellek egy rácshálóval lefedett terület pontjaiban oldják meg a folyamatokat leíró egyenleteket. A légköri transzportegyenletet numerikusan oldják meg. Az euléri modellek 3D-s megoldása időigényes. A számítási idő csökkentésére egy megoldás az adaptív rács használata (*Leelőssy et al., 2018*). Általában finomabb rácsfelbontást alkalmaznak a forrás közelében. A finomabb felbontású rács az időben követi a levegő áramlását (*Lagzi et al., 2004*). Az adaptív rács használatának célja, hogy a véges felbontásból származó numerikus hibát csökkentsük úgy, hogy finomítjuk a rácsfelbontást azokon a területeken, ahol a modell a legérzékenyebb a rácsfelbontásra (*Leelőssy et al., 2018*). Léteznek egymásba illesztett modellek is, amelyek a forrás közelében a Lagrange-i megközelítést használják, de nagyobb távolságokra a változókat rácsra interpolálják, ahol már az euléri megközelítést alkalmazzák (*Lagzi et al., 2013*).

### **3.4 Box-modell**

Box-modell alkalmazása során egy levegővel töltött zárt dobozban vizsgáljuk a kémiai és fizikai folyamatokat (7. ábra). A cél a dobozban levő szennyező anyagok koncentrációváltozásának a leírása. Box-modell használata során feltételezzük, hogy a dobozban a szennyező anyag eloszlása homogén. A szennyezőanyagok mennyisége a szél általi ki- és beáramlással, illetve a források és az ülepedés révén változik. A dobozban a koncentráció időbeli megváltozásához a kémiai folyamatok is hozzájárulnak, azonban a kémiai reakcióknál a reakciósebességi állandók ismerete szükséges. A koncentrációváltozások számításánál minden egyes vegyületet külön kezelnek.



7. ábra: A box-modell felépítése (Holloway és Wayne, 2010).

A box-modell tekinthető az Euler- és a Lagrange-féle modell egy részegységének is. Az Euler-féle megközelítésben rögzített helyen (rácspontban) vizsgáljuk a levegővel töltött teret, míg a Lagrange-féle szemléletnél egy, az áramlással együtt mozgó dobozt kísérünk figyelemmel.

## 4 Módszer

### 4.1 Az alkalmazott modell bemutatása

A városi szennyezőanyagok koncentrációjának időbeli változásának modellezésére egy egyszerű fotokémiai box-modellt választottam. A box-modellben a releváns kémiai reakciókat, a reakciókhoz tartozó reakciósebességi állandókat, illetve a hőmérséklet és a zenitszög időbeli változását veszem figyelembe, ahhoz, hogy egyes vegyületek koncentrációjának változását lehessen számolni. A dobozban lejátszódó kémiai folyamatok a zenitszögon keresztül továbbá függenek a földrajzi elhelyezkedéstől, illetve, attól, hogy az év melyik napjára készül a szimuláció.

A vegyületek koncentrációváltozását időben változó paraméterű elsőrendű közönséges differenciálegyenletek írják le, amelyekhez szükséges kezdeti feltételeket megadni. Általánosan a koncentráció változás a következőképpen írható le:

$$\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta. \quad (1)$$

A differenciálegyenletben szereplő  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  az anyagok koncentrációját,  $\alpha$  és  $\beta$  a sztöchiometriai együtthatókat, míg a  $k$  a reakciósebességi állandót jelöli, amely a folyamat sebességét határozza meg. A reakciósebességi állandó pozitív vagy negatív attól függően, hogy a reakció során az anyag termelődik vagy fogy.

Bizonyos reakciósebességi állandók függenek a hőmérséklettől vagy a zenitszögtől. A hőmérséklet időbeli változását a következő szinuszfüggvénnyel közelítem:

$$A \cdot \sin\left(\frac{\pi}{12} \cdot (t - 10)\right) + b. \quad (2)$$

A függvényben  $b$  a napi minimum- és maximumhőmérséklet átlaga,  $A$  pedig a napi maximumhőmérséklet és a napi átlaghőmérséklet különbsége.

A nitrogén-dioxid és az ózon fotodisszociációjának reakciósebességi állandói a zenitszögtől függenek. A zenitszög a helyi függőleges és a napkorong közepétől húzott egyenes által bezárt szög. Az egyenesek által bezárt szög a legkisebb a nyári napforduló

napján, a legnagyobb pedig a téli napforduló napján. A zenitszög ( $\theta$ ) így számítható (Kumar et al., 1997):

$$\cos\theta = \sin\varphi \cdot \sin\delta + \cos\varphi \cdot \cos\delta \cdot \cos h. \quad (3)$$

Az összefüggésben szereplő  $\varphi$  a földrajzi szélesség,  $\delta$  a deklináció és  $h$  az óraszög. A deklinációt és az óraszöget a következőképpen lehet meghatározni (Kumar et al., 1997):

$$\delta = 23,45 \cdot \sin\left(\frac{360 \cdot (D + 284)}{365,25}\right) \quad (4)$$

Az óraszög így határozható meg (Rigollier et al., 2000):

$$h = 15 \cdot (H - 12). \quad (5)$$

A képletekben a  $D$  az adott nap számát jelenti az éven belül,  $H$  pedig a vizsgált órát.

Általában a reakciókinetikai problémák, a koncentrációváltozás leírására szolgáló differenciálegyenletek sajátossága az úgynevezett stiffness, amely következtében speciális numerikus módszerekre van szükség. A stiff tulajdonság a reakciósebességi állandók között lévő több nagyságrendbeli különbségből származik, egyes reakciók lassabban mennek végbe, míg vannak olyan folyamatok, amelyek nagyon gyorsan lejátszódnak. Az állandók között ez a különbség lehet 10–15 nagyságrendű is. Ez problémát jelent az integrálási időlépés megválasztásánál, ugyanis a módszer stabilitásához az időlépést a gyorsabb folyamat fogja meghatározni. A stiff rendszer integrálásához kiválasztott időlépcsőt elsősorban a módszer stabilitása szabja meg, nem pedig a pontosság (Faragó, 2013).

A számítási kapacitás csökkentését például kvázistacionárius közelítés alkalmazása, vagy egyes reakciók összecsoportosítása, összevonása (Carver és Stott, 2000), illetve megfelelő numerikus módszer alkalmazása jelentheti. Kvázistacionárius közelítést általában olyan anyagokra alkalmazhatunk, amelyek nagy reaktivitásúak és kis koncentrációban vannak jelen, többnyire ilyenek a gyökök (Póta, 2013). Ebben a közelítésben a kvázistacionárius anyagoknak a koncentrációja időben állandó, tehát a koncentrációváltozásuk elhanyagolható a többi anyag koncentrációváltozásához képest.

A csoportba rendezés azon a feltételezésen alapul, hogy a csoportban szereplő vegyületek sokkal gyorsabban alakulnak át egymásba, mint ahogy a modellben szereplő többi anyag koncentrációja változik (*Holloway és Wayne, 2010*).

A számítási kapacitás csökkenése elérhető megfelelő differenciálegyenlet megoldókkal. A modellem differenciálegyenleteit az R szoftver deSolve könyvtárának felhasználásával oldottam meg. A differenciálegyenlet megoldó függvényben kiválasztott módszer a bdf (backward differentiation formula), azaz a retrográd differencia módszer, amely egy implicit módszer. A stiff differenciálegyenlet-rendszer megoldásánál explicit módszerek nem használhatóak. A bdf séma a következőképpen írható le (*Faragó, 2013*):

$$y'_n = f(t_n, y_n) = \frac{1}{h} \sum_{i=1}^k \frac{1}{i} \nabla^i y_n. \quad (6)$$

A (6) egyenletben szereplő  $h$  az időlépés,  $i$  a lépés sorszáma,  $\nabla$  pedig a retrográd differencia operátor:  $\nabla y_n = y_n - y_{n-1}$  és  $\nabla^i y_n = \nabla(\nabla^{i-1} y_n)$ .

A levegő vízgőztartalmának meghatározásához a keverési arányt ( $r$ ) számítom ki. A keverési arány az alábbi képlettel adható meg (*Bartholy et al., 2013*):

$$r = \frac{R_d}{R_v} \frac{e}{p - e} \approx 0,622 \frac{e}{p} = 0,622 \cdot \frac{rh}{100} \cdot \frac{e_s}{p}. \quad (7)$$

A (7) egyenletben szereplő  $R_d$  a száraz levegő gázállandója, amely  $R_d=287 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $R_v$  a vízgőz gázállandója,  $R_v=461 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $e_s$  a telítési gőznyomás,  $e$  a vízgőz parciális nyomása,  $p$  a tengerszinti légnyomás ( $10^5 \text{ Pa}$ ),  $rh$  pedig a relatív nedvesség. A keverési arány dimenziótlan szám. A telítési gőznyomás számításához a Magnus–Tetens formulát használtam (*Bartholy et al., 2013*):

$$e_s = 6,11 \cdot 10^{\frac{7,5 \cdot t}{237,3+t}} \cdot 100 [\text{Pa}]. \quad (8)$$

A  $t$  a hőmérsékletet jelenti °C-ban kifejezve.

## 4.2 A vizsgált folyamatok, szennyező anyagok

A modellben szereplő reakciókhoz és a hozzájuk tartozó reakciósebességi állandók értékeihez Heard és társainak munkáját vettem alapul (*Heard et al.*, 1998).

Alapvetően az ózon az oxigénmolekula és az oxigénatom reakciója során keletkezik a troposzférában is ugyanúgy, mint a sztratoszférában. Ellentétben a sztratoszférikus ózonkeletkezéssel, a troposzférában a nitrogén-dioxid fotodisszociációjával képződik oxigénatom.



A keletkezett oxigénatom reakcióba lép az oxigénmolekulával, így ózont képezve. Az ózonképződéshez elengedhetetlen az oxigénatom jelenléte, amely viszont a beérkező napsugárzás mértékétől függ, így a keletkező ózon mennyisége is a napsugárzás függvénye.



A nitrogén-dioxid fotodisszociációjával keletkező, illetve különféle szennyezőforrásokból a légkörbe kerülő nitrogén-monoxid az ózonnal reakcióba lép, amellyel a nitrogén-dioxid visszatermelődik az (R14)-es reakció során.

A következő reakcióegyenletek a főbb ózonbontó folyamatokat írják le:



Az ózombontó reakciók közül az ózon fotodisszociációja játszódik le a leggyorsabban, ezért ez az elsődleges ózonnyelő folyamat. A városokban a közlekedés általi magas nitrogén-monoxid kibocsátásnak köszönhető, hogy a belvárosban alacsony az ózonkoncentráció, ugyanis az (R14)-es reakció során a nitrogén-monoxid lebontja az ózont. Ugyanakkor ebből a folyamatból az is látható, hogyha a szennyezett levegő kisodródik a városból, akkor a városkörnyéki területeken megnő az ózonkoncentráció, mivel ott kisebb a nitrogén-monoxid bevitel, így kevesebb ózon tud bomlani. A nitrogén-monoxid kibocsátás a csúcsforgalom idején magas, viszont az éjszakai órákban alacsony marad, ezért a nitrogén-monoxid általi ózombontás leginkább napközben játszik szerepet.

Az (R18)-as reakció következtében ózon fotodisszociációjával gerjesztett oxigénatom keletkezik, amely viszont nagyon gyorsan alakul át oxigénné. Az átalakulás reakciósebességi állandója több nagyságrenddel nagyobb, mint a modellben felhasznált reakciók állandói, ezért a differenciálegyenletek könnyebb megoldásához alkalmazható az a közelítés, hogy a gerjesztett oxigénatom az egyenletekben lecserélhető oxigénre.

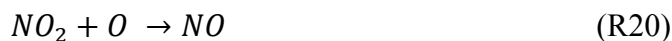
A hidroxilgyök igen reaktív és fontos katalizátor. A troposzférában az OH gyök a vízmolekula gerjesztett oxigénatommal való reakciójából képződik. Gerjesztett oxigénatom a troposzférában az ózon fotodisszociációjával (R18) jön létre, ebből az következik, hogy a hidroxilgyök keletkezése függ a napsugárzástól. Az így létrejött hidroxilgyök tudja bontani az ózont, amely során peroxigyök keletkezik (R15), amely egyrészt ózonnal egyesülve visszatermeli a hidroxilgyököt (R16), másrészt viszont reakcióba lép a nitrogén-monoxiddal (R24).



A főbb ózombontó folyamatok közül egy kivételével mindegyik napközben, napsugárzás hatására indul el. A nitrogén-dioxid este is reakcióba tud lépni az ózonnal, ezt az (R17)-es reakció írja le, amelynek eredményeképp nitrátgyök keletkezik. Az esti órákban a nitrogén-dioxid koncentrációja sokkal magasabb, mint a nitrogén-monoxidé, ez azért van, mert este a nitrogén-dioxid már nem bomlik a napsugárzás hatására, ugyanakkor a nitrogén-monoxid és az ózon reakciójából nitrogén-dioxid keletkezik. Az (R17)-es reakcióval keletkező nitrátgyök napközben igen gyorsan bomlik fotolízissel, azonban este nagyobb mennyiségben lehet jelen a levegőben (Stone et al., 2014). A nitrátgyök fontos szerepet tölt be a savas eső kialakulásában, ugyanis a nitrátgyök nitrogén-dioxiddal való

reakciójából keletkező dinitrogén-pentoxid vízzel salétromsavat képez, amely nedves ülepedéssel kikerül a levegőből (*Heard et al.*, 1998).

A nitrogén-dioxid a fotodisszociáció mellett oxigénatommal történő reakcióval is bomlik, azonban a fotodisszociáció egy jóval gyorsabb folyamat.



A nitrogén-dioxid oxigénnel való reakciója során nitrát is keletkezhet, de ez a folyamat egy nagyságrenddel lassabban megy végbe, mint az előző reakció.



Nitrogén-dioxid nem csak az ózon nitrogén-monoxiddal történő bomlása során képződhet, hanem nitrogén-monoxid és oxigén reakciójával is. Az így létrejövő nitrogén-dioxid részt tud venni további ózontermelésben.

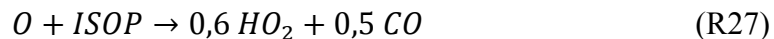
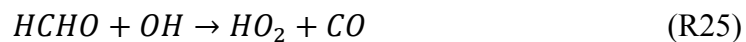


A főként antropogén forrásból származó szén-monoxid bontásakor keletkező peroxigyök reakcióba lép a nitrogén-monoxiddal, így nitrogén-dioxidot képezve, amely szükséges az ózonképzéshez. A katalitikus reakció során a hidroxilgyök visszatermelődik, így további szén-monoxid oxidálására képes. Az (R23)-es reakció a szén-monoxid domináns nyelő folyamata. A szén-monoxid koncentrációja befolyásolja a hidroxilgyök térbeli eloszlását. Például magasabb szélességeken, ahol nagyobb a szén-monoxid kibocsátás, alacsonyabb az OH koncentráció, mint az alacsonyabb szélességeken (*Wallace és Hobbs*, 2006). A magasabb OH koncentrációhoz az alacsonyabb szélességeken az egyenlítői területekre beérkező több napsugárzás is hozzájárul.

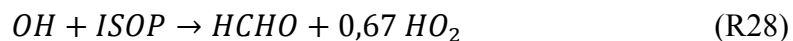


A szerves vegyületek reakció közül a formaldehid és az izoprén reakcióit vettem figyelembe. Az izoprén a legnagyobb mennyiségben levegőbe kerülő szerves illékony vegyület. Nagyrészt természetes forrásból származik. Mindkét szerves vegyület fontos szerepet játszik a felszínközeli ózon keletkezésben, mivel reakcióik során peroxigyök képződik.

A levegőben a formaldehid fotodisszociációval és oxidációval bomlik napközben, éppen ezért a formaldehid koncentrációja este éri el a maximumát. A formaldehid fotodisszociációja a fő nyelő folyamat, mivel sokkal gyorsabban játszódik le, mint a hidroxilgyökökkel való reakció. A formaldehid oxidációja (R25) során peroxigyök és szén-monoxid keletkezik, akárcsak az oxigén izoprénnel való reakciójával (R27). A keletkező peroxigyök nitrogén-monoxiddal reagálva termeli az ózont, a szén-monoxid pedig oxidációja során létrehoz még peroxigyököt, amely újabb ózonmolekulát állít elő.



A legnagyobb formaldehid forrás az izoprén oxidációja.



A szén-monoxid kibocsátás befolyásolja a légkörben levő formaldehid és izoprén koncentrációját. Ha magas a szén-monoxid koncentrációja és beindul az oxidációja, akkor megnő az izoprén koncentrációja, mivel az izoprén nem tud reakcióba lépni a hidroxilgyökkel, mert azt a szén-monoxid használta el. Annak ellenére, hogy az izoprén állandó természetes emisszióval rendelkezik, az antropogén CO-kibocsátás hatására emelkedni tud a vegyület koncentrációja.

Az emelkedő légköri nitrogén-monoxid koncentráció is hatással van a szerves vegyületek koncentrációjára. Ha nő a nitrogén-monoxid kibocsátás, akkor felgyorsul az (R24)-as reakció, amellyel hidroxilgyök termelődik, ezzel pedig felgyorsul a szerves

vegyületek oxidációja, így a formaldehid koncentrációja nőni tud az izoprén oxidációján keresztül (Wolfe et al., 2016).

A Heard és munkatársai által vizsgált folyamatokból sokat elhanyagoltam a modellem összeállításánál. A szervetlen kémiai szegmensnél és a szerves vegyületek reakcióinál a nagyon lassú folyamatokat nem vettem figyelembe. A nitrogén-monoxid nitrogén-dioxiddal és vízzel történő reakciója a felhasznált folyamatoknál jóval lassabban megy végbe, a folyamat reakciósebességi állandója  $10^{-40}$ -es nagyságrendű. A reakció során salétromossav keletkezne, amely fotodisszociációval hidroxilgyököt tudna termelni. Az általam megvalósított egyszerűsített modell a komplex kémiai folyamatok számszerű előrejelzésére nem alkalmas, de jól demonstrálja a fontosabb szennyezőanyagok mennyisége közötti összefüggést és azok időbeli menetét.

### 4.3 Kezdeti feltételek, paraméterek beállításai

A kezdeti koncentrációértékeket mol/mol mértékegységben adtam meg. Az oxigénmolekula koncentrációja állandó 0,21 mol/mol. A légköri vízgőz mennyisége változik az időben, mivel a hőmérséklet függvénye. A rendelkezésre álló reakciósebességi állandók  $\text{cm}^3/\text{db}\cdot\text{s}$ -os mértékegységben vannak kifejezve, ezért a kezdeti feltételeket szükséges átváltani:

$$1 \frac{\text{mol}}{\text{mol}} = \frac{6 \cdot 10^{23} [\text{db}]}{\frac{nRT}{p}} = \frac{6 \cdot 10^{23} [\text{db}]}{\frac{1 \cdot 8,314 \cdot 298}{10^5} [\text{m}^3]} = 2,4 \cdot 10^{19} \frac{\text{db}}{\text{cm}^3}. \quad (9)$$

Az átváltáshoz a tengerszinti légnyomás értékét használtam és a hőmérsékletet 25 °C-nak vettem.

Az 1. táblázatban összefoglaltam a reakciókhoz tartozó reakciósebességi állandókat, ahol a  $\theta$  a zenitszöget,  $T$  pedig a hőmérsékletet jelöli Kelvinben kifejezve. A Heard és munkatársai által használt, az (R13)-as és az (R14)-es reakciókhoz tartozó állandók paramétereit megváltoztattam, mivel az oxigénmolekula és az oxigénatom egyesülésének reakciósebességi állandója a cikkben megadott parametrizációval magasabb hőmérséklet mellett alacsonyabb értéket venne fel. Ezért az exponenciális függvényben a paraméter előjelét módosítottam, így már magasabb hőmérséklet mellett, nyáron képződik több ózon.

1. táblázat: A modellben felhasznált reakciók sebességi állandói (*Heard et al.*, 1998).

Reakció	Reakciósebességi állandó [ $\text{cm}^3 \text{db}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
R12	$1,45 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-0,4 \cdot \theta)$
R13	$1,4 \cdot 10^3 \cdot \exp(-1175/T)$
R14	$1,8 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(1370/T)$
R15	$1,6 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-940/T)$
R16	$1,4 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-580/T)$
R17	$1,2 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-2450/T)$
R18	$2 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-1,4 \cdot \theta)$
R19	$2,2 \cdot 10^{-10}$
R20	$9,3 \cdot 10^{-12}$
R21	$1,6 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(687/T)$
R22	$2,2 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(602/T)$
R23	$2,2 \cdot 10^{-13}$
R24	$3,7 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(240/T)$
R25	$10^{-11}$
R26	$6,65 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-0,6 \cdot \theta)$
R27	$1,8 \cdot 10^{-11}$
R28	$9,6 \cdot 10^{-11}$

## 5 Eredmények

### 5.1 A szennyezőanyagok koncentrációjának napi menete

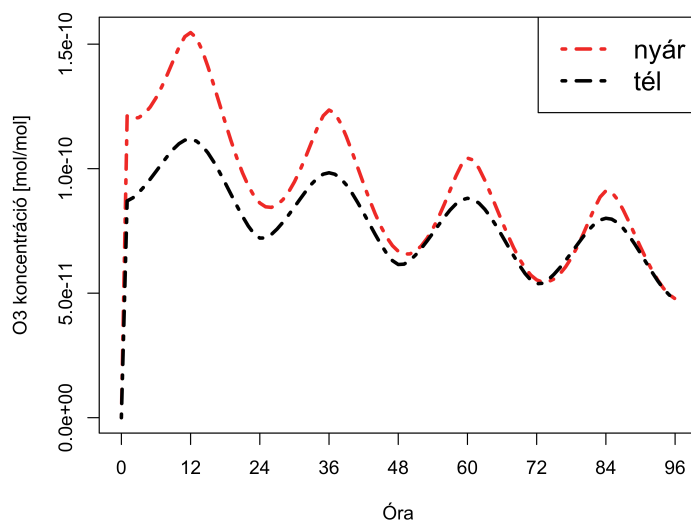
#### 5.1.1 Felhőmentes esetben futtatott szimuláció

A modell tesztelésére először a kezdeti feltételeket úgy állítottam be, hogy nullától különböző kezdeti koncentráció értéket csak azoknak az anyagoknak adtam, amelyek a reakciók során nem termelődnek ki. Ilyen vegyület a nitrogén-dioxid és az izoprén. A kezdeti feltételek értékeit a 2. táblázat mutatja. A zenitszög számításához egy nyári és egy téli napot választottam, a földrajzi szélességnek pedig Budapest földrajzi koordinátáit adtam meg. A hőmérséklet változásának közelítéséhez a minimum hőmérséklet nyáron 20°C, a maximum pedig 34°C, míg télen a minimum 0°C, a maximum 5°C. Először a felhőmentes esetet vizsgáltam, amelynek eredményeit a 8–14. ábrák mutatják. A légkör vízgőztartalmának meghatározásához 40%-os relatív nedvességet feltételeztem.

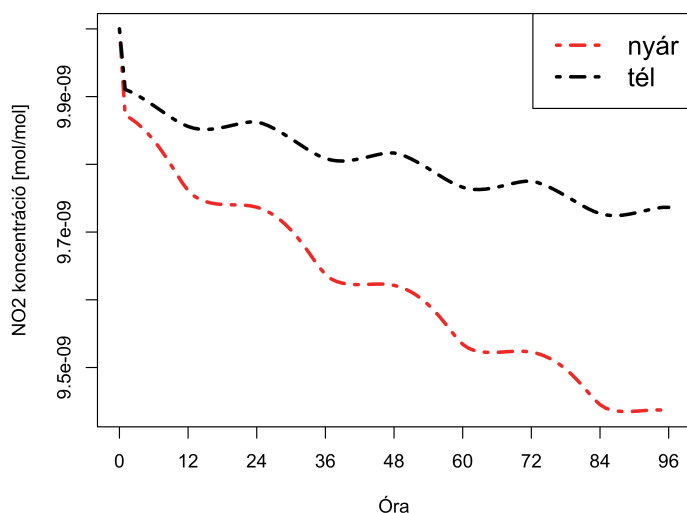
2. táblázat: Kezdeti feltételek

Anyagok	O <sub>3</sub>	O	NO	NO <sub>2</sub>	CO	HCHO	Izoprén	OH	HO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>
<b>Kezdeti koncentráció [ppb]</b>	0	0	0	10	0	0	10	0	0	0

Az ózonkoncentráció változása (8. ábra) követi a napsugárzás napi menetét, kora délután éri el a napi maximumát, majd ahogy a besugárzás csökken, úgy a fotokémiai reakciók is gyengülnek és csökken az ózonkoncentráció. Nyáron az erősebb besugárzás és ezáltal az intenzívebb fotokémiai reakciók miatt több ózon képződik, mint télen. A nitrogén-dioxid koncentrációjának változása (9. ábra) az ózon napi menetével ellentétes. Napközben a besugárzás hatására a nitrogén-dioxid fotodisszociációval bomlik, ezért kora délután éri el a koncentráció a minimális értékét, amikor maximális a besugárzás. A szimulációt nitrogén-dioxid emisszió nélkül végeztem el, ezért a nitrogén-dioxid koncentrációja a nyelő folyamatok hatására folyamatosan csökken. Ennek hatására az ózonkoncentráció is csökken, mivel az ózonképződéshez nitrogén-dioxidra van szükség.



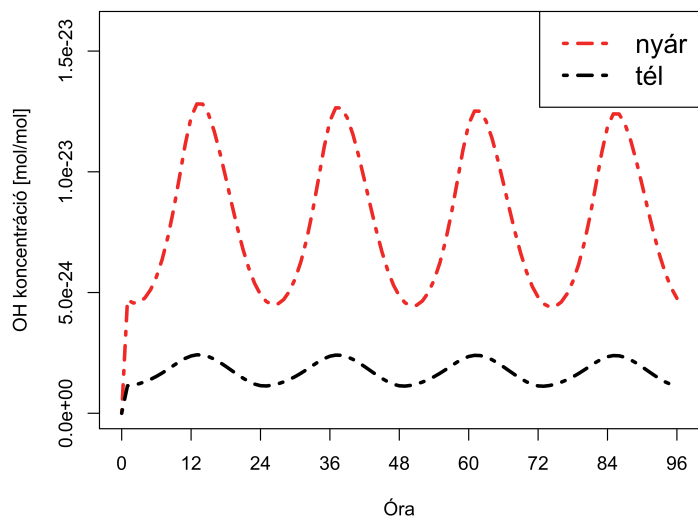
8. ábra: A szimulált ózonkoncentráció alakulása nyáron és télen felhőmentes napon.



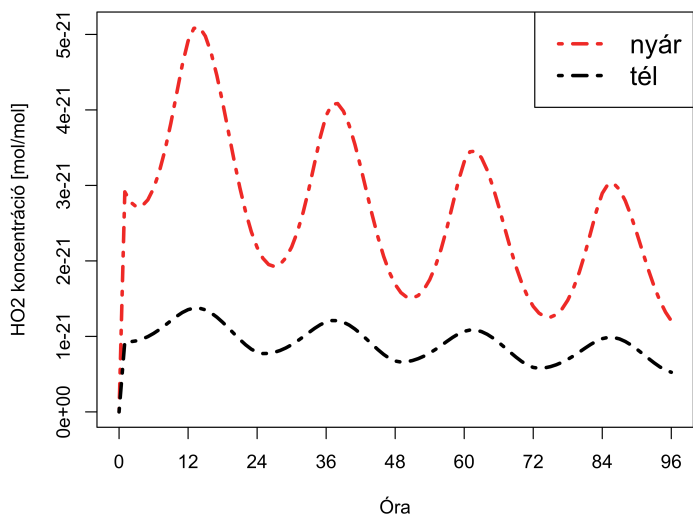
9. ábra: Nitrogén-dioxid koncentrációjának menete nyáron és télen derült ég esetén.

A hidroxilgyök mennyisége is követi a besugárzás napi menetét, amely azzal magyarázható, hogy az OH gyök keletkezéséhez gerjesztett oxigénatomra van szükség, ami napsugárzás hatására képződik. Nyáron ezért egy nagyságrenddel több OH gyök tud keletkezni, mint télen. Peroxigyök az ózon és a szerves vegyületek oxidációjával keletkezik, így a nap folyamán a napsugárzás hatására a koncentráció nő, majd estére lecsökken, ahogy a 11. ábra mutatja. Télen az oxidáció gyengébb, ezért kevesebb peroxigyök képződik, mint nyáron. A szimuláció során a peroxigyök koncentráció nyáron

csökkenést mutat, ez azzal magyarázható, hogy az ózon és az izoprén koncentrációja is csökken, így kisebb mennyiségben keletkezik a peroxigyök.



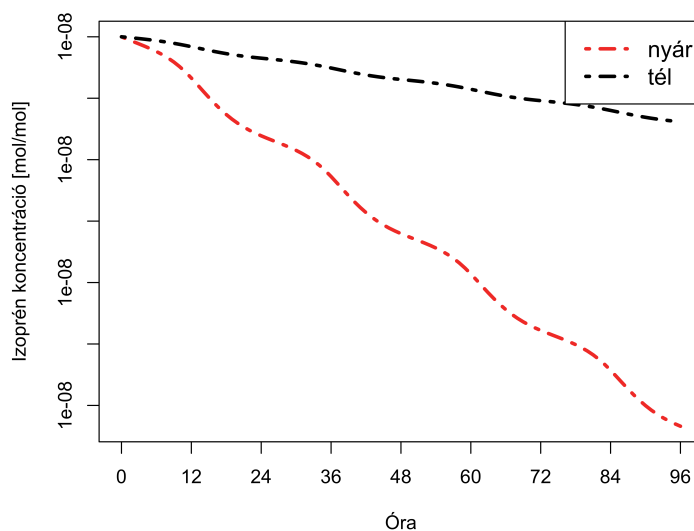
10. ábra: Hidroxilgyök koncentrációja nyáron és télen derült ég esetén.



11. ábra: Peroxigyök koncentrációja nyáron és télen derült ég esetén.

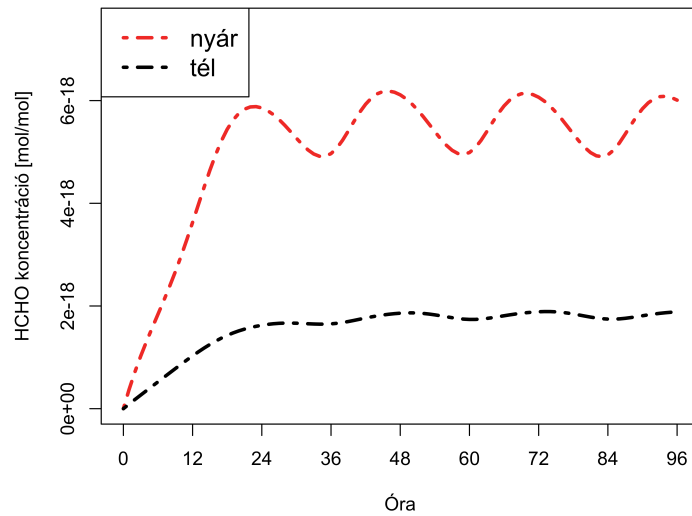
A modell futtatása során az izoprén koncentrációja (12. ábra) a kezdeti 10 ppb-s értékről lecsökken, mivel nincs további izoprén emisszió. Télen a csökkenés a gyengébb fotokémiai reakciók miatt sokkal kisebb mértékű, mint nyáron. A nyári szimulációnál megjelennek olyan szakaszok, ahol a koncentráció átmenetileg lassabban csökken.

Ezekben az időszakokban a szén-monoxid és a formaldehid oxidációja lassítja az izoprén oxidációját. A téli futásnál a kisebb hidroxilgyök mennyiség miatt nem mutatkozik meg ez a jelenség. Az izoprén oxidációja során keletkező formaldehid koncentrációjának menete (13. ábra) a besugárzás napi menetével épp ellentétes változást mutat. Napközben oxidációval és fotodisszociációval bomlik, majd ahogy csökken a besugárzás, úgy elkezd nőni a formaldehid mennyisége, így maximális értékét az esti órákban éri el. A téli évszakban a napon belül kisebb a koncentrációbeli eltérés, mivel az OH koncentráció is csak kis mértékben változik. Télen a keletkező formaldehid mennyisége is kevesebb, amely a csökkenő izoprén izoprén-oxidációval hozható összefüggésbe.

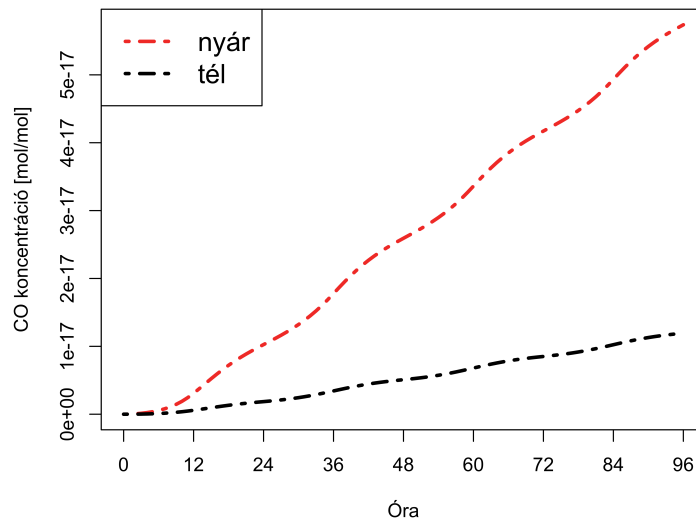


12. ábra: Izoprénkoncentráció nyáron és télen derült ég esetén.

A szimuláció során a szén-monoxid koncentrációja folyamatos növekedést mutat (14. ábra). Ennek oka, hogy nagyobb mértékben és gyorsabban keletkezik szén-monoxid a formaldehid oxidációjával és az izoprén oxigénnel történő reakciójával, mint ahogy hidroxilgyökkel reagálva bomlik. Nyáron a koncentráció magasabbra tud emelkedni a formaldehid intenzívebb oxidációja miatt, illetve nyáron nagyobb mennyiségben keletkezik oxigénatom is a nitrogén-dioxid fotolízisével. A nyári szimuláció görbéjén megjelenő hullámzás oka a hidroxilgyök és az oxigénatom mennyiségének csökkenése az esti órákban, amely lassítja a szén-monoxid képződést. Télen, mivel gyengülnek a fotokémiai reakciók, a szén-monoxid csak kisebb mennyiségben tud keletkezni.



13. ábra: Formaldehid koncentrációja nyáron és télen derült ég esetén.



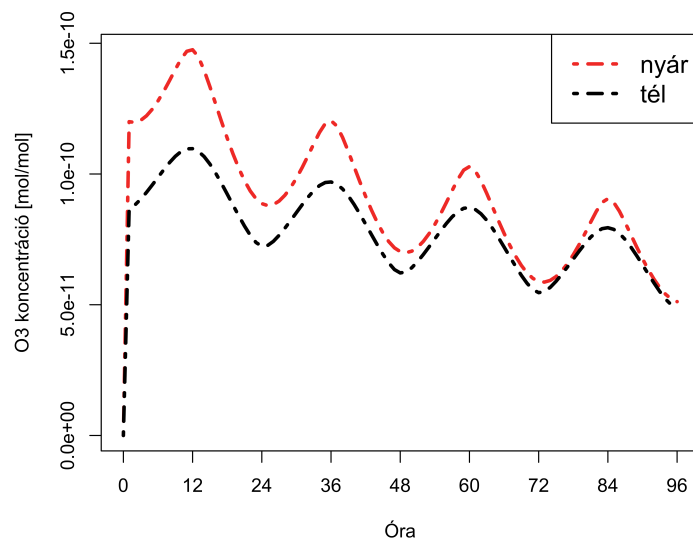
14. ábra: Szén-monoxid koncentrációja nyáron és télen derült ég esetén.

### 5.1.2 Felhőzet jelenlétében futtatott szimuláció

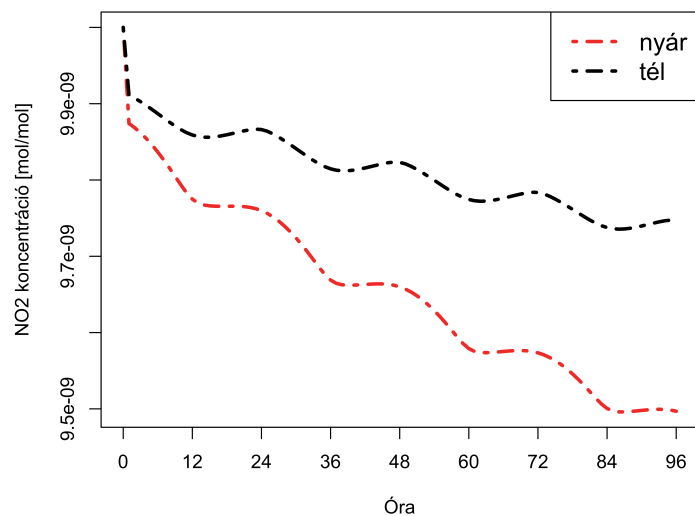
A felhőzet jelenlétét a zenitszögön keresztül vettem figyelembe a modellben, mivel a reakciósebességi állandókban ezt a paramétert lehetett szabadon változtatni. A borultságnál így azt a közelítést használtam fel, hogy a Nap nem éri el a csillagászatilag lehetséges

delelési magasságát, hanem sokkal alacsonyabban delel. Ennek megvalósításához a zenitszög amplitúdóját kisebbre vettem és ezzel együtt a minimum és a maximum hőmérsékletek közötti különbséget is csökkentettem, mivel a felhőzet hatására nem tud annyira felmelegedni a levegő.

A modellt a felhőmentes szimulációnál alkalmazott beállításokkal, kezdeti feltételekkel futtattam. A szimuláció során a borultság hatása a szennyező anyagok koncentrációjára főként a nyári évszakban mutatkozott meg. Felhőzet jelenlétében markáns eltérés egyedül a hidroxilgyöknél jelent meg. Nyáron a nitrogén-dioxid koncentrációja borult ég esetén kevésbé csökken, mint derült égnél. A beérkező napsugárzást a felhőzet elnyeli, visszaveri, így a fotokémiai reakciók gyengülnek. A 16. ábrán látható, hogy a kevesebb sugárzási energia miatt nyáron a nitrogén-dioxid kevésbé bomlik, amely hatással van a keletkező ózon mennyiségére is. A téli menetben a változás mértéke nagyon kicsi, de a felhőzet hatására télen is magasabb koncentráció érték jelent meg a futtatás során, mint derült ég esetén. Mivel a két vizsgált évszakban lassabb a nitrogén-dioxid fotodisszociációja, ezért kevesebb ózon képződik (15. ábra).

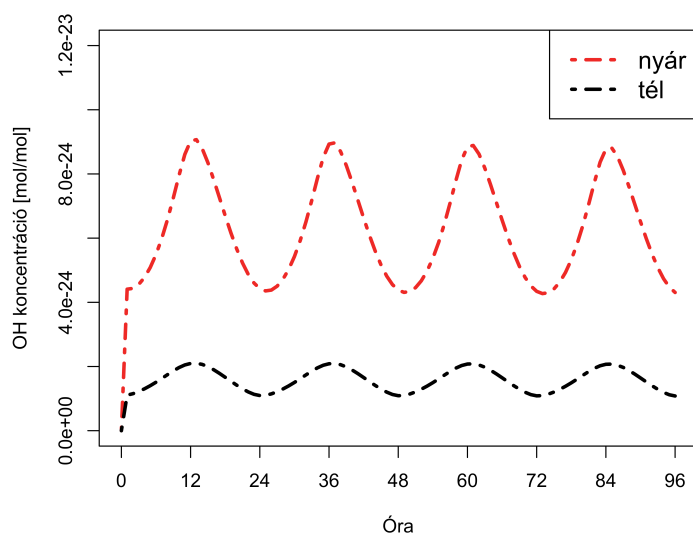


15. ábra: Ózonkoncentráció nyáron és télen borult ég esetén.

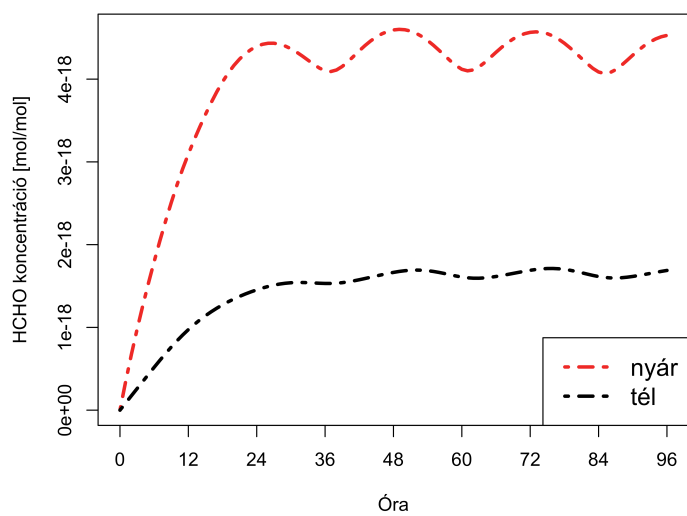


16. ábra: Nitrogén-dioxid koncentráció nyáron és télen borult ég esetén.

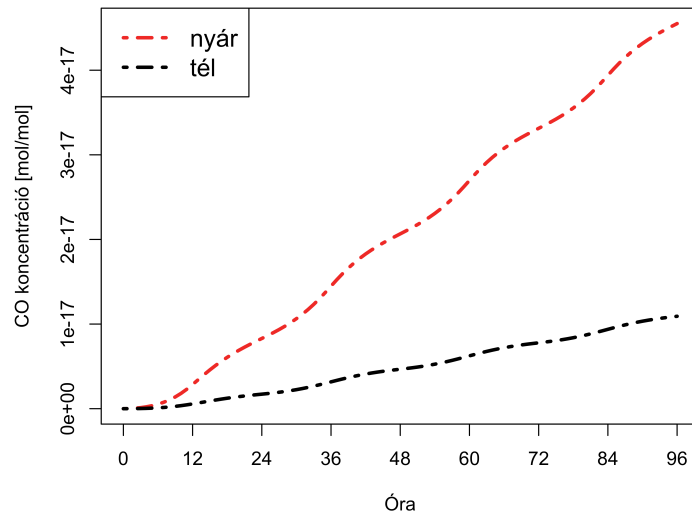
A hidroxilgyök nyári koncentrációjánál (17. ábra) a leglátványosabb a változás. Felhőzet jelenlétében az ózon bomlásából kevesebb gerjesztett oxigénatom keletkezik, így nem tud annyi hidroxilgyök termelődni, mint derült égboltnál. Emiatt a koncentrációváltozás görbéjének amplitúdója is kisebb. A téli évszakban zavartalan napsugárzás esetén is nagyon kevés hidroxilgyök képződik, így a 17. ábrán látható változás nem feltűnő, de a modell futtatása során a felhőzet hatására kevesebb OH gyök keletkezett. A kisebb mennyiségben képződő hidroxilgyök befolyásolja a keletkező formaldehid (18. ábra) és szén-monoxid (19. ábra) mennyiségét. Az izoprén kevesebb OH gyökkel tud reakcióba lépni, ezért kevesebb formaldehid jön létre. A gyengébb napsugárzás miatt kisebb mennyiségben keletkezik oxigénatom, amely az izoprénnel egyesülve szén-monoxidot hozna létre, így a szén-monoxid koncentrációja is kisebb, mint a felhőmentes futtatás során volt. A keletkező szén-monoxid mennyiségét továbbá a formaldehid oxidációja is szabályozza. A formaldehidből és a hidroxilgyökből is kevesebb keletkezik, így szintén kevesebb szén-monoxid tud létrejönni ebből a reakcióból.



17. ábra: Hidroxilgyök koncentrációja nyáron és télen borult ég esetén.

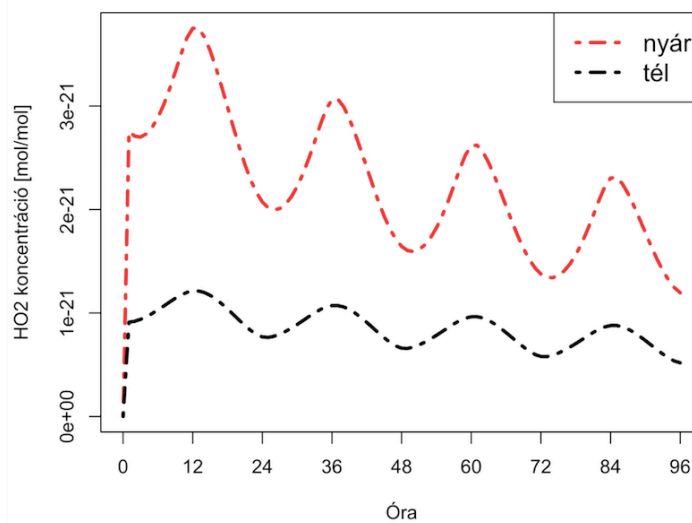


18. ábra: Formaldehid koncentrációja nyáron és télen borult ég esetén.



19. ábra: Szén-monoxid koncentrációja nyáron és télen borult ég esetén.

Az izoprén, a formaldehid és az ózon oxidációja során peroxigyök is keletkezik, így a hidroxilgyök koncentrációja a képződő peroxigyökre (20. ábra) is kihat. Mivel kevesebb mennyiségben állnak rendelkezésre ezek a vegyületek, így kevesebb peroxigyök jött létre felhőzet jelenlétében. A téli évszakban a felhős és a felhőmentes eset között nagyon kicsi eltérés észlelhető.

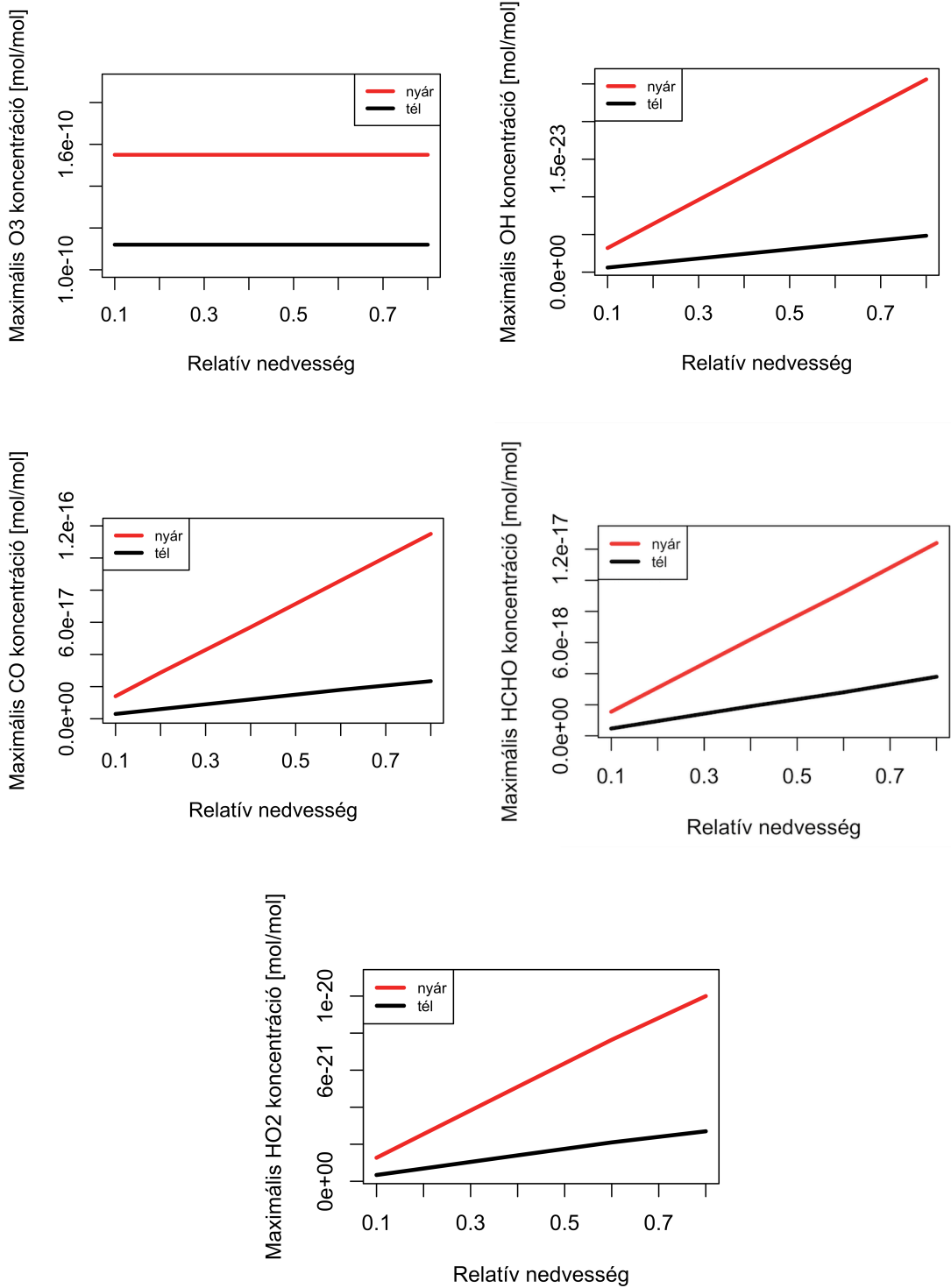


20. ábra: Peroxigyök koncentráció nyáron és télen borult ég esetén.

## 5.2 A relatív nedvesség változásának hatása a szennyezőanyagok koncentrációjára

Megvizsgáltam, hogy a relatív nedvesség változása hatással van-e a szennyezőanyagok koncentrációjára. A tesztelés során megnéztem, hogy különböző relatív nedvesség mellett maximálisan mekkora mennyiségben keletkeznek a különféle anyagfajták. A 21. ábra mutatja, hogy a relatív nedvesség növelése a hidroxilgyök, a szén-monoxid, a peroxigyök és a formaldehid koncentrációjának emelkedését eredményezte, viszont nem befolyásolta az ózonképződés mértékét ebben az egyszerűsített modellben. Azonban a valóságban a relatív nedvesség növelése csökkenti a keletkező ózon mennyiségét. Növekvő relatív nedvesség mellett több másodlagos szerves aeroszol (SOA) képződik, amely hatással van az ózonképződés prekursor anyagainak koncentrációjára. A csökkenő ózonkoncentrációt az idézi elő, hogy magasabb légköri víztartalomnál a peroxigyök és a nitrogén-monoxid reakciójából nitrát-észter keletkezik, amely szerves aeroszolt képez (*Jia és Xu, 2014*). Ennek kimutatásához azonban egy lényegesen bonyolultabb, aeroszolkeletkezést is leíró kémiai modellre van szükség.

A relatív nedvesség növelésével a nagyobb mennyiségben jelen levő vízgőzből több hidroxilgyök képződik. Az oxidáció során keletkező anyagok, a szén-monoxid, a peroxigyök és a formaldehid koncentrációja a relatív nedvesség növelésével emelkedik, mivel több hidroxilgyök áll rendelkezésre.



21. ábra: A maximális ózon, hidroxilgyök, szén-monoxid, formaldehid, peroxigyök koncentráció változása a relatív nedvesség függvényében.

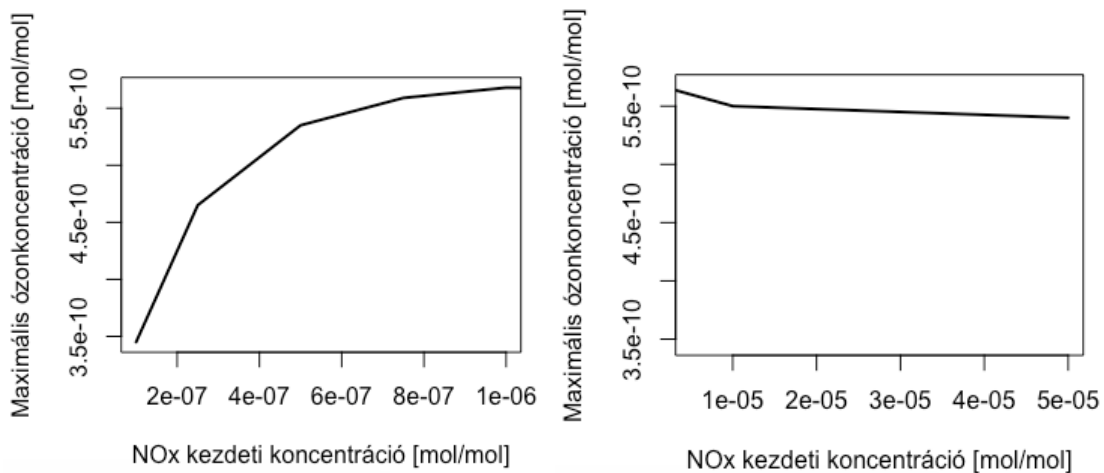
### 5.3 NO<sub>x</sub> és VOC korlátos tartomány

A NO<sub>x</sub> korlátos tartományban növekvő NO<sub>x</sub> koncentráció mellett nő az ózonkoncentráció. A VOC korlátos tartományban növekvő VOC koncentrációval nő az ózon mennyisége és csökken növekvő NO<sub>x</sub> koncentrációval. Ennek bizonyítására először rögzített VOC koncentráció mellett futtattam a modellt különböző NO<sub>x</sub> kezdeti feltétellel és megnéztem, hogyan befolyásolja az ózonképződést az NO<sub>x</sub> kezdeti koncentráció megválasztása.

A VOC koncentrációt úgy adtam meg, hogy az izoprénből 1 ppm a formaldehidből pedig 10<sup>-12</sup> mol/mol áll rendelkezésre. A 3. táblázatban található a különféle NO<sub>x</sub> kezdeti koncentrációk mellett keletkező maximális ózonkoncentrációk.

3. táblázat: NO<sub>x</sub> kezdeti koncentráció mellett keletkező maximális ózon mennyisége

NO <sub>x</sub> kezdeti feltétel [mol/mol]	Maximális ózonkoncentráció [mol/mol]
10 <sup>-7</sup>	3,45·10 <sup>-10</sup>
2,5·10 <sup>-7</sup>	4,65·10 <sup>-10</sup>
5·10 <sup>-7</sup>	5,35·10 <sup>-10</sup>
7,5·10 <sup>-7</sup>	5,59·10 <sup>-10</sup>
10 <sup>-6</sup>	5,68·10 <sup>-10</sup>
5·10 <sup>-6</sup>	5,6·10 <sup>-10</sup>
10 <sup>-5</sup>	5,5·10 <sup>-10</sup>
5·10 <sup>-5</sup>	5,4·10 <sup>-10</sup>



22. ábra: A maximális ózonkoncentráció a nitrogén-oxidok kezdeti koncentrációjának függvényében.

Állandó VOC koncentráció mellett a  $\text{NO}_x$  koncentráció értékét növelve egy ideig az ózonkoncentráció is növekszik, ahogy ezt a 22. ábra is mutatja. Ezt nevezzük  $\text{NO}_x$  korlátos tartománynak. Majd amikor a  $\text{NO}_x$  koncentráció meghaladja a VOC koncentrációját, akkor további  $\text{NO}_x$  növelés mellett az ózommennyiség már csökkenni fog. Ez pedig a VOC korlátos tartomány.

A  $\text{NO}_x$  korlátos tartományban az egyre növekvő nitrogén-dioxid koncentráció miatt egyre több ózon termelődik. A növekvő nitrogén-monoxid a rendelkezésre álló peroxigyökkel több nitrogén-dioxidot tud létrehozni. A VOC korlátos tartományban azonban a több nitrogén-monoxid már nem tud több ózont képezni, mert nem áll rendelkezésre elegendő mennyiségű peroxigyök. A többlet nitrogén-monoxid lebontja az ózont, így csökken az ózonkoncentráció.

A modell tesztelését különböző VOC kezdeti feltétellel állandó  $\text{NO}_x$  koncentráció mellett is elvégeztem. A VOC koncentráció növelésével nem sikerült kimutatni a VOC korlátos tartományt, növekvő VOC-al az ózon mennyisége nem tudott nőni. Különböző VOC kezdeti koncentráció mellett mindig ugyanannyi ózon keletkezett. A növekvő VOC koncentrációval több peroxigyök képződött, amelyhez nem volt elegendő mennyiségű  $\text{NO}_x$ , ezért nem tudott több ózon képződni.

## Összefoglalás

Munkám során egy box-modellt készítettem, amelyben a városi környezetben lezajló legfontosabb kémiai folyamatokat vettem figyelembe, és így a városi szennyező anyagok koncentrációjának időbeli változását vizsgáltam. A szennyezőanyagok koncentrációváltozásának meghatározásához elsőrendű közönséges differenciálegyenlet-rendszert oldottam meg, amelynek paraméterei, a reakciósebességi állandók időben változóak, a hőmérséklet vagy a zenitszög függvényei voltak. A reakciósebességi állandók közötti különbség több nagyságrendű, az ilyen tulajdonságú differenciálegyenleteket stiff differenciálegyenleteknek nevezzük. Az egyenletrendszert az R deSolve könyvtárával oldottam meg.

A modell tesztelését nyári és téli napokra is elvégeztem, illetve felhős és felhőmentes esetre is. Ezeket a szimulációkat úgy futtattam, hogy a nitrogén-dioxidon és az izoprénen kívül minden más, a reakciók során kitermelődő anyagfajta kezdeti koncentrációját nulláról indítottam. A szimulációk eredményei jól írják le a szennyezőanyagok napi menetét. A nyári évszakban a fotokémiai reakciók során keletkező anyagfajta koncentrációja magasabb, mint télen. Ezek a reakciók a hőmérséklettől és a napsugárzástól függenek, így nyáron intenzívebbek. Borult égbolt esetén gyengülnek a fotokémiai reakciók, ezért kisebb mennyiségben keletkeznek a szennyező anyagok. Télen, hasonlóan a borult esethez, alacsonyabbak maradnak a koncentrációk az alacsonyabb hőmérséklet és a nappalok rövidülése miatt. Ellentétben a többi anyagfajtaival, a nitrogén-dioxid és az izoprén a fotokémiai reakciók során fogy, nem pedig termelődik, ezért nyáron és felhős időben a kémiai folyamatok által meghatározott koncentrációjuk magasabb, mint télen vagy borult ég esetén.

A relatív nedvesség változásának hatását is vizsgáltam a szennyezőanyagok koncentrációjára, amelyben nem kaptam összefüggést a relatív nedvesség és az ózonkeletkezés között. Azonban a relatív nedvesség növelésével nőtt a koncentrációja a hidroxilgyöknek és azon anyagfajtáknak, amelyek oxidáció során keletkeznek.

Az ózon egy másodlagos szennyezőanyag, azaz nem közvetlen kibocsátás során kerül a levegőbe. Az ózonzépződés mértéke bonyolult módon függ a nitrogén-oxidok és a szerves illók kibocsátásától. Sikerült kimutatni, hogy rögzített VOC koncentráció mellett a  $\text{NO}_x$  korlátos tartományban növekvő  $\text{NO}_x$  koncentrációval nő az ózonzépződés mértéke, illetve a VOC korlátos tartományban növekvő  $\text{NO}_x$  mennyiség mellett csökken az ózonkoncentráció. Állandó  $\text{NO}_x$  koncentráció mellett a VOC koncentráció folyamatos

növelésével azonban ebben az egyszerűsített modellben nem sikerült kimutatni a VOC korlátos tartományt.

A létrehozott box-modellnek természetesen nem célja a bonyolult levegőkémiai, kibocsátási, ülepedési és transzportfolyamatok modellezése, amely lehetővé tenné a koncentrációk valós alkalmazások során történő számszerű előrejelzését. A légköri ózon- és gyökkeletkezés legfontosabb reakcióegyenleteinek megoldásával azonban sikerült bemutatni a szennyezőanyagok jellemző napi menetének, egyes időjárási állapothatározóktól való függésének tulajdonságait.

## **Köszönetnyilvánítás**

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, dr. Leelőssy Ádámnak a téma kiválasztásban nyújtott segítségét, illetve munkám ellenőrzését és hasznos tanácsait a diplomamunkám megvalósításában.

## Irodalomjegyzék

**Andres, R.J., Boden, T.A., Bréon, F.M., Ciais, P., Davis, S., Erickson, D., Gregg, J.S., Jacobson, A., Marland, G., Miller, J., Oda, T., Olivier, J.G.J., Raupach, M.R., Rayner, P., Treanton, K., 2012:** A synthesis of carbon dioxide emissions from fossil-fuel combustion. *Biogeosciences*, 9, 1845–1871.

**Bartholy, J., Mészáros, R., Geresdi, I., Matyasovszky, I., Pongrácz, R., Weidinger, T., 2013:** Nedvességi karakterisztikák. In: *Meteorológiai alapismeretek*. Eötvös Loránd Tudományegyetem.

**Bergamaschi, P., Hein, R., Heimann, M., Crutzen, P.J., 2000:** Inverse modeling of the global CO cycle, 1. Inversion of CO mixing ratios. *Journal of Geophysical Research*, vol. 105, 1909–1927.

**Borbon, A., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Estève, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D.D., de Gouw, J.A., 2013:** Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 118, 2041–2057.

**Calfapietra, C., Fares, S., Manes, F., Morani, A., Sgrigna, G., Loreto, F., 2013:** Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentrations in cities: A review. *Environmental Pollution*, 183, 71–80.

**Carver, G.D., Stott, P.A., 2000:** IMPACT: an implicit time integration scheme for chemical species and families. *Annales Geophysicae*, 18, 337–346.

**Chai, T., Draxler, R., Stein, A., 2015:** Source term estimation using air concentration measurements and a Lagrangian dispersion model – Experiments with pseudo and real cesium-137 observations from the Fukushima nuclear accident. *Atmospheric Environment*, vol. 106, 241–251.

**Chen, H., Yao, S., Wu, N., Wang, Y., Luo, P., Tian, J., Gao, Y., Sun, G., 2008:** Determinants influencing seasonal variations of methane emissions from alpine wetlands in Zoige Plateau and their implications. *Journal of Geophysical Research*, vol. 113

**Crutzen, P.J., Mosier, A.R., Smith, K.A., Winiwarter, W., 2008:** N<sub>2</sub>O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 389–395.

**Crutzen, P.J., Delany, A.C., Greenberg, J., Haagenson, P., Heidt, L., Lueb, R., Pollock, W., Seiler, W., Wartburg, A., Zimmerman, P., 1985:** Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season. *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 2, 233–256.

**Davidson, E.A., Kanter, D., 2014:** Inventories and scenarios of nitrous oxide emissions. *Environmental Research Letters*, 9, 12 p.

**Faragó, I., 2013:** Numerikus modellezés és közönséges differenciálegyenletek numerikus megoldási módszerei. Eötvös Loránd Tudományegyetem.

**Fowler, D., Coyle, M., Skiba, U., Sutton, M.A., Cape, J.N., Reis, S., Sheppard, L.J., Jenkins, A., Grizzetti, B., Galloway, J.N., Vitousek, P., Leach, A., Bouwman, A.F., Butterbach-Bahl, K., Dentener, F., Stevenson, D., Amann, M., Voss, M., 2013:** The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B Biological Sciences*, 368, 13 p.

**Gelencsér, A., Molnár, Á., Imre, K., 2012:** Az éghajlatváltozás okai és következményei. Pannon Egyetem

**Heard, A.C., Pilling, M.J., Tomlin, A.S., 1998:** Mechanism reduction techniques applied to tropospheric chemistry. *Atmospheric Environment*, vol. 32, 1059–1073.

- Holloway, A.M., Wayne, R.P., 2010:** Observations and Models. In: Atmospheric Chemistry. The Royal Society of Chemistry.
- Holmes, C. D., Prather, M.J., Sovde, O. A., Myhre, G., 2013:** Future methane, hydroxyl, and their uncertainties: key climate and emission parameters for future predictions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 285–302.
- Intergovernmental Panel on Climate Control (IPCC), 2001:** Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases. In: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*
- Isaksen, I. S. A., Hov, O., 1987:** Calculation of trends in the tropospheric concentration of O<sub>3</sub>, OH, CO, CH<sub>4</sub> and NO<sub>x</sub>. *Tellus*, vol. 39B, 271–285.
- Jia, L., Xu, Y., 2014:** Effects of Relative Humidity on Ozone and Secondary Organic Aerosol Formation from the Photooxidation of Benzene and Ethylbenzene. *Aerosol Science and Technology*, 48, 1–12.
- John, J.G., Fiore, A.M., Naik, V., Horowitz, L.W., Dunne, J.P., 2012:** Climate versus emission drivers of methane lifetime against loss by tropospheric OH from 1860 – 2100. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 12021–12036.
- Kanter, D., 2018:** Nitrogen pollution: a key building block for addressing climate change. *Climatic Change*, vol. 147, 11–21.
- Kumar, L., Skidmore, A.K., Knowles, E., 1997:** Modelling topographic variation in solar radiation in a GIS environment. *Geographical Information Science*, vol. 11, 475–497.
- Lagzi, I., Kármán, D., Turányi, T., Tomlin, A.S., Haszpra, L., 2004:** Simulation of the dispersion of nuclear contamination using an adaptive Eulerian grid model. *Journal of Environmental Radioactivity*, 75, 59–82.
- Lagzi, I., Mészáros, R., Gelybó, Gy., Leelőssy, Á., 2013:** *Atmospheric Chemistry*.
- Leelőssy, Á., Lagzi, I., Kovács, A., Mészáros, R., 2018:** A review of numerical models to predict the atmospheric dispersion of radionuclides. *Journal of Environmental Radioactivity*, 182, 20–33.
- Lelieveld, J., Crutzen, P.J., Dentener, F.J., 1998:** Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus*, 50B, 128–150.
- Lin, Y., Zhao, C., Peng, L., Fang, Y., 2007:** A new method to calculate monthly CO emissions using MOPITT satellite data. *Chinese Science Bulletin*, vol. 52, 2551–2558.
- Lu, Z., Streets, D.G., Zhang, Q., Wang, S., Carmichael, G.R., Cheng, Y.F., Wei, C., Chin, M., Diehl, T., Tan, Q., 2010:** Sulfur dioxide emissions in China and sulfur trends in East Asia since 2000. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6311–6331.
- Lu, X., Hong, J., Zhang, L., Cooper, O., Schultz, M., Xu, X., Wang, T., Gao, M., Zhao, Y., Zhang, Y., 2018:** Severe surface ozone pollution in China: A global perspective. *Environmental Science and Technology Letters*, 5, 487–494.
- Melkonyan, A., Kuttler, W., 2012:** Long-term analysis of NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations in North Rhine-Westphalia, Germany. *Atmospheric Environment*, vol. 60, 316–326.
- National Research Council (U.S.), Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement, 1991:** VOCs and Nox: Relationship to Ozone and Associated Pollutants. In: *Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution*. National Academy Press, Washington D.C. 163–186.
- Novelli, P.C., Masarie, K.A., Lang, P.M., 1998:** Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere. *Journal of Geophysical Research*, vol. 103, 19015–19033.
- Póta, Gy., 2013:** *Reakciókinetika*. In: *Modern fizikai kémia*. Debreceni Egyetem

Quéré, C.Le, Moriarty, R., Andrew, R.M., Peters, G.P., Ciais, P., Friedlingstein, P., Jones, S.D., Sitch, S., Tans, P., Arneeth, A., Boden, T.A., Bopp, L., Bozec, Y., Canadell, J.G., Chini, L.P., Chevallier, F., Cosca, C.E., Harris, I., Hoppema, M., Houghton, R.A., House, J.I., Jain, A.K., Johannessen, T., Kato, E., Keeling, R.F., Kitidis, V., Klein Goldewijk, K., Koven, C., Landa, C.S., Landschützer, P., Lenton, A., Lima, I.D., Marland, G., Mathis, J.T., Metz, N., Nojiri, Y., Olsen, A., Ono, T., Peng, S., Peters, W., Pfeil, B., Poulter, B., Raupach, M.R., Regnier, P., Rödenbeck, C., Saito, S., Salisbury, J.E., Schuster, U., Schwinger, J., Séférian, R., Segschneider, J., Steinhoff, T., Stocker, B.D., Sutton, A.J., Takahashi, T., Tilbrook, B., van der Werf, G.R., Viovy, N., Wang, Y.P., Wanninkhof, R., Wiltshire, A., Zeng, N., 2015: Global carbon budget 2014. *Earth System Science Data*, 7, 47–85.

Ramankutty, N., Gibbs, H.K., Achard, F., Defries, R., Foley, J.A., Houghton, R.A., 2006: Challenges to estimating carbon emissions from tropical deforestation. *Global Change Biology*, vol. 13, 51–66.

Rantala, P., Jarvi, L., Taipale, R., Laurila, T.K., Patokoski, J., Kajos, M.K., Kurppa, M., Haapanala, S., Siivola, E., Petaja, T., Ruuskanen, T.M., Rinne, J., 2016: Anthropogenic and biogenic influence on VOC fluxes at an urban background site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 7981–8007.

Ravishankara, A. R., Daniel, J. S., Portmann, R. W., 2009: The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science*, vol. 326, 123–125.

Rigollier, C., Bauer, O., Wald, L., 2000: On the clear sky model of ESRA – European Solar Radiation Atlas with respect to the Heliosat method. *Solar Energy*, Elsevier, 68 (1), 33–48.

Shorshani, M.F., Seigneur, C., Rehn, L.P., Chanut, H., Pellan, Y., Jaffrezo, J., Charron, A., André, M., 2015: Atmospheric dispersion modeling near a roadway under calm meteorological conditions. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, vol. 34, 137–154.

Sillman, S., 1999: The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, 33, 1821–1845.

Singh, M.P., Ghosh, S., 1987: Bhopal gas tragedy: Model simulation of the dispersion scenario. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 17, 1–22.

Smith, S. J., Pitcher, H., Wigley, T. M. L., 2001: Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions. *Global and Planetary Change*, vol. 29, 99–119.

Smith, S.J., van Aardenne, J., Klimont, Z., Andres, R.J., Volke, A., Delgado Arias, S., 2011: Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850 – 2005. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1101–1116.

Srivastva, N., Singh, A., Bhardwaj, Y., Dubey, S.K., 2017: Biotechnological potential for degradation of isoprene: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*.

Stone, D., Evans, M.J., Walker, H., Ingham, T., Vaughan, S., Ouyang, B., Kennedy, O.J., McLeod, M.W., Jones, R.L., Hopkins, J., Punjabi, S., Lidster, R., Hamilton, J.F., Lee, J.D., Lewis, A.C., Carpenter, L.J., Forster, G., Oram, D.E., Reeves, C.E., Bauguitte, S., Morgan, W., Coe, H., Aruffo, E., Dari-Salisburgo, C., Giammaria, F., Di Carlo, P., Heard, D.E., 2014: Radical chemistry at night: comparisons between observed and modelled HO<sub>x</sub>, NO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during the RONOCO project. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 1299–1321.

Wallace, J.M., Hobbs, P.V., 2006: Atmospheric Chemistry. In: *Atmospheric Science an Introductory Survey Second Edition*. Elsevier.

Wang, W., Tian, W., Dhomse, S., Xie, F., Shu, J., Austin, J., 2014: Stratospheric ozone depletion from future nitrous oxide increases. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 12967–12982.

Wolfe, G.M., Kaiser, J., Hanisco, T.F., Keutsch, F.N., de Gouw, J.A., Gilman, J.B., Graus, M., Hatch, C.D., Holloway, J., Horowitz, L.W., Lee, B.H., Lerner, B.M., Lopez-Hilfiker, F., Mao, J., Marvin, M.R., Peischl, J., Pollack, I.B., Roberts, J.M., Ryerson, T.B., Thornton, J.A., Veres, P.R., Warneke, C.,

**2016:** Formaldehyde production from isoprene oxidation across  $\text{NO}_x$  regimes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(4), 2597–2610.

**Zhang, Z., Chen, Q., 2007:** Comparison of the Eulerian and Lagrangian methods for predicting particle transport in enclosed spaces. *Atmospheric Environment*, vol. 41, 5236–5248.

**Zhao, B., Wang, S.X., Liu, H., Xu, J.Y., Fu, K., Klimont, Z., Hao, J.M., He, K.B., Cofala, J., Amann, M., 2013:**  $\text{NO}_x$  emissions in China: historical trends and future perspectives. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 9869–9897.

## **Internetes források**

[1 – levegominoseg.hu] [www.vevegominoseg.hu](http://www.vevegominoseg.hu)