



Globális környezeti problémák és fenntartható fejlődés modul

Környezeti elemek védelme I. Levegőtisztaság védelme

KÖRNYEZETGAZDÁLKODÁSI AGRÁRMÉRNÖKI MSC
TERMÉSZETVÉDELMI MÉRNÖKI MSC



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Transzmisszió a légkörben. Szennyezőanyag átalakulások – fotokémiai szmog

6. előadás
16.-18. lecke



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Transzmisszió a légkörben. Átalakulások a légkörben, mint a transzmisszió alapfolyamata

16. lecke



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Transzmisszió a légkörben

- Az emissziót követő légköri folyamat a kibocsátott szennyezőanyagok hígulása, keveredése és forrástól történő elszállítása. A kettő együtt alkotja a transzmissziót. Több irodalomban ehhez tartóznak tartják a szennyezőanyagok eltávozását is a légkörből. Esetünkben azt külön rész-folyamatként tárgyaljuk, ülepedés címszó alatt.
- Definíció szerint transzmisszió a légkörnek a szennyezőanyagokra gyakorolt komplex hatása, melynek eredményeképpen azok átalakulnak, szóródnak, ill. elszállítódnak.





- A transzmissziót meghatározó tényezők azon légköri állapotjelzők, amelyek a folyamat leírására szolgálnak:
 - a szél iránya és sebessége (különösen a füstfáklya magasságában) – áramlási sebesség
 - keveredési réteg vastagsága
 - a napsugárzás erőssége
 - léghőmérséklet
 - csapadék mennyisége, csapadékos időszak tartama
 - relatív légnedvesség alakulása

Ezek óra értékei a szennyezőanyag transzport folyamatok szimulációinak inputjai.





- Más közelítésben a transzport folyamatok hatását a transzmissziós tényezővel írhatjuk le, mely nem más, mint az emisszió hatása az immisszióra két megadott pont között, ill. egy adott távolságon belül.
- Nem minden szennyezőre, de legtöbb esetben az emisszió és az immisszió kapcsolata lineáris:

$$dC_2 = a \cdot E_1$$

ahol dc_2 : a koncentráció változás a befogadó légkörben

E_1 : az emisszió és

$a_{1,2}$: az átviteli tényező.





- A környezeti tényezőkön kívül a transzmissziót döntően a kibocsátott szennyezőanyag tulajdonságai határozzák meg (méret, kémiai összetétel, bomlékonyság, ülepedési sebesség stb.)

- Összefoglalva

A légköri transzport folyamatok szolgálják a transzmisszió leírását a befogadó közegben (légkör).

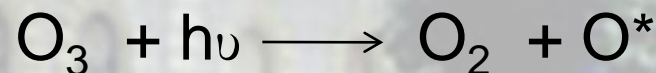
Transzmisszióknak gyakorlatilag a szennyezőanyagok sorsát determináló légköri mechanizmusok összességét tekinthetjük.



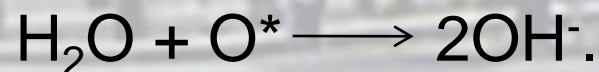


Átalakulások a légkörben

- A légkör oxidáló közeg, de nem a jelenlévő két atomos oxigén molekulák miatt. Az oxidáció a légköri szabadgyököknek köszönhetően játszódik le. A leggyakoribb szabadgyök képződésének feltételei szinte a légkör minden pontjában adottak; s ez a hidroxil ion (OH^-) jelenléte. A gyök a vízgőzből származik, melynek bomlása ózon segítségével valósul meg:



A következő folyamatban, a fotolízisben aztán a keletkező naszcens oxigén bonja a vizet:





A folyamathoz napsugárzás kell, melyet a $h\nu$ (foton) szimbolizál.

Összegezve a kémiai átalakulásokhoz szükséges szabadgyök képződéséhez vízgőzre, ózonra és napsugárzásra van szükség. Ezek a feltételek a troposzférában, bizonyos időszakokban jórészt megtalálhatók.

A következő lépésben a szabadgyök reagálhat a légkör elsődleges szennyezőivel. A légköri folyamatok két nagy csoportja játszódhat le:

- kémiai és fizikai átalakulások mehetnek végbe.



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

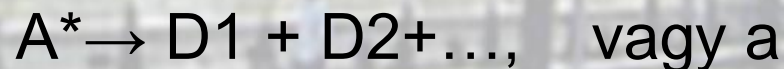


Kémiai átalakulások fajtái

- 1. A légköri átalakulások sok esetben külső energiaforrásból származó energia felvételével indulnak. A feltétel, hogy legyen hozzá fényfelvevő molekula (A), valamint az elnyeléshez szükséges hullámhossz. A fotokémiai reakciók energia forrása a napsugárzás, melynek megkötése az első lépés, az abszorpció:

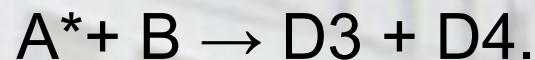


- a) Disszociáció, amikor a gerjesztett molekulából legalább másik két anyag (D1, D2, D3...) keletkezik:

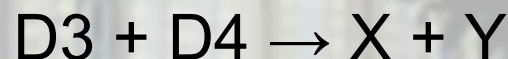




b) Direkt reakció, amikor a gerjesztett molekula reakcióba lép egy másikkal (B), s két eltérő molekula (D3, D4) képződik:



2. Az elsődleges folyamatot követi a termikus reakció, melyhez már nem kell külső energiaforrás; a molekula hőmozgása adja a szükséges energiát. (Brown mozgás – energia!)



A folyamat végén két másik molekula, X és Y képződik.





$$\frac{d D3}{dt} = \frac{d X}{dt} = k [D3] [X]$$

ahol k: sebességi állandó az egységnyi idő alatt átalakult anyagmennyiséget jelenti egységnyi hatóanyag koncentrációnál.

Szakirodalomból értéke kikereshető.





A fenti egyenlet kifejezi, hogy a kémiai átalakuláson átment vegyület (D3) benne marad a légkörben, fogyásával egy másik vegyület (X) megjelenése – növekedése várható, onnét csak a kiülepedés viheti azt ki.

A kémiai átalakulásokban gázok, gőzök keletkeznek, amit követhet az egyetlen fizikai átalakulás (kondenzáció). Ennek során savak jönnek létre.





Oxidációs folyamatok a légkörben. A fotokémiai szmog keletkezése

17. lecke

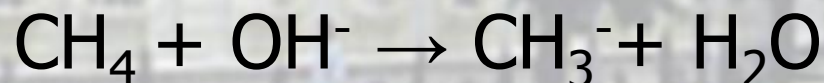


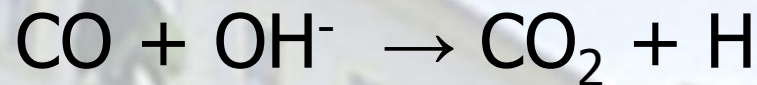
A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Oxidációs folyamatok a talajközeli légkörben

- A légkörbe a forrásokból elsődleges szennyezők kerülnek: SO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , aeroszolok stb.
- Az ózon – mely a szabadgyök képzéséhez szükséges állandó eleme a troposzférának (is). A légkörben mindenütt jelen van, csupán a gáz koncentrációja az, ami változik.
- Az elsődleges szennyezők oxidálódnak a szabadgyökökkel, s oxidokká alakulnak:

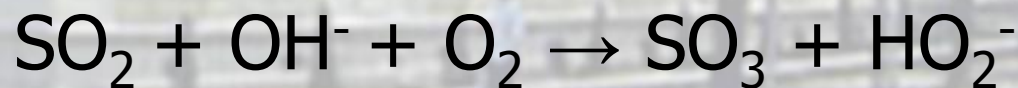




A hidroxil gyök légköri kivonása a metán és a szén-monoxid segítségével történik, lásd. megelőző két egyenletet. A kémiai átalakulásoknak még nincs vége, a stabil vegyület az alábbi:

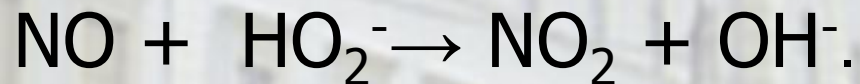


A következő átalakulás szerepe kitüntetett lesz:

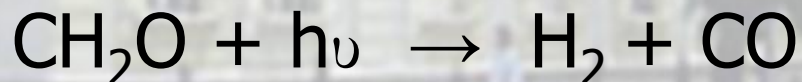
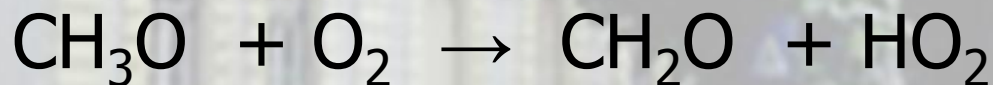
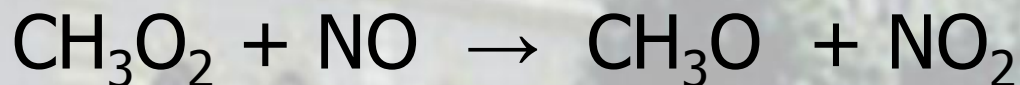




- Az ok pedig a keletkező hidro-peroxil gyök, mely a fotokémiai átalakulásokban a NO oxidációját teszi lehetővé:

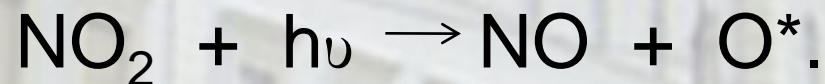


A továbbiakban a stabil vegyület elérése az alábbi útvonalon történhet:





- Az egyenletek közül a NO_2 fotokémiaailag labilis vegyület, sugárzás hatására bomlik, melynek eredménye a naszcensz oxigén, O^* :



Ez a naszcensz oxigén reakcióba lép a mindenhol jelenlévő kétatomos oxigénnel, s létrehozza a talajközelen kialakult ózont:



Összegezve: az ózon nemcsak a sztratoszférában keletkezhet, melyhez forrásként a talajmenti nitrogén dioxidra van szükség.

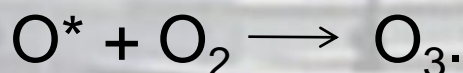
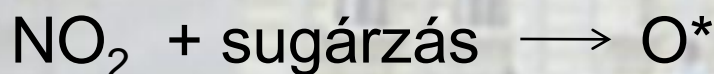
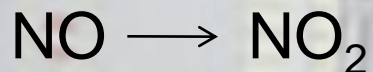




- Ez a NO_2 ugyanitt jöhet létre szénhidrogének jelenlétében (M), amelyeket viszont az ózomból eredő hidroxil ion (vízgőz!) katalizátorként oxidál.

Ebből levonható a következtetés, hogy egy körfolyamatot vázoltunk fel. A folyamat intenzitását az ózon koncentráció nagysága fémjelzi, s a végeredmény a fotokémiai szmognak nevezett jelenség lesz. Lépései:

Szénhidrogének + OH^- (oxidáció)



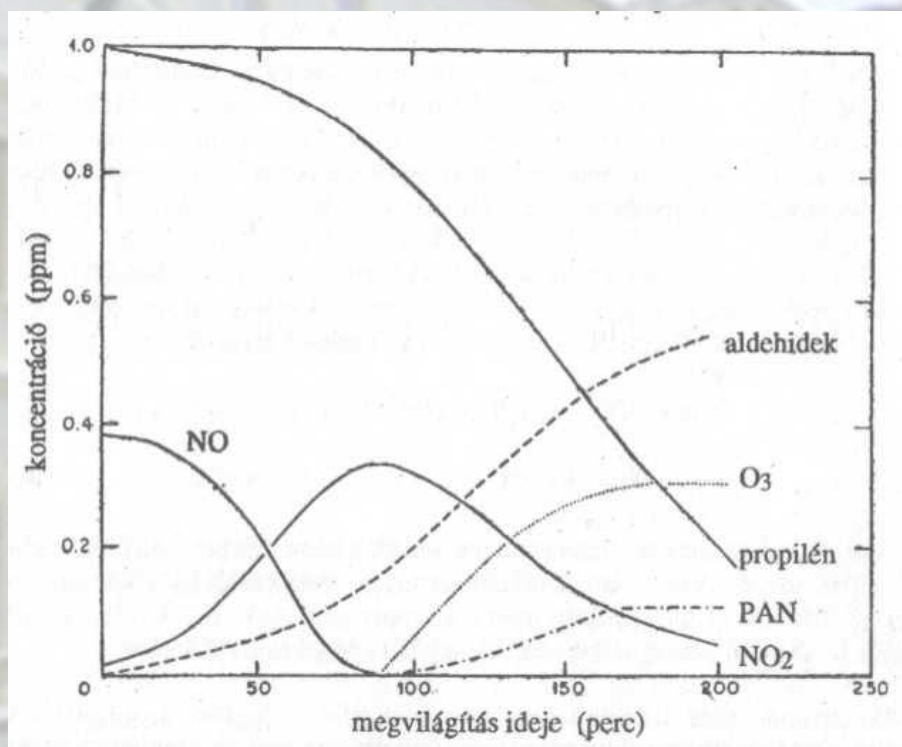
A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



- Amitől a folyamat körfolyamat, az a szénhidrogénhez szükséges szabadgyök – ózon kapcsolat!
- A fotokémiai szmog keletkezése során fellépő átalakulásokat jól szemlélteti a következő ábra. Zárt kamrába egy szénhidrogént (példánkban propilén) és nitrogén-monoxidot vezetünk folyamatos megvilágítással. A NO mennyisége folyamatosan csökken, s vele párhuzamosan a NO_2 -é növekszik. Az NO_2 változását egy parabola írja le, amely szerint maximumát elérve a mennyisége csökkenő lesz. Ahogy csökken az NO_2 , úgy nő az O_3 . Azonban nemcsak az O_3 , hanem a PAN és az aldehid mennyisége is emelkedő a folyamatban.



27. ábra A fotokémiai szmog átalakulásai zárt rendszerben szimulálva

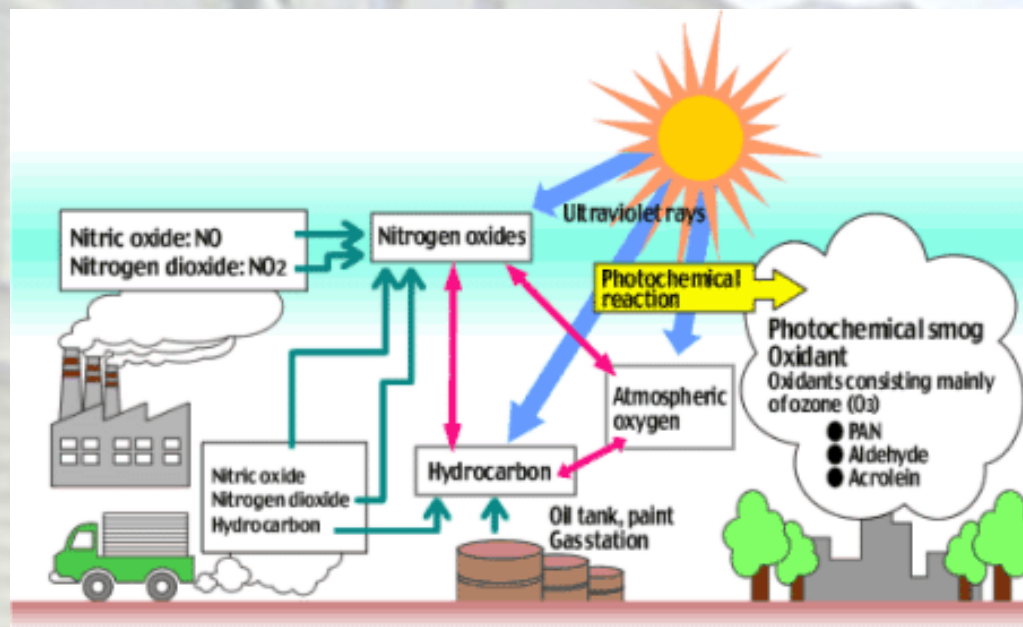




- A mindennapi életre lefordítva a jelenséget a közlekedés szerepét kell áttekintenünk.
- A gépkocsikban az üzemanyag magas hőmérsékleten ég el, mely a légköri nitrogén oxidációját hozza magával (NO). Reggel a gépkocsiforgalom indulásával megkezdődik a szénhidrogének oxidációja is. A napsütés (sugárzás) elengedhetetlen a fotokémiai folyamatokhoz, így annak jelenlétében a NO₂ bomlása, s ezzel az ózonképződés némi késedelemmel lesz, s a maximuma pedig legfőképpen délutánra tolódik. A folyamat megindulásához tehát a gépkocsik *kipufogógázára* van szükség.



28. ábra A fotokémiai szmog keletkezésének vázlatja



nptel.iitm.ac.in/.../Module-1/3.htm



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



29. ábra A névadó jelenség helyszíne: egy szmogos napon



<http://www.mamanet.hu/images/stories/szmog.jpg>



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Az ózon, mint a Los Angeles-i szmog káros alkotója. Mérő-állomás hálózat hazánkban a talajközeli ózon meghatározására

18. lecke



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



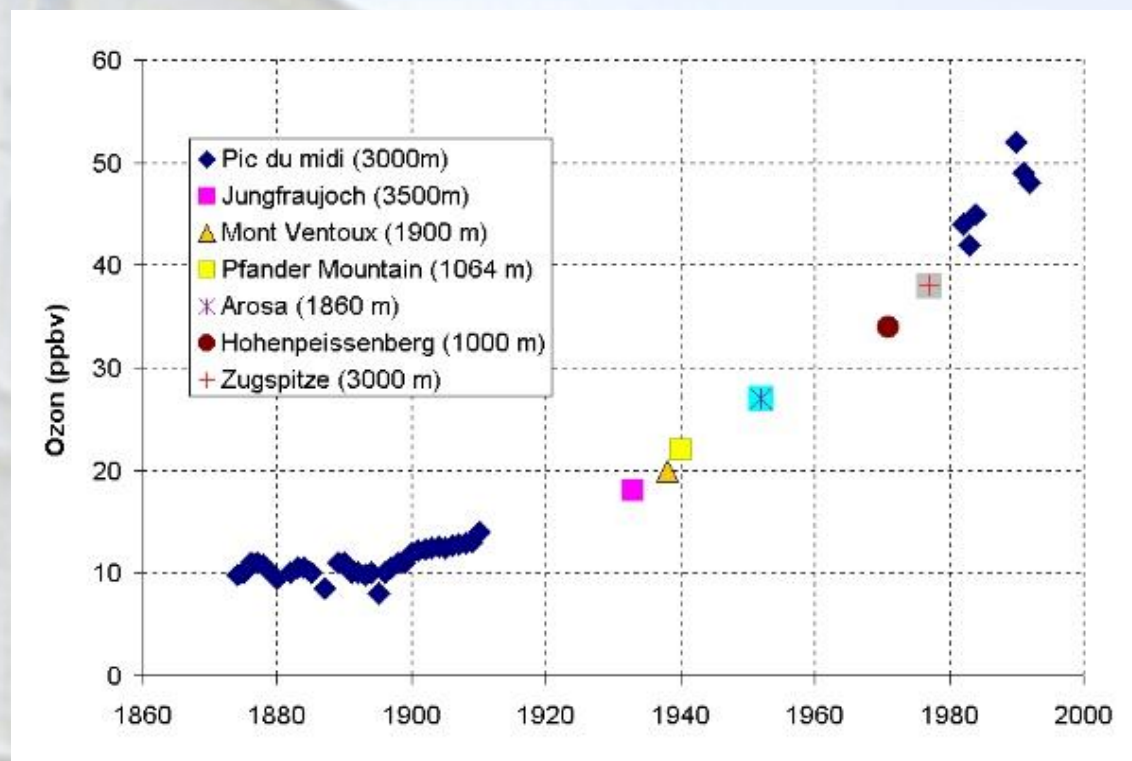
- A fotokémiai szmogot a legelső leírásának helyéről gyakran Los Angeles-i szmognak, vagy oxidatív szmognak is nevezzük. Az 1970-es években Kaliforniában a megnövekedett forgalom és az időjárás (sugárzás!) kedvezett kialakulásának, felfigyeltek rá különösen az emberekre kifejtett kellemetlen hatásai miatt. Azóta már tudjuk, hogy nem korlátozódik az első leírásának helyszínére. Hazánk is az érintett térségek közé tartozik, de nem minden évszakban van meg a szmog keletkezés valamennyi feltétele. A napi változását áttekintettük. Az évi változást a sugárzás determinálja. A troposzférikus ózon növekedése világátlagban folyamatos.





30. ábra A talajközeli ózonkoncentráció változása a mérések kezdetétől

Valérie Gros, MPI Mainz, átvéve:
Marengo és mtsai., 1992
(Az ózon hosszúidejű alakulása az Északi félgömb közepes szélességein, Európai Geofizikai Társaság, XVII. gyűlése, 1992. április 6-10, Edinburgh).



http://www.atmosphere.mpg.de/enid/3___zon__s_nitrog_n__oxidok/-__zon_2sx.html



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Az O_3 napi és évi változásai hazánkban

- Maximum: május-augusztus
- Minimum: november-február
- A többi: átmeneti időszakok

SUGÁRZÁS

Napi változás: szinuszgörbe szerint
(hajnali min. és délutáni max.)

SZENNYEZÉS



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



- A fotokémiai szmog keletkezésének feltételei
 1. Gépkocsiforgalom, kipufogógázok légkörbe kerülése
 2. Sugárzás a fotokémiai reakciókhoz
 3. Megfelelő időjárási feltételek (szélcsend, vagy mérsékelt szél, magas hőmérséklet)

Napjainkra hazánkban a felszíni ózon koncentrációja megduplázódott a 19. század hatvanas éveéhez képest.

Magyarországon a troposzférikus ózon koncentráció mérését mintegy 6 háttér állomás és 15 települési mérőállomás végzi.





Állomások adatairól

1. A háttér állomásokon átlagosan magasabb az ózonkoncentráció szintje mint a települési állomásokon, de kiugróan magas értékek a települési állomásokra jellemzőek.
2. Az egészségvédelmi küszöbértéket a háttér állomásokon jóval gyakrabban meghaladja az ózon, mint a településin!
3. A legmagasabb értékek a települési állomásokon mérhetők.



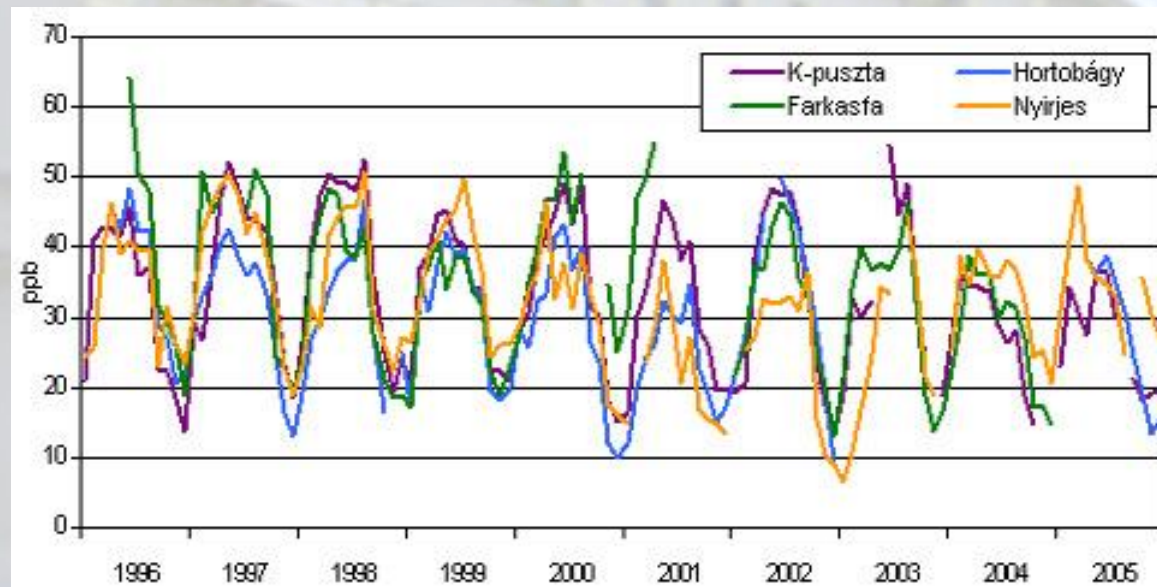


- *Ózon monitoring hazánkban* (az Országos Meteorológiai Szolgálat koordinálja):
Az ózon mérésére szolgáló egységek UV-fotometrikus ózon elemzők, amelyek a jelenlévő ózont az abszorpciós cellába beszívott levegő analízisével mérik. A levegő-mintát megvilágítják egy UV lámpával, majd a levegő ózon tartalma következtében előálló UV sugárzás gyengülését 254 nm hullámhosszon mérik. Az ózon koncentrációja arányos lesz az UV sugárzás gyengülés mértékével. A mintavétel sűrűsége: 10 percenkénti.
- A mérésnél ppb egységet alkalmazunk, mely a ppm ezred részét jelenti.





31. ábra A hazai troposzférikus ózonkoncentráció alakulása a háttérszennyezetséget mérő állomásokon



[http://www.met.hu/omsz.php?almenu_id=homepages
&pid=anaten&pri=5&mpx=0](http://www.met.hu/omsz.php?almenu_id=homepages&pid=anaten&pri=5&mpx=0)



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



Az EU három határértéke

- Egészségügyi határérték: 8 órás mozgó átlagok napi maximuma $> 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Lakossági tájékoztatási küszüb: az órás átlag nem haladhatja meg a $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -t
- Riasztási küszöbérték az órás átlag $> 240 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ennek túllépése a hazai háttérszennyezetségi mérő állomásokon szerencsénkre csak ritkán fordul elő. A bemutatásra kerülő 1999-2005 közötti időszakban egyszer érte el az ózonkoncentráció a küszöbértéket a Kecskemét melletti K-pusztán (2004.08.12.-én: $253,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$).





5. táblázat Az egészségvédelmi küszöböt (8 órás mozgó átlagok napi maximuma > 120 µg/m³) átlépő napok

	<u>K-puszta</u>	<u>Farkasfa</u>	<u>Hortobágy</u>	<u>Nyírjes</u>
1999	64	24	25	20
2000	103	78	52	15
2001	60	62	5	0
2002	116	38	95	3
2003	72	43	-	12
2004	5	6	-	4
2005	9	-	26	16



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg



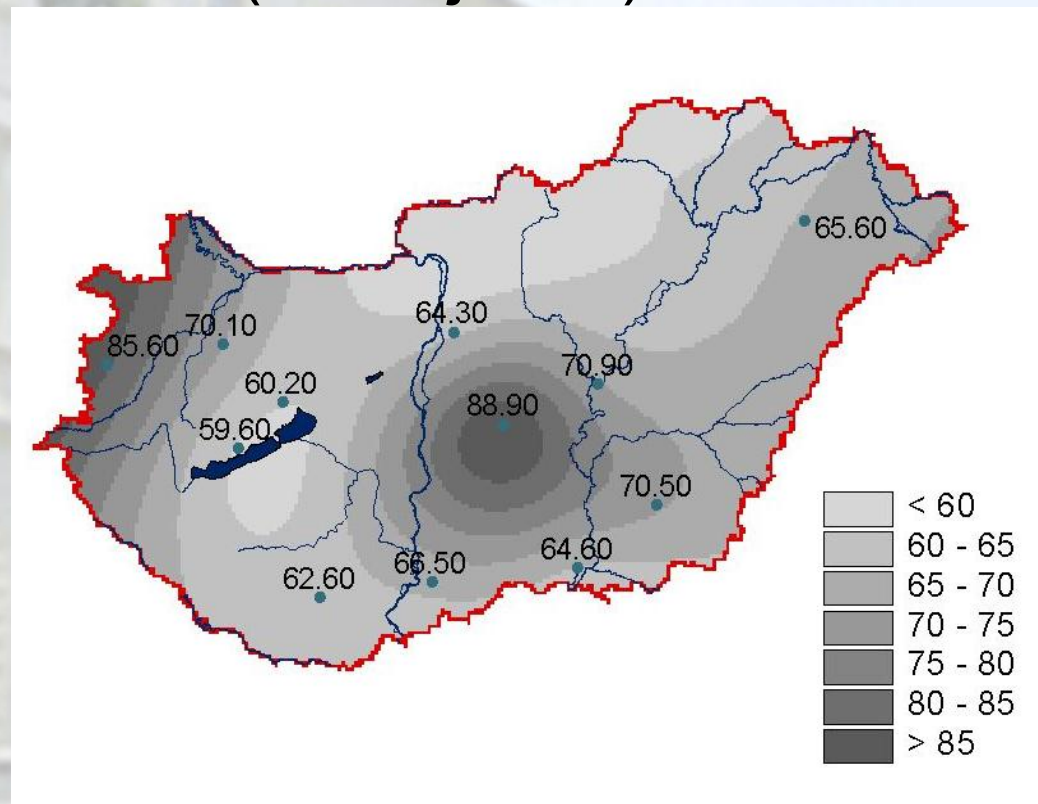
6. táblázat A tájékoztatási küszöbérték (az órás átlag > 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) túllépései

	<u>K-puszta</u>	<u>Farkasfa</u>	<u>Hortobágy</u>	<u>Nyírjes</u>
1999	2	0	0	1
2000	2	2	0	1
2001	2	29	0	0
2002	0	0	10	0
2003	9	-	-	0
2004	6	0	-	2
2005	0	-	1	2



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

32. ábra A felszíni ózon-koncentráció eloszlása (2002 július)



$\mu\text{g}/\text{m}^3$



Debrecen Egyetem
Mezőgazdaság- Élelmiszertudományi és
Környezetgazdálkodási Kar



Pannon Egyetem
Georgikon Kar



Köszönöm figyelmüket!



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg