

XVII. reál- és humántudományi Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencia (ETDK)

Kolozsvár, 2014. május 15-18.

**TROPOSZFÉRAI ÓZON KONCENTRÁCIÓ VIZSGÁLATA A CSÍKI-
MEDENCÉBEN ÉS TÁRSULÁSA A NO_x-AL, VALAMINT
METEOROLÓGIAI PARAMÉTEREKSEL**

Szerzők:

KERESZTES RÉKA

Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Műszaki és
Társadalomtudományok Kar, környezetmérnök szak, III. év

EGYED EMŐKE

Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Műszaki és
Társadalomtudományok Kar, környezetmérnök szak, III. év

Témavezető:

dr. SZÉP RÓBERT adjunktus,

Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Műszaki és Társadalomtudományok Kar -
Csíkszereda, Biomérnök tanszék

KERESZTES RÉKA

EGYED EMŐKE

2014

Környezetmérnök szak

SAPIENTIA ERDÉLYI MAGYAR TUDOMÁNY EGYETEM

Műszaki és Társadalomtudományok Kar

Konzulens: dr. Szép Robert adjunktus

TROPOSZFÉRAI ÓZON KONCENTRÁCIÓ VIZSGÁLATA A CSÍKI-MEDENCÉBEN ÉS TÁRSULÁSA A NO_x-AL, VALAMINT METEOROLÓGIAI PARAMÉTEREKKEL

1840-ben egy német kutató fedezte fel az ózonnak nevezett gázt, amely a molekuláris oxigén fotokémiai átalakulása. Azóta már beszélhetünk sztratoszféri ózonnál, valamint a számunkra érdekesebb troposzféri ózonnál (felszínközeli ózon). Utóbbinak koncentráció növekedése számos egészségügyi problémához vezet, illetve káros hatással van a környezetre is.

Dolgoztunkban a Csíkszereda és Zsögöd légterében képződő felszínközeli ózont tanulmányozzuk különböző szemszögből vizsgálva. A két mérőállomás 2012. március -2013. március periódus adatait elemezzük, a mért paraméterek közti kapcsolatokat lineáris és rangkorreláció analízissel. Elsősorban az ózont és prekursorait vizsgáljuk (NO, NO₂, NO_x), az ózon napi ciklusát, hétvégi hatását, illetve társulásukat némely meteorológiai paraméterekkel. Tanulmányozzuk a koncentrációjuk és az egészségügyi határértékek közti összefüggéseket, az elhalálózásokkal való kapcsolatát, valamint meghatározzuk az ózon koncentráció természetes határértékét is.

Kulcsszavak: troposzféri ózon, statikus stabilitás, hétvégi hatás (weekend effect), évszakos változások, SOMO₃₅, keverési arány, AOT₄₀, W126, penalty faktor, mortalitás.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETŐ.....	1
1. IRODALOMKUTATÁS.....	2
1.1. FÖLDSZINTI ÓZON KONCENTRÁCIÓ, MINT KÖRNYEZETI PROBLÉMA	2
1.2. KÁROS HATÁSOK KIKÜSZÖBÖLÉSE, SZABÁLYOZÁSOK.....	2
2. ANYAG ÉS MÓDSZER	3
2.1. PRÓBÁZÁSI LOKÁCIÓ.....	3
2.2. MINTAVÉTEL	3
3. EREDMÉNYEK.....	4
3.1. ÓRÁS, NAPOS ÉS ÉVSZAKOS VÁLTOZÁSOK.....	4
3.2. ÓZON KONCENTRÁCIÓ VÁLTOZÁS HÉTKÖZNAP, HÉTVÉGÉN.....	11
3.3. TROPOSZFÉRAI ÓZON TERMÉSZETES KIALAKULÁSA	12
3.4. ÓZON KONCENTRÁCIÓ HATÁSA AZ EMBERI EGÉSZSÉGRE ÉS A VEGETÁCIÓRA.....	17
3.5. ÓZON KONCENTRÁCIÓ MUTATÓK	19
3.6. GAZDASÁGI SZÁMÍTÁS	22
4. KÖVETKEZTETÉSEK	23
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	25
IRODALOMJEGYZÉK.....	26

TÁBLÁZAT- ÉS ÁBRAJEGYZÉK

1. táblázat: Spearman korreláció értékek az O_3 , NO , NO_2 , NO_x , napintenzitás és hőmérséklet között	4
2. táblázat: Spearman korreláció a statikus stabilitási értékek között a Brunt-Väisälä időszaka alatt és az O_3 órás koncentrációi.	6
3. táblázat: Spearman korreláció az O_3 napi órás értékeire Zsögöd és Csíkszereda viszonylatban.....	8
4. táblázat: Átlag NO , NO_2 , NO_x és O_3 érték változások hétköznapi és hétvégi időszakban, egész évre viszonyítva.....	11
1. ábra: Éves minimum és maximum értékeket tartalmazó ábrák. Bal felső ábrától haladva: a) NO_x , b) NO_2 , c) NO és d) O_3 ábrázolását láthatjuk. Utolsó Csíkszereda e) O_3	7
2. ábra: Éves koncentráció ábra, órákra lebontva. Jelmagyarázata: lila – O_3 Zsögöd, bordó – NO_x Zsögöd, zöld – NO_2 Zsögöd, kék – NO Zsögöd, piros – O_3 Csíkszereda.....	8
3. ábra: Ózon és prekursorai évszakos órás átlag koncentrációk alakulása. Jelmagyarázata: lila – O_3 Zsögöd, bordó – NO_x Zsögöd, zöld – NO_2 Zsögöd, kék – NO Zsögöd, piros – O_3 Csíkszereda. Bal felső diagramtól haladva: a) tavasz, b) nyár, c) ősz, d) tél.	10
4. ábra: 2013. március koncentráció diagramja. Jelmagyarázata: lila – O_3 Zsögöd, bordó – NO_x Zsögöd, zöld – NO_2 Zsögöd, kék – NO Zsögöd, piros – O_3 Csíkszereda.....	11
5. ábra: O_3 , NO és NO_2 keverék aránya a NO_x szint függvényében. Az adatok minden egyes napra mutatják a tanulmányozott periódust. A jobb oldalon a NO és NO_2 másodlagos tengelyét láthatjuk.	14
6. ábra: Logaritmikus ábra a nappali átlag keverési arány változásokra az O_3 és NO_2 elemekre, a NO_x szint függvényében. Az adatsort a $m\%$ számok és a keverék arány meghatározásával számoltuk ki.....	15
7. ábra: Éves átlag nappali változások az oxidáns (OX) keverék arányára a NO_x szint függvényében. A feltüntetett adatok egész napra vonatkoznak a vizsgált periódusban. A sor meghatározására regresszió analízist használtunk (Clapp, et al., 2001).	16
8. ábra: Az oxidáns (OX) nappali átlag keverék arány változásai a NO_x szint függvényében. Jelen adatok egész napra vonatkoznak március 1 és 20 között. A sor meghatározására regresszió analízist használtunk (Clapp, et al., 2001).	16

9. ábra: $SOMO_{35}$ ábra a zsögödi (kék) mérőállomások adatai alapján, valamint a penalty faktorról számolt $SOMO_{35}$ változása (zöld). A piros színnel jelölt terület jelöli a megengedett határérték fölötti túllépéseket a $SOMO_{35}$ esetén.	17
10. ábra: A zsögödi mérőállomás adatai alapján ábrázolt penalty faktor. Jelmagyarázat: piros – 95 százalékos rangsor– 75 százalékos rangsor, világoskék – 50 százalékos rangsor, sötétkék – 25 százalékos rangsor, fekete – 5 százalékos rangsor.	19
11. ábra: NO_x koncentráció ábrázolása a tanulmányozott év folyamán	20

BEVEZETŐ

A troposzféri ózon másodlagos szennyezőanyag, amely az emberi tevékenységből elsődlegesen keletkező szennyezőanyagokból (CH_4 , CO , NO_x , VOC) jön létre fotokémiai úton (Langer, et al., 2012). Világszinten számos, szmog problémával küzdő nagyváros van, melynek fő alkotó eleme az említett troposzféri ózon. Újabban a világhatalom különböző egészségügyi szervei szabályozásokat vezettek be a szennyezések szabályozására (Mészáros, 1993).

Az ózon jelenlétének problémája akkor vált érdekessé, amikor kiderült, hogy a talaj közeli levegő ózon tartalma folyamatosan növekedett az egymást követő legutolsó mérések óta (Mészáros, 1997). Jelenlegi elképzelések szerint részben a sztratoszférából, részben magában a troposzférában keletkezik és különösen hatékony a szennyezett levegőben, ahol például a gépkocsik nitrogén-monoxid és szerves anyag kibocsátása jelentős (Mészáros, 1997; Padusainee, et al., 2006; Jonson, et al., 2006).

Elsősorban az emberi szervezetre káros, de ugyanakkor káros hatással van az állati szervezetekre és tulajdonképpen a teljes biotikus környezetre (Monteiro, et al., 2012).

KUTATÁS CÉLJA

Elemzésünkben foglalkozunk az O_3 és NO , NO_2 , NO_x légköri komponensek vizsgálatával, valamint ezeknek egymáshoz, illetve a meteorológiai paraméterekhez fűződő viszonyával. Vizsgáljuk a felszínközeli ózon koncentráció napi ciklusát, valamint a hétvégi alakulását is (weekend effect). Ugyanakkor a légköri Brunt - Väisälä frekvencia statikus stabilitás befolyását tanulmányozzuk a felszínközeli ózon képződésére, összhangban a prekursorok alakulásával az évszakok során.

Kitérünk a felszínközeli légkör oxidatív OX hatására, valamint meghatározzuk a Csíki-medencére jellemző természetes határértéket.

Vizsgáljuk a sztratoszféri ózon hatását a troposzféri ózon rétegre a késő téli, valamint kora tavaszi hónapokban. Kitérünk az ózon befolyására az elhalálásokkal kapcsolatosan, valamint a globális felmelegedésében való szerepére.

1. IRODALOMKUTATÁS

1.1. FÖLDSZINTI ÓZON KONCENTRÁCIÓ, MINT KÖRNYEZETI PROBLÉMA

A troposzféri ózon meghatározó kulcselem az atmoszféri oxidatív környezetben és főbb alkotója a fotokémiai szmognak, amely hatással van a levegő minőségére városi és regionális szinten. A megemelkedett felszínközeli ózon koncentrációja káros hatással van úgy az emberi egészségre, mint az élőlényekre és a különböző anyagformákra (Monteiro, *et al.*, 2012). Átalakulása egy sorozat, komplex fotokémiai reakciók között - NO_x és illó szerves anyagok (VOC) – megy végbe hő és napfény jelenlétében (Colbeck, *et al.*, 1994; Divéky, 2004). Alakulása függ a napsugárzás intenzitásától, a NO_x és VOC abszolút koncentrációjától, és a NO_x és VOC aránytól (Seung, *et al.*, 2010; Divéky, 2004; Nevers, 2000). A megfigyelt relatív magas értékek azt mutatják, hogy az ózon koncentráció növekedik, a napsugárzás intenzitása és a hőmérséklet hatására (Tarasova, *et al.*, 2009; Nevers, 2000; Padusainee, *et al.*, 2006).

Az utóbbi időben a kimutatások arra utalnak, hogy a sztratoszféri ózon egyre inkább transzportálódik a troposzféri ózon rétegbe, ennek eredményeként fokozott a troposzféri és sztratoszféri ózon közötti körforgás, különösen a tavaszi hónapokban (Padusainee, *et al.*, 2006; Jonson, *et al.*, 2006).

1.2. KÁROS HATÁSOK KIKÜSZÖBÖLÉSE, SZABÁLYOZÁSOK

A levegő minőségének védelme érdekében a Világ Egészségügyi Szervezet (WHO), a United States Environmental Protection Agency (EPA) és az Európai Unió (EU) létrehozott bizonyos szennyezési határértékeket, amely értékek alatt a szennyezett légkör még nem káros az egészségre. A különböző légszennyező gázokra külön-külön határozták meg ezeket az értékeket, ezek közül a felszínközeli ózon 40 nmol/mol koncentráció határértéket kapott (Weinhold, 2008; Bell, *et al.*, 2006.; Dahl, 2006), 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -nek felel meg. A természettudósok és az egészségügyi szervezetek egyetértését a 2008/50/EC törvénykezés biztosítja.

2010 után lépett érvénybe az említett irányelv, amely a 8 órás mozgóátlagokra érvényes, valamint évente legfeljebb 25 napon léphető túl (3 év átlagában) (Directive 2008/50/EC).

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. PRÓBÁZÁSI LOKÁCIÓ

A vizsgált helyszínek Csíkszereda (662 m magasság), amely földrajzi szélessége 46°21'28,80''É és földrajzi hosszúsága 25°48'14'40''K és Zsögöd (717 m magasság), Csíkszereda külvárosi része, amely földrajzi szélessége 46°20'22,79'' É és, hosszúsága 25°48'26,95''K; a két állomás közti távolság 3,6 km. A Csíki-medence földrajzi elhelyezkedése hasonló más tál alakú medencékhez, amely nagymértékű hőinverziókat hoz létre (*Bogdan, et. al., 2004*). A köd formái kimondottan jellemzőek a tanulmányozott lokációra, főleg téli időszakban (*Kristó, 1994*).

2.2. MINTAVÉTEL

Az NO₂, NO_x és O₃ adatai folyamatos megfigyelés alatt voltak 2012. március 21.-től – 2013. március 20.-ig, a zsögödi HR 01-es regionális háttérszennyező automata mérőállomáson és a Hargita Megyei Környezetvédelmi Ügynökség APM mérőállomásán, amely a városi (urbán típusú) szennyezés értékeit követi figyelemmel.

Mérőműszereink a nitrogén-oxid analizátor (ME9841B monitor Europe, US EPA, sz. RFNA-1292-090) és az ózon analizátor (ME9810B Monitor Europe, Fotometric UV, US EPA, sz. of reference EQOA-0193-091). A nitrogén-oxid analizátor folyamatosan mér: NO, NO₂ és NO_x értékeket, kémiai - lumineszcens módszert használva (a csíkszeredai mérőállomás esetén a vizsgált periódusban csak NO₂-es adatok álltak rendelkezésünkre), míg az ózon analizátor O₃-t mér a környező levegőben, UV abszorpciós módszer segítségével. A levegő hőmérsékletét TS Thermometer szenzor segítségével vizsgáljuk, amely -30 °C and +50 °C között detektál. A műszer a talajtól két méter magasságba van felszerelve, valamint a napintenzitás mértékét az ORION – Mod SR-S szenzor rögzíti.

Az analízisekben a feldolgozás során a Hargita Megyei Környezetvédelmi Ügynökség jóvoltából validált adatokkal dolgozunk, így kikerüljük a következetlen és esedékes hibás adatokat. Feldolgozáskor óránkénti meteorológiai, és NO, NO₂ NO_x, O₃ adatokra építjük számításainkat.

3. EREDMÉNYEK

3.1. ÓRÁS, NAPOS ÉS ÉVSZAKOS VÁLTOZÁSOK

A tanulmányozott légkörben a felszínközeli ózon órás és napról-napra való változását igen befolyásolják a meteorológiai feltételek (hőmérséklet, napintenzitás) és a NO_x uralkodó szintje. A napintenzitás, a környező hőmérséklet és a NO_x együttesen megmagyarázza a felszínközeli ózon koncentráció változásait. Az évi átlag nappali órák korrelációs táblázatában megfigyelhetjük az inverz korrelációk viszonyát az ózon alakulásával és prekurzoraival (1. táblázat). Az ózon alakulása főként a téli és tavaszi időszakban mutat magas statikus stabilitást; és nyáron, amikor a napintenzitás és a nappalok hosszabbak, ösztönözve a fotokémiai reakciókat, így az ózon koncentráció növekedését is.

1. táblázat: Spearman korreláció értékek az O_3 , NO , NO_2 , NO_x , napintenzitás és hőmérséklet között

Zsögöd							Csíkszereda			
	hőm.	NO	NO_x	NO_2	napint.	ózon	hőm.	NO_2	napint.	ózon
hőm.	1	- 0.33	-0.67	-0.68	0.50	0.39	1	-0.62	0.19	0.66
NO	-0.33	1	0.67	0.46	-0.03	-0.36	---	---	---	---
NO_x	-0.67	0.67	1	0.95	-0.27	-0.57	---	---	---	---
NO_2	-0.68	0.46	0.95	1	-0.30	-0.48	-0.62	1	-0.39	-0.46
napint.	0.50	- 0.03	-0.27	-0.30	1	0.47	0.193	-0.39	1	-0.11
ózon	0.39	- 0.36	-0.57	-0.48	0.47	1	0.66	-0.46	-0.11	1

A tanulmányozott értékek meghatározzák a vizsgált terület levegő minőségét regionális szinten. Megfigyelve az O_3 értékét, észrevehetjük, hogy értéke átlagos egész évben, kivétel az őszi évszakban, míg a NO , NO_2 , NO_x értékek tavasszal csökkennek: NO 29.88%-al, NO_2 48.03%-al, illetve NO_x 42.42%-al, az éves átlagokhoz képest.

A nyári időszakban a prekursorok átlag értéke csökken az éves értékekhez viszonyítva: NO – 1.97%-al, NO₂ – 60.37%, NO_x – 42.37%. Továbbá az őszi évszakban megnövekednek az értékek, meghaladva az óras évi átlag értékeket: 17.51% NO, 2.25% NO₂, illetve 6.96% NO_x.

A téli periódusban ez a tendencia megőrzi a növekedést 15.10%-al a NO₂ az éves átlaggal szemben, 108.31%, illetve a NO_x 78.96% arányban ugyancsak az óras évi átlaggal szemben. Inverz korrelációkat figyelhetünk meg az évszakok során az ózon és prekursorai között. A növekedése az óras éves átlaggal szemben 2.89% értéket mutat tavasszal, 10.25% -ot nyáron és 15.27% -ot télen. Az őszi időszakban ez a termelés 28.66%-al csökken az átlaghoz képest. A prekursor gázok értékének növekedése az őszi és téli évszakokban az intenzív napsugárzás és a magas hőmérséklet csökkenésével megy végbe, ugyanakkor növekedése a szállításnak, biomassza égetésének és a statikus stabilitásnak köszönhető, amely lehetővé teszi a felhalmozódást és így az ózonképződést.

Az óras változások elemzésekor kiderül, hogy az ózon koncentráció néhány alkalomkor meghaladja a megengedett óras értékeket a tavaszi periódusban, amely a sztratoszféri ózon mozgásának köszönhető, amely a troposzféri ózon rétegbe transzportálódik, főként a márciusi hónapban (Liu, et al., 1987; Holton, et al., 1995; Jonson, et al., 2006). Magas értékeket megfigyelhetünk több periódusban is az év során; ez a Csíki-medence zónájában megfigyelhető stabil határrétegek kialakulásának tudható be (Brunt-Väisälä féle statikus stabilitás) (2. táblázat), amely hosszú időn át növelni tudja a szennyező gázak koncentrációját, az által, hogy csapdába ejti a határrétegek közé a szennyező részecskéket (Peringotti, et al., 2007). A mi helyzetünkben a stabil rétegződés oka részben az adiabatikus jelenség.

Ha a gázelemet Z₀ nyugalmi szintjéről kis z értékkel magasabb szintre juttatjuk, a rá ható erők eredője már nem marad nulla, hanem a kitéréssel ellentétes irányba mutat. A gázelem rezgőmozgást végez nyugalmi helyzete körül. Ennek körfrekvenciája az N Brunt-Väisälä frekvencia (1 egyenlet) (Jánosi, et al., 2012).

$$N^2 = -\frac{g}{\rho_0} \frac{d\rho}{dz} \quad (1)$$

N – Brunt-Väisälä frekvencia (Hz);

$\Delta\rho$ - mért sűrűség különbség a két mérőállomás adatai között (kg/m³);

Δz - mért elmozdulás különbség a két mérőállomás adatai között (m);

g - gravitációs együttható (m/s^2);

$\rho_0 \equiv \rho(z_0)$ mért sűrűség z_0 szinten.

A 2. táblázatban megfigyelhetjük, hogy a pozitív értékek szemléltetik a napi órák koncentrációk és a statikus stabilitás közötti korrelációt, mind a négy évszak során. A legkisebb, de észlelhető szignifikáns érték az őszi évszakban jelenik meg, amikor a Csíki-medence légkörére legjellemzőbb a légköri destabilizálás, valamint dominánsak a ciklonális frontok.

2. táblázat: Spearman korreláció a statikus stabilitási értékek között a Brunt-Väisälä időszaka alatt és az O_3 órák koncentrációi.

N ² \ózon	Nappali órák
Évi adatok	0.468
Tavaszi	0.492
Nyár	0.476
Ősz	0.358
Tél	0.409

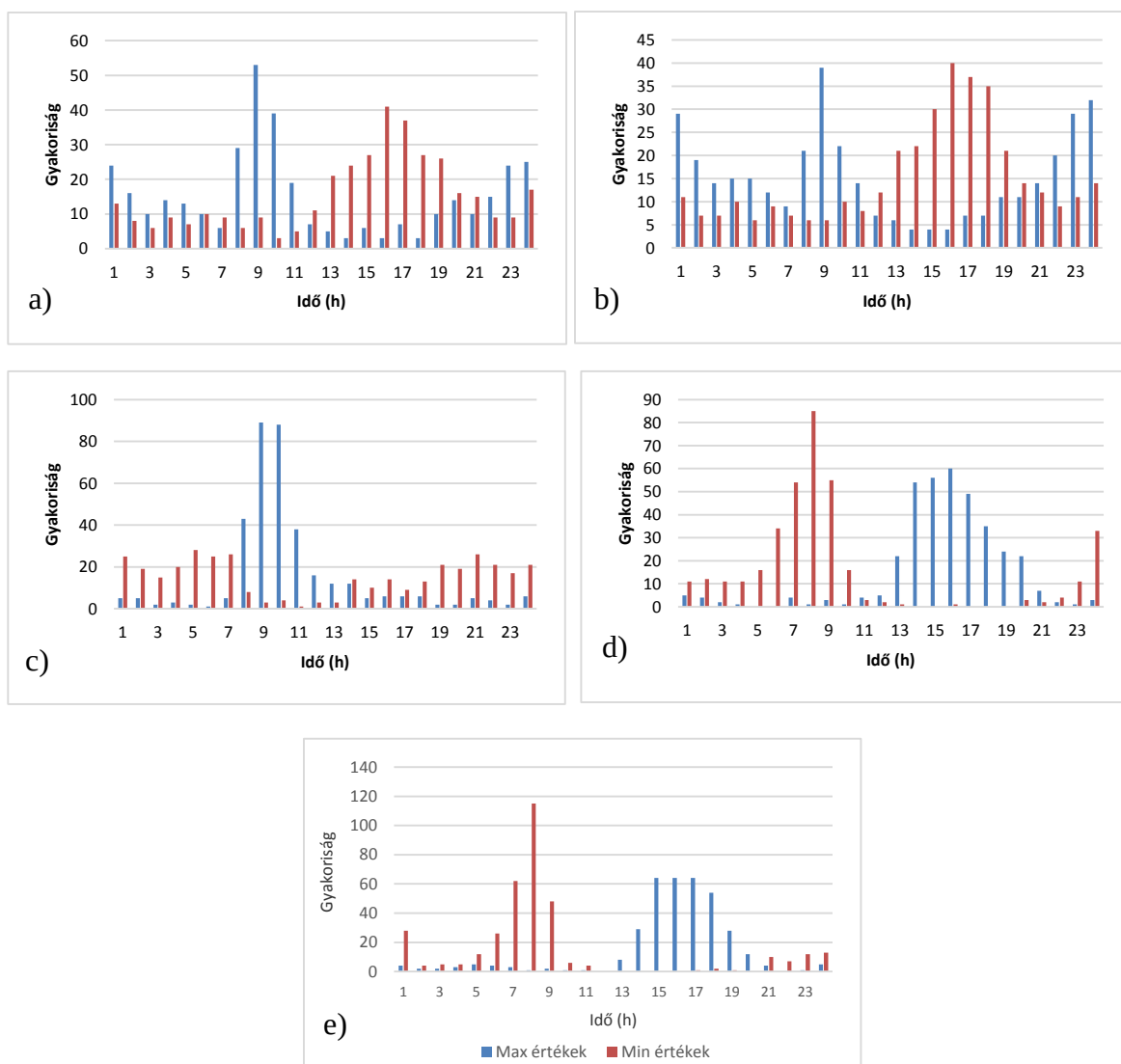
Az 1. táblázat demonstrálja a direkt kapcsolatot a statikus stabilitás és az ózon koncentrációja között. Ez a korreláció előfordul a magas frekvenciáknak köszönhetően a réteges légkörben a Brunt-Väisälä jelensége alatt, amikor egy nagy mennyiségű ózon koncentráció keletkezik a prekursorainak kibocsátási helyéhez nagyon közel. A nagy instabil légköri periódusokat az őszi időszak határozza meg, ahol csökkenő korrelációkat észlelünk. A téli és kora tavaszi periódusokban az emelkedő értékek meghatározzák a növekedő korrelációs értékeket, természetesen a statikus stabilitás feltétele mellett.

A vizsgált átlag órák napi értékek jól mutatják, hogy a megfigyelt átlag ózon koncentráció a WHO határértékein belül marad ($120 \mu g/m^3$). Az EPA osztályozása és az EU levegő minőség szabványai szerint is a tanulmányozott periódus alatt a napi órák ózon koncentráció a megszabott határérték alatt marad.

Az órák éves ózon és prekursorait felosztottuk minimum és maximum értékekre (1. ábra), vizsgálva a NO_2 és NO_x viszonyát két periódusban maximális napi értékekkel (1. ábra – b, a).

A NO_x első maximuma késő esti órákban mutatkozik, 21:00-22:00 órákor, de az értékek maximum gyakorisága nő egészen éjjel 01:00 óráig, utána fokozatosan csökken. A második magas gyakorisági periódusa a maximális értékeknek a reggeli órák környékén van, 8:00-11:00 között. A NO értékeinek csak egy maximum gyakorisági periódusa van, szintén a reggeli órákban, 8:00 és 11:00 óra között (1. ábra – c).

Az ózon napi minimum és maximum gyakorisági értékek jól elhatároltak, ugyanis a legnagyobb minimális gyakoriság az év folyamán reggel (05:00 – 09:00 órákor) észlelhető, amikor a NO_2 és NO_x maximális értékei is jellemzőek (1. ábra – d, e).



1. ábra: Éves minimum és maximum értékeket tartalmazó ábrák. Bal felső ábrától haladva: a) NO_x , b) NO_2 , c) NO és d) O_3 ábrázolását láthatjuk. Utolsó Csíkszereda e) O_3 .

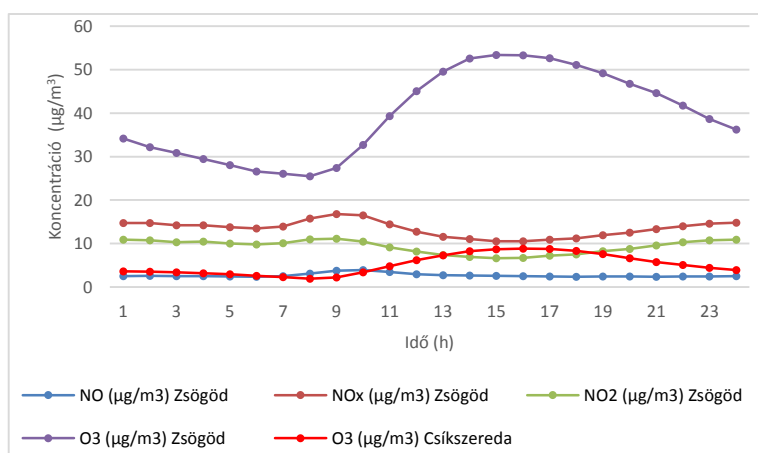
A NO_2 és NO_x minimum csúcsertékét egy periódusban figyelhetjük meg, 13:00 és 19:00 óra között (1. ábra – a,b), míg a NO minimum nappali gyakorisága megoszlik elég

egységesen a délutáni 14:00 óra és a reggeli 07:00 óra között (1. ábra – c). Az ózon napi maximum értékei 13:00 és 20:00 óra között észlelhetők az egész év folyamán (1. ábra – d), amely megfelel a NO₂ és NO_x minimum gyakorisági periódusának.

A csíkszeredai mérőállomáson a domináló maximum érték jelen esetben eltolódik a zsögödi mérőállomáson mért adatokhoz viszonyítva. A maximális gyakorisági periódus az említett ózonra, 14:00 óra és 19:00 óra között van (1. ábra – e). A legnagyobb gyakoriság a minimum értékek között reggel, 06:00 óra és 09:00 óra között van. Az eltolódás az órás éves periódus minimum gyakorisága, amely termékei a NO₂, illetve a NO_x, és az ózon maximum gyakorisága között kb. 5-7 óra.

3. táblázat: Spearman korreláció az O₃ napi órás értékeire Zsögöd és Csíkszereda viszonylatban

O₃ Zsögöd/O₃ Csíkszereda	
<i>évi adatok</i>	0.805
<i>Tavaszi</i>	0.913
<i>Nyár</i>	0.901
<i>Ősz</i>	0.719
<i>Tél</i>	0.719
<i>Március</i>	0.742
<i>Hétköznapok</i>	0.821
<i>Hétfő</i>	0.767



2. ábra: Éves koncentráció ábra, órákra lebontva. Jelmagyarázata: lila – O₃ Zsögöd, bordó – NO_x Zsögöd, zöld – NO₂ Zsögöd, kék – NO Zsögöd, piros – O₃ Csíkszereda

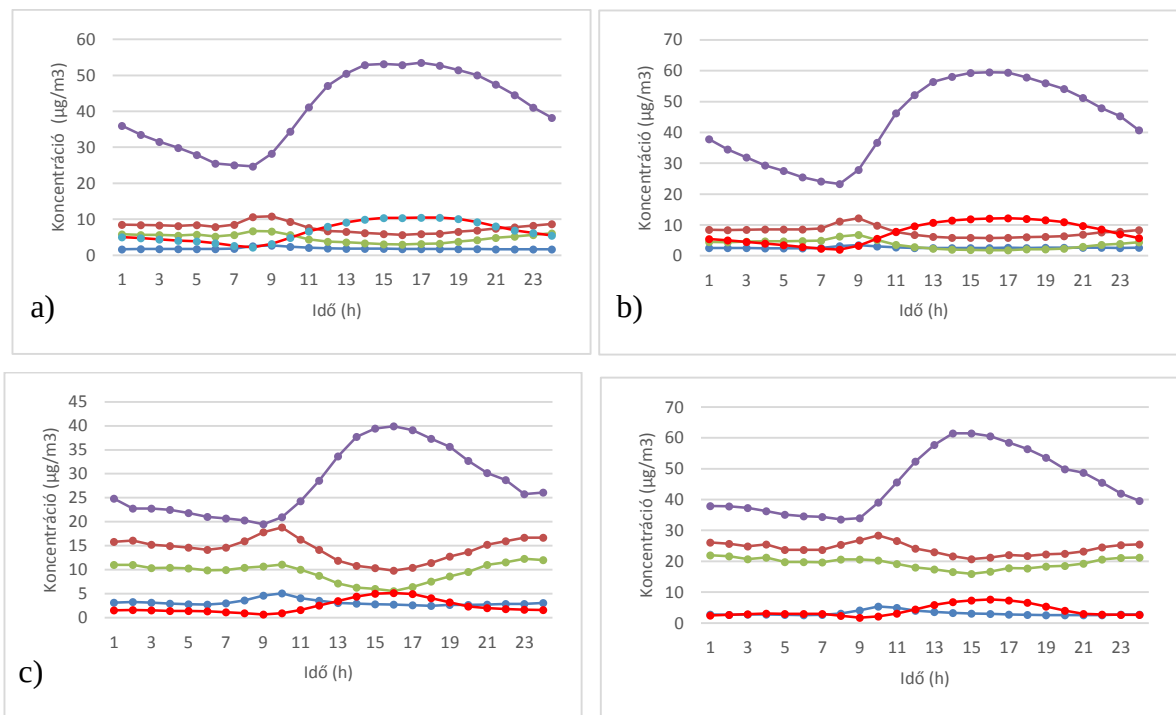
Az átlagos évi óras ózon és prekursorainak értékét elemezve megfigyelhetünk egy maximum értéket 07:00 és 11:00 óras periódus körül, amikor az ózonnak a napi legkisebb értéken van (2. ábra). Az ózon éves átlag óras korrelációja a két mérőállomás adatai között - Csíkszereda, illetve Zsögöd - egy pozitív szignifikáns statisztikai korrelációt mutat (3. táblázat).

Az évszakokat a hőmérséklet és a csapadék határozza meg, így a jelen tanulmányi periódust a négy évszakra oszthatjuk: tavasz (március 21 – június 21), nyár (június 22 – szeptember 22), ősz (szeptember 23 – december 21), tél (december 22 – március 21).

Vizsgálva a statikus stabilitást felfigyeltünk egy különös jelenségre, miszerint télen is megfigyelhetünk ózon koncentráció túllépéseket. Ez a Csíki-medence formájának köszönhető, mivel, mint más tál alakú medencék esetén is (Pudasainee, et al., 2006), számos szennyező anyag csapdába esik. Ez a jelenség többnyire a magas statikus stabilitás esetén fordul elő, így a legjellemzőbb meteorológiai paraméterek mellett elmondhatjuk, hogy egy igen fontos jelenség, amely befolyásolja az évszakok felszínközeli levegő minőségét

Az évszakok szerinti elemzés során egy képet kapunk a szezonális szennyezés karakterét illetően. A kevésbé korrelálódó (de továbbra is szignifikáns) adatokat ősszel, illetve télen figyelhetünk meg (3. ábra –b, c), míg jól korrelálódó adatokkal nyáron és tél végén, tavasszal találkozunk, amikor az ózon átlag óras koncentrációja megnövekedik (3. ábra – b, c). A hideg periódusban a növekvő forgalom, illetve az intenzív fűtés (Jaeglé, et al., 2003) (3. ábra – b, d) hatására megnövekedik az ózon prekursorok koncentrációja.

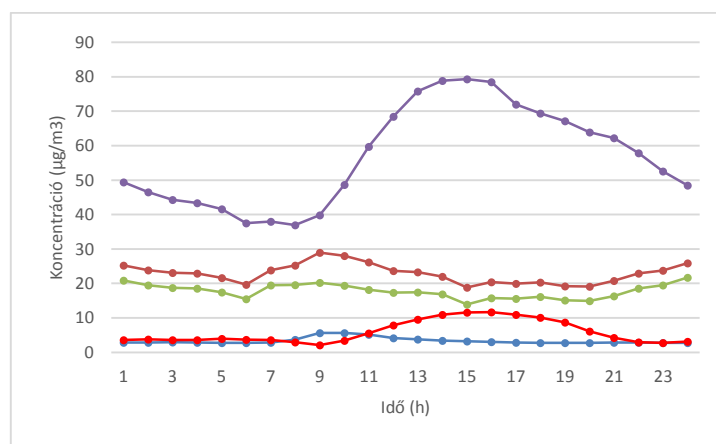
A napi változások foto-disszociációs rátája tükrözi a nappali változásokat (3. ábra) (Li, et al., 2013). A vizsgált adatok a két mérőállomáson hasonlóságot mutatnak az egy napi értékek és az éves óras ózon koncentráció között (2. ábra), megfigyelhetünk egy minimum koncentrációt a nyári és tavaszi évszakokban (3. ábra –a, b) reggel 8:00 órakor, illetve egy minimum koncentrációt reggel 9:00 órakor a téli és őszi évszakokban (3. ábra – c, d). A fotokémiát a napfény határozza meg, amelytől függ az egy napi ózon koncentráció változása is (Gerasopoulos, et al., 2006). A leginkább észlelhető különbségek a két mérőállomás között abban rejlik, hogy a zsögödi mérőállomás átlag óras téli értékei sok esetben meghaladják a nyári átlag óras koncentrációk értékét (3. ábra – c, d). Ez a tény egy statikus stabilitásnak köszönhető, különösen a téli időszakban, amikor a magas értékek tükröződnek az oszcilláló levegőrétegekben, amely feltétele a Brunt Väisälä frekvenciának, így a fokozott napsugárzás intenzitásának hiánya és a pozitív hőmérséklet ellensúlyozza az ózon kialakulását.



3. ábra: Ózon és prekursorai évszakos órás átlag koncentrációk alakulása. *Jelmagyarázata: lila – O₃ Zsögöd, bordó – NO_x Zsögöd, zöld – NO₂ Zsögöd, kék – NO Zsögöd, piros – O₃ Csíkszereda. Bal felső diagramtól haladva: a) tavasz, b) nyár, c) ősz, d) tél.*

Ez a jelenség állandósága a gáz prekursor részecskéinek hosszú időn át a zónában mérhető képződését eredményezi és ezzel párhuzamosan az ózon akkumulálást. Ezek az észrevételek alátámasztottak az irodalomban is, amelyek arra utalnak, hogy a téli időszak ózon keletkezése többnyire emberi tevékenységekből származik. Ilyen utalást *Liu, et al., (1987)* és *Schmitt, et al., (1994)* által leírt tanulmányban találunk. Az irodalmi részen kívül mindezt a jelenséget a statikus stabilitás értékehez viszonyítottuk. Összefoglalják, hogy a fotokémiai élettartama a troposzféri ózonnak a téli időszakban általában 200 nap, amely a felszínközeli ózon megnövekedéséhez vezet a távoli helyeken (*Liu, et al., 1987; Schmitt, et al., 1994*).

Az O₃ fotokémiai élettartama lényegében az egész téli szezonban jellemző, jelentős felhalmozódást mutat az O₃, de előfordulhat egy lassú O₃ termelés is. A lassú fotokémiai aktivitás megengedi az O₃ prekursorok beépülését a magas koncentrációba és transzportját a nagyobb területeken (*Crutzen, et al., 1983*). A csíkszeredai mérőállomáson ez a jelenség nem észlelhető, abból az okból kifolyólag, hogy a városi mikróklíma megfelelő háztartási fűtése indukál egy statikus stabilitás értékcsökkenést a levegő tömegben.



4. ábra: 2013. március koncentráció diagramja. Jelmagyarázata: lila – O_3 Zsögöd, bordó – NO_x Zsögöd, zöld – NO_2 Zsögöd, kék – NO Zsögöd, piros – O_3 Csíkszereda.

A csíkszeredai mérőállomáson nagyobb koncentrációkkal találkozunk a tavaszi, illetve a nyári időszakban (3. ábra –a, b).

A márciusi ózon átlag napi órás koncentrációk (4. ábra) összehasonlítása mind a négy évszakkal, kiemelkedőek a magas értékek, amelyeket a tanszportáladó ózon határoz meg és a VOC emissziók, amelyek nagyon intenzívek a márciusi hónapban (Collins, et al., 2003).

3.2. ÓZON KONCENTRÁCIÓ VÁLTOZÁS HÉTKÖZNAPO, HÉTVÉGÉN

A vizsgált felszínközeli ózon koncentráció magasabb hétköznap, mint hétvégén (hétvégi hatás) (Lawrence, 2003; Altshuler, et al., 1995; Blanchard, et al., 2001; Marr, et al., 2002). Ez a hétvégi hatás mechanizmusa még mindig nem tisztázott (Pudasainee, et al., 2006).

4. táblázat: Átlag NO , NO_2 , NO_x és O_3 érték változások hétköznapi és hétvégi időszakban, egész évre viszonyítva

	NO	NO₂	NO_x	O₃
<i>egész év</i>	2.695	9.289	13.419	39.463
<i>kétköznapi</i>	+1.818	-0.194	+0.417	-0.522
<i>hétvége</i>	-4.712	-0.517	-1.796	+1.191
<i>átmeneti időszak</i>	-6.414	-0.324	-2.204	+1.722

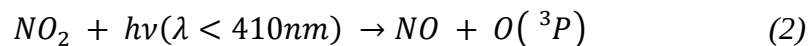
Egyetértésben a fent említett szerzőkkel ez az effektus megfelel: a hét napjai között időben eltérő a NO_x kibocsátásnak, valamint átvitel az ózon és prekursorai között péntek és szombat éjszaka és a fokozott hétköznapi emisszió kibocsátásnak. *Marr, et al, (2002)* által javasolt teória szerint a kevésbé abszorbeálódó napfény megfelel egy alacsonyabb, finomabb részecskék koncentrációjának, amely az ózon koncentráció hétköznapi növekedését eredményezi. A mi esetünkben egyetértve *Pudasainee, et al., (2006)* cikkével bizonyos mértékben megfelel a magyarázata az ózon pusztulás mechanizmusára. Az alacsony, NO és VOC értékek hétköznapi reggel bocsátódnak ki, ilyenkor kevesebb O₃ képződik és napközben az ki is merül. Ennek köszönhetően változások vannak az ózon koncentrációban. Tulajdonképpen hétköznapi magas a közforgalom és az ipari emisszió kibocsátás, így a szennyező részecskék visszaverik a napsugarakat. Hétvégén ez a jelenség alacsonyabb, így a napsugárzás több ózont képes létrehozni.

A 4. táblázat bemutatja a statisztikai számítási részét a szennyező gázokra - NO, NO₂ és O₃ - a tanulmányozott periódus alatt. A mért ózon koncentráció hétvégén 1.191%-al magasabb, mint az átlag és 1.722%-al, mint hétköznapi.

3.3. TROPOSZFÉRAI ÓZON TERMÉSZETES KIALAKULÁSA

A tanulmányozott 2012 év időszaka alatt változó az ózon koncentrációja, amely a meteorológiai körülmények változásának köszönhető, így nem ellenőrizhető, hogy a felhalmozódott ózon legtöbbször pontosan disszociál-e NO₂-re (*Clapp, et al., 2001; Nishanth, et al., 2011*).

Az átalakítást O₃, NO és NO₂-vé légköri körülmények között (*Han, et al., 2011*) általában a következő reakció uralja (*Leighton, 1961*):



ahol: M jelölhet bármilyen légköri elemet, mint katalizátort. Az ózon így képes átalakulni, elbomlani NO-val reagálva:



A keletkezett NO₂ arányos a reakcióban résztvevő elemekkel, ezt fejezi ki a jelenlévő különböző komponensek mól száma:

$$n_i/n_{tot} \quad (5)$$

ahol: n_i a komponens i mól száma, és a n_{tot} a reakcióban résztvevő reaktánsok mól száma. Bár olyan esetekben, amikor több megfelelő paraméter van jelen, akkor a résztvevő reaktánsok kapnak nagyobb szerepet, keverék arány lesz:

$$r_i = \frac{n_i}{n_{tot}-n_i} \quad (6)$$

A reakció hatása (2) és (4), amelyek egy ciklust alkotnak egy nem kémiai hálóval. A reakció általános hatása (3) egy reverz reakció (4). Ezek a reakciók megmutatják a rendszer végét, amely egy általános következmény, felosztva a NO_x és a komponensei a NO és NO₂ között, és az oxidáns (OX) és komponensei az O₃ és NO₂ között (az O₃ és NO₂ összege), de az össz keverék arány mindkettő, a NO_x és OX, változatlanok (*Clapp, et al., 2001*).

A 5. ábra adatai megmutatják, hogy alacsonyabb szinteken a NO a fő komponense a NO_x-nak, ahol a NO₂ dominál ott magasabb a keverési arány. A 6. ábra néhány nappali O₃ és NO₂ adatot ábrázol a lineáris NO_x skálán. Tisztán megfigyelhető a belső átalakulás az O₃ és NO₂ között a NO_x függvényében, de így is kimutatható, hogy a NO₂ szint folyamatosan növekedik a NO_x függvényében, amely majdnem befejezi az O₃ bomlását. Különös hangsúlyt fektetve arra, hogy hogyan hozza létre az „oxidatív” réteget, valamint, hogy OX (O₃ és NO₂ összege) változik a NO_x szintjével.

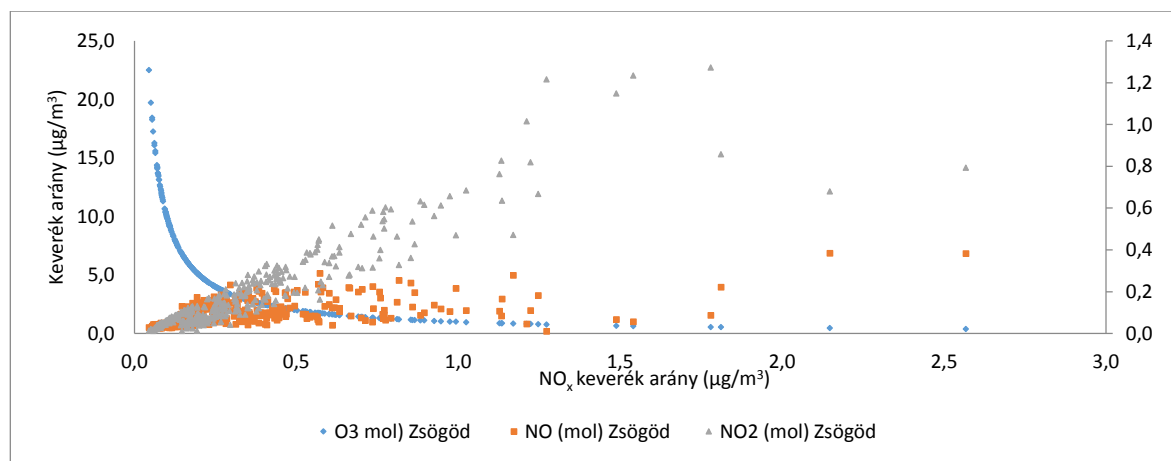
A 7. ábra az össz OX-t jeleníti meg a lineárisan növekvő NO_x-al, figyelembe véve a teljes tartományt, úgy hogy az OX szint megadja a NO_x szintjét – független hozzájárulással és a NO_x – függő hozzájárulással (*Clapp, et al., 2001*). Az előbbi gyakorlatilag egy regionális hozzájárulás, amely megegyezik a regionális háttér O₃ szintjével, míg az utóbbi gyakorlatilag egy helyi hozzájárulás, amely korrelál az elsődleges szennyező prekursorok szintjével.

Az egyik legfontosabb európai eredmény az elsődleges ózon (természetes) történelmi háttér szintjével kapcsolatosan, ami *Scheel, et al. (1997)* és *Lindskog, et al., (2001)* munkájához kapcsolódik, és ugyancsak ezt vizsgálta felül, illetve összegezte az Atmospheric Composition Change Network of Excellence funded by the European Community - ACCENT 2006.

A természetes összetevők, többek között a nitrogén-oxidok természetes kibocsátása a talajokból, mikrobiális folyamatok következményeként, valamint villámlások, erdőtüzekből stb. származik. További más természetes forrásai a metán, amely kibocsátásának helyszíne a vizes környezet, mocsarak, valamint geológiai és geotermikus szivárgások stb.

A 6. ábrát elemezve megjegyezhetjük, hogy a természetes ózon alapértékek magasabbak ($38.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mint az európai szabványok által meghatározott értékek ($37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Scheel, et al., 1997; $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Auvray, et al., 2005; $30 - 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ACCENT 2006). Ez a magasabb érték a természetes VOC-nak köszönhető, amely domináns forrása a vegetáció (Constable, et al., 1999), elsősorban a tűlevelűek, vagyis a csíki domborzatra jellemző összefüggő, masszív erdőségek. A vegetatívan kibocsátott VOC főleg terpének, amely nagyon reaktív az ózon formáival, és amely szintén aktívabb az erős napsugárzás és magas hőmérséklet hatására, ezért ez kedvező feltétel az ózon termeléséhez (Reid, 2007).

Természetes ózon kialakulásának egy másik lehetséges formája a légkörben, amikor a sztratoszféri ózon a troposzférába transzportálódik (Collins, et al., 2003). Ugyanakkor a helyi, NO_x függő hozzájárulás eredményez több más forrást is, a legnyilvánvalóbb, hogy a közvetlen kibocsátás egy része NO_x , leginkább NO_2 formában. Városi környezetben a domináns NO_x forrásnak a közúti forgalmat mondhatjuk (Niemeier, et al., 2006).

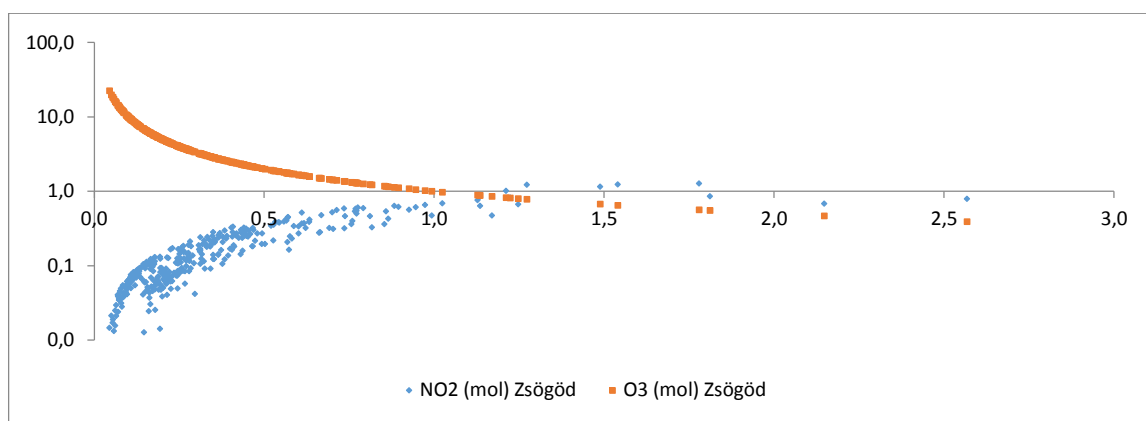


5. ábra: O_3 , NO és NO_2 keverék aránya a NO_x szint függvényében. Az adatok minden egyes napra mutatják a tanulmányozott periódust. A jobb oldalon a NO és NO_2 másodlagos tengelyét láthatjuk.

A NO reakciója a molekuláris oxigénnel biztosítja a termikus oxidáló forrás hozzáadását:

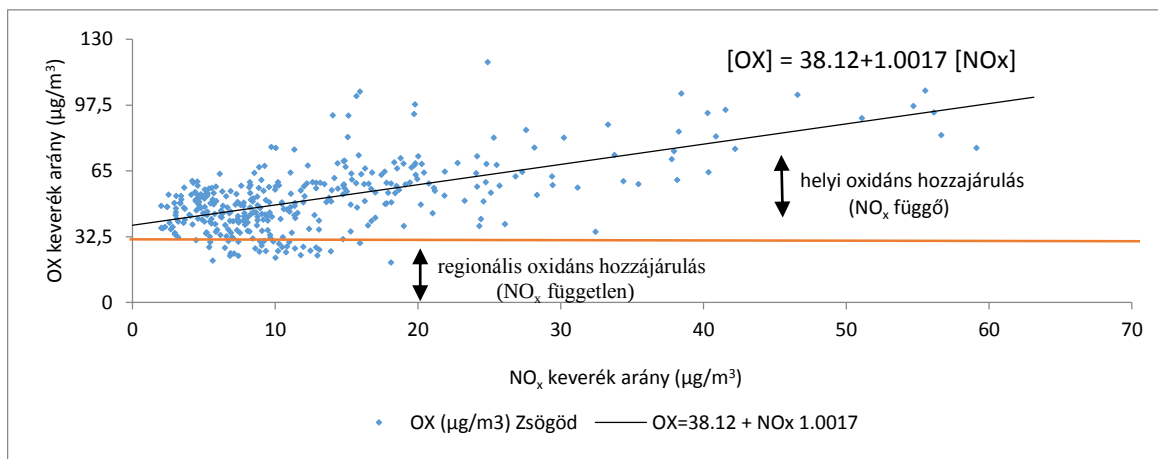


Ennek a reakciónak a mértéke erősen függ a NO koncentrációtól (Clapp, et al., 2001). Ez a reakció minden bizonnyal feltételezi, hogy jelentős mértékben hozzájáruljon a NO₂ képződés a téli időszakban történő szennyezések által, amikor egy sekély inverziós réteg is vezethet a magas NO_x szint kombinálódásához és a stagnáló levegő periódusaihoz egy vagy több napon át (Bower, et al., 1994).



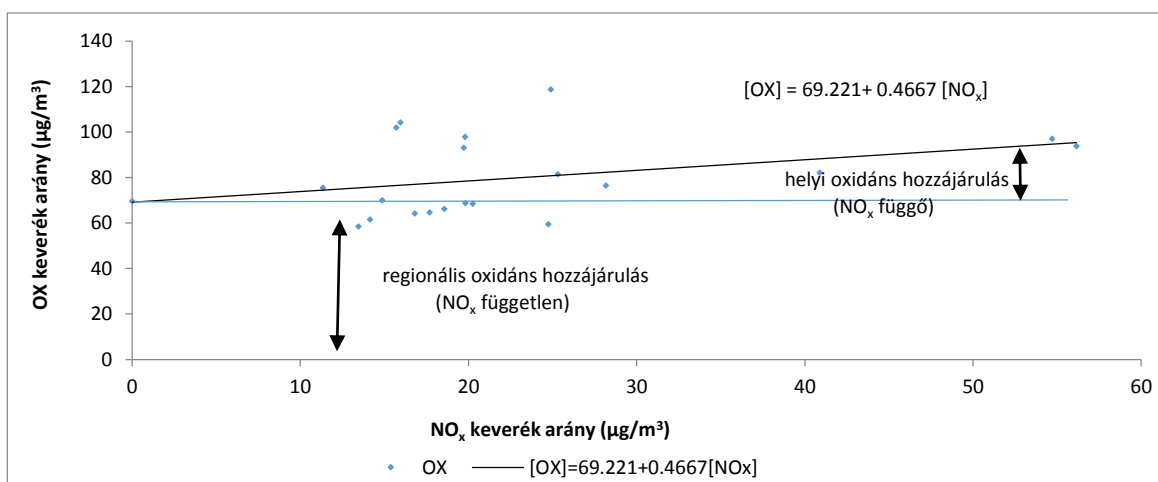
6. ábra: Logaritmikus ábra a nappali átlag keverési arány változásokra az O₃ és NO₂ elemekre, a NO_x szint függvényében. Az adatsort a mól számok és a keverék arány meghatározásával számoltuk ki.

Ez a reakció, miszerint a napfény által kezdeményezett, szabad gyökös katalizált lebomlását a VOC-nak, NO_x jelenlétében, NO majd NO₂ oxidálásához vezet (Atkinson, et al., 1998; Jenkin, et al., 2000). A Csíki-medence domborzata helyi oxidáló forrása a direkt NO₂ kibocsátás, a termikus reakciójú, NO O₂ –vé reagál magas NO_x és más emisszió források termékeivel, elősegítve a NO majd NO₂ konverzióját.



7. ábra: Éves átlag nappali változások az oxidáns (OX) keverék arányára a NO_x szint függvényében. A feltüntetett adatok egész napra vonatkoznak a vizsgált periódusban. A sor meghatározására regresszió analízist használtunk (Clapp, et al., 2001).

Az 8. ábra az oxidáns (OX) nappali átlag keverési arány változásai a NO_x szint függvényében mutatja. Március 01-től 20-ig megfigyelhetjük a sztratoszféri ózon transzportját és a vegetáció kezdeti periódusát, amely nyilvánvalóan a VOC keletkezésén át, értelemszerűen magas O_3 értékhez vezet és növeli az alap, természetes OX koncentráció értékét $31.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -al összehasonlítva az oxidáns (OX) nappali átlag keverék arány változásaival a NO_x szint függvényében.



8. ábra: Az oxidáns (OX) nappali átlag keverék arány változásai a NO_x szint függvényében. Jelen adatok egész napra vonatkoznak március 1 és 20 között. A sor meghatározására regresszió analízist használtunk (Clapp, et al., 2001).

3.4. ÓZON KONCENTRÁCIÓ HATÁSA AZ EMBERI EGÉSZSÉGRE ÉS A VEGETÁCIÓRA

A United Nations Economic Commission for Europe (UNECE, 2004) és a Task Force on Health javasolt egy új mutatót az egészségre káros ózon koncentráció kiszámolására. A mutató az akkumulált többlet koncentrációt, amely magasabb, mint 60 ppb, vagyis $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Accumulated exposure Over Threshold - AOT₆₀), lecserélte a SOMO₃₅ mutatóra, amely az emberi éves ózon kockázat becslésén alapszik (UNECE, 2004). Ez a SOMO₃₅ a napi legnagyobb 8 órás érték átlaga, amely értékeket viszonyítjuk a 35 ppb ($70 \mu\text{g}/\text{m}^3$) határértékhez. A becsült SOMO₃₅ értékét a túllépések összegéből számoljuk ki (Anderson, et al., 2004). A használt 24-órás átlagok, 00:00 (éjfél) órától 23:00 óráig:

$$A_{v_i} = \text{average}(h, h - 1, \dots, h - 6, h - 7) \quad (8)$$

ahol $h = 0\text{-től } 23$

Minden nap i , a maximum átlag akkor:

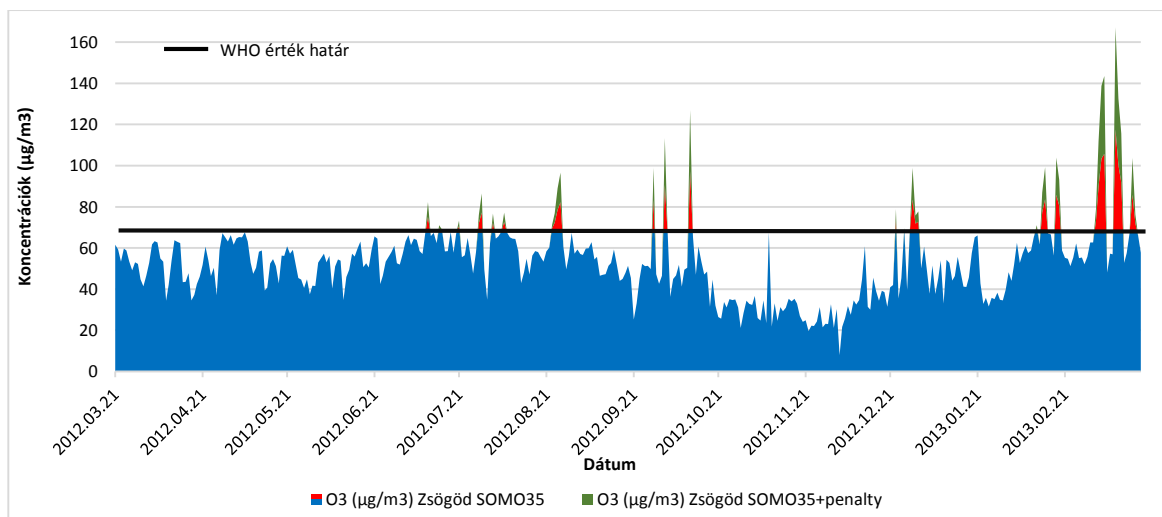
$$M_i = \text{Max}(A_{v_i}) \quad (9)$$

A SOMO₃₅ mutató képlete:

$$\text{SOMO}_{35} = \frac{\sum_i O_{v_i}}{N} \quad (10)$$

$$O_{v_i} = M_i - 70 \text{ ha } M_i \geq 70; \quad (11)$$

ahol: 70 - 35 ppb ($70 \mu\text{g}/\text{m}^3$) határérték.



9. ábra: SOMO₃₅ ábra a zsögödi (kék) mérőállomások adatai alapján, valamint a penalty faktorról számolt SOMO₃₅ változása (zöld). A piros színnel jelölt terület jelöli a megengedett határérték fölötti túllépéseket a SOMO₃₅ esetén.

Az ózon nincs káros hatással az emberi egészségre a $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ koncentráció alatt. Az 9. ábra a SOMO_{35} értékek alapján készült, amelyen jól láthatóak az esetleges túllépések, illetve, hogy ezek csak néhány nap esetében figyelhetők meg. A nagyobb hozzájárulás a SOMO_{35} -höz, a késő téli és tavaszi hónapokban, de nyári hónapokban is észlelhető (9. ábra), amikor azonosíthatóak a túllépések a megengedett határértéken.

A troposzféri ózon koncentráció káros hatását a vegetáción is kifejti (US EPA, 1996; Fuhrer, et al. 1997). A hatás mértékét különböző mutatókkal vizsgálhatjuk. Jelen esetben az AOT40 és a W126 mutatókat alkalmazzuk (Ellingsen, et al, 2008). Az AOT40 azon napos órák ($>50 \text{ W}/\text{m}^2$) összege, ahol az ózon mennyiségi keverés arány (vmr) nagyobb, mint $40 \text{ nmol}/\text{mol}$ (Ellingsen, et al., 2008; Fuhrer, 2009; Avnery. et al., 2011):

$$\text{AOT40} = \sum_{i=1}^n [\text{O}_3 - 40]_i \quad \text{ahol } \text{O}_3 > 40 \text{ nmol}/\text{mol} \quad (12)$$

ahol: O_3 órás ózon vmr nmol/mol -ban kifejezve és n azon órák száma, amikor $\text{O}_3 > 40 \text{ nmol}/\text{mol}$.

A W126 a 24 órás ózon vmr súlyozott összege (Paoletti, et al., 2007; Ellingsen, et al., 2008; Fuhrer, 2009):

$$\text{W126} = \sum_{i=1}^n [\text{O}_3]_i \cdot w_i \quad (13)$$

ahol:

$$w_i = \frac{1}{1 + 4403 \cdot \exp(-0,126 \cdot \text{O}_{3i})} \quad (14)$$

és O_{3i} az órás ózon vmr nmol/mol -ban kifejezve.

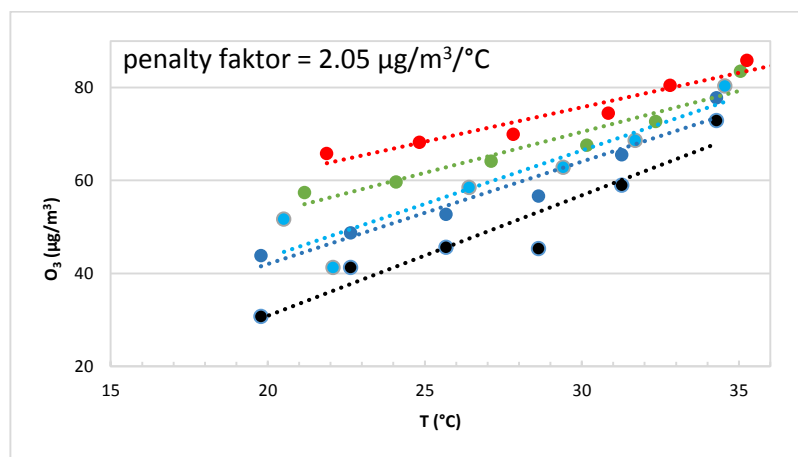
A törvénykezés által megszabott határértékek különböző nagyságrendűek. Az UNECE (2004) $5000 \text{ nmol}/\text{mol}$ értéket, valamint az EU (2010) $6000 \text{ nmol}/\text{mol}$ értéket szabott meg hosszú távon az AOT40 mutató határértékének (Gerosa, et al., 2007), illetve időszakos, három hónapos határérték ($\text{AOT40}_{3\text{m}}$) május – júliusi időszakra $9000 \text{ nmol}/\text{mol}$ (Gerosa, et al., 2007; Paoletti, et al., 2007). Az általunk számolt AOT40 érték egész évre $931,3373 \text{ nmol}/\text{mol}$. A határértékkel összehasonlítva elmondható, hogy jóval a káros szint alatt van. Hasonlóan az Ellingsem et. al. (2008) közép-európai vizsgálatához a három hónapos AOT40 eredmények különböző értékeket adtak. A növényi produkció időszakában (május-július) az $\text{AOT40}_{3\text{m}}$ értéke lecsökken $84,5383 \text{ nmol}/\text{mol}$ -ra.

Ugyanakkor az erdő produktív időszakára (április-szeptember) számolva ez az AOT40_F érték megugrik 222,3448 nmol/mol értékre. A W126 értékei is hasonló tendenciát mutatnak, a teljes évre számolva 2090,3478 nmol/mol, május-július időszakban 503,7117 nmol/mol, míg az április-szeptember időszakra 974,7843 nmol/mol. A W126 mutatónak nincs törvényesen meghatározott határértéke, (Lefohn & Musselman, 2007; 2012) de összehasonlítva az AOT40 mutató értékeivel, valamint az Elinggsem et. al. (2008) kapott eredményeivel elmondhatjuk, hogy az értékek nem károsak a vegetációra nézve.

3.5. ÓZON KONCENTRÁCIÓ MUTATÓK

A magas környezeti hőmérséklet intenzív fotokémiai reakciókat indukál, amelyek terméke a troposzféri ózon. Ez a jelenség leírható a penalty faktorról (He, et al., 2013). Bloomer, et al. (2009) megfogalmazásával élve nem más, mint az ózon/hőmérséklet összefüggés definíciója. Meghatározható, mint $\frac{\partial[O_3]}{\partial T}$.

Kiszámolásához a 19-37°C hőmérséklet intervallumot használtuk (Bloomer, et al, 2008), amelyet 3°C-ként szétvallogattunk csoportokra. Ezen csoportok segítségével százalékos rangsor értékeket számoltunk, amely egy tartományban megtalálható értékek k -adik százalékos rangsorát, azaz százalékosztályát adja eredményül. A százalékosztály eredményül az adatsorozatra vonatkozó skálaértéket adja, amely az adatsorozat legkisebb értékétől ($\alpha = 0$) a legnagyobbig ($\alpha = 1$) terjed. $\alpha = 25\%$ esetén a százalékosztály az első kvartilist jelenti, $\alpha = 50\%$ esetén pedig a középso értéket (medián).

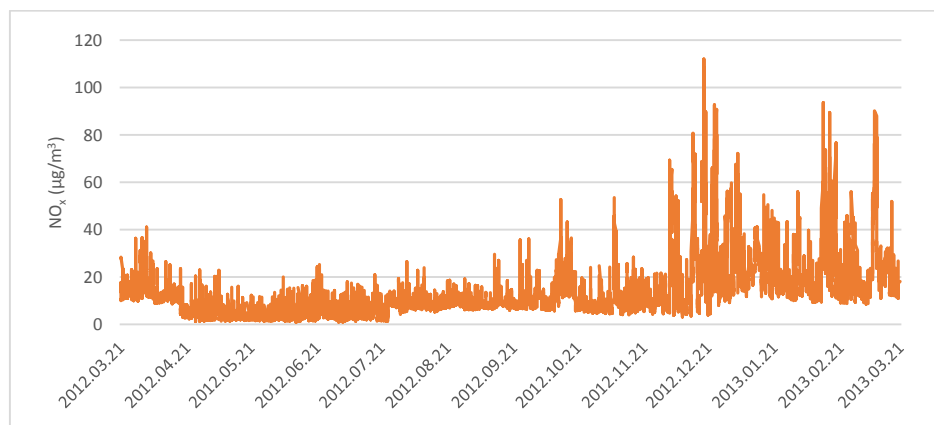


10. ábra: A zsögödi mérőállomás adatai alapján ábrázolt penalty faktor. Jelmagyarázat: piros – 95 százalékos rangsor– 75 százalékos rangsor, világoskék – 50 százalékos rangsor, sötétkék – 25 százalékos rangsor, fekete – 5 százalékos rangsor.

Az átlag meredekséget, amely megadja a penalty faktor értékét, az öt százalékos rangsor (5%, 25%, 50%, 75%, 95%) meredekségéből kapjuk meg, amelyek közül a minimális érték a 95 százalékos rangsor meredeksége $1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$, míg a legnagyobb a $2.51 \mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ meredekség az 5 százalékos rangsorra jellemző. Az átlag meredekség $2.05 \mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$, amely hasonló a *Bloomer et al.* (2008) által meghatározott meredekségi értékekhez, amelyek 2.55 illetve $6.46 \mu\text{g}/\text{m}^3/^\circ\text{C}$ között mozognak.

Csíkszereda viszonylatban kisebb értékről beszélhetünk, melynek lehetséges oka az ipar megszűnése, ezzel a NO_x kibocsátás csökkenése. Ugyanakkor a gépkocsi és a biomassza égetés magas NO_x kibocsátása jelentősen hozzájárul a faktor és az ózon képződés emelkedéséhez, illetve állandóságához.

A tanulmányozott penalty faktor több kutatás szerint is csökkenést mutat tiszta légkörben (*Wu et al., 2008, Bloomer et al., 2008*). Feltételezve, hogy a NO_x kibocsátás folyamatosan csökken, a felszínközeli ózon és a penalty faktor is javul. Abban az időszakban, amikor a NO_x kibocsátás értéke folyamatosan növekedik, az ózon is folyamatos növekedést mutat, ha a hőmérséklet is emelkedik. Esetünkben az őszi és téli periódus mutat emelkedő NO_x kibocsátást, a gépjárművek és főként a biomassza égetésből kifolyólag, míg a NO_x csökkenése a nyári és tavaszi időszakokra tevődik (11. ábra).



11. ábra: NO_x koncentráció ábrázolása a tanulmányozott év folyamán

A globális éghajlatváltozás várhatóan növeli a felszínközeli hőmérsékletet és súlyosbítja a légszennyezést (*Jacob, et al., 2009*). A bemutatott penalty faktor is bizonyítja, hogy a Csíki-medencében is észlelhető már a magas ózon koncentráció. A statisztikai analízisünk során kimutattuk, hogy 1°C hőmérséklet emelkedés $2.05 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{O}_3$ növekedést mutat. Ez az eredmény rámutat a NO_x kibocsátás szükséges kontrolálására, amely effektíven a fotokémiai szmog csökkenését és a klímaváltozás lassítását idézné elő.

A *Bloomer et al.* (2008) által kifejlesztett módszer, megfelelően szemlélteti a légszennyezés faktorának fokozatos emelkedését, amely elsősorban a globális éghajlatváltozás és az emberi és környezeti egészség romlását vonja maga után.

A penalty faktort szeretném nagyobb intervallumban is vizsgálni a közeljövőben a teljes Csíki-medencére, felosztva 2001-2007, 2008-2014 intervallumokra.

A már említett felszínközeli ózon kapcsolatban áll a nem természetes elhalálozás kockázatával (*Bell, et al., 2004; Krewski, et al., 2009; Fann, et al. 2012*). Ezt az összefüggést leírhatjuk egy mortalitás képlettel (*Amann, et al., 2011*):

$$Mort = \frac{1}{365} \cdot Deaths \cdot RR_{O_3} \cdot O_{3i} \quad (15)$$

ahol:

Mort – elhalálozási esetek száma az ózon befolyása által

Deaths – betegség általi elhalálozások száma az adott év folyamán

O_{3i} – súlyozott $SOMO_{35}$ a népesség tekintetében

RR_{O_3} – relatív ózon kockázat (*Amann, et al., 2011*)

$$RR_{O_3} = e^{\beta_{O_3} \cdot \Delta O_3} \quad (16)$$

ahol:

β_{O_3} - 0.0007 (WHO (2004) származtatva, a 0.003/10 μ g/m³ O_3 az ajánlott érték, amely átkonvertálva 1 ppbV O_3 0,0007 értéket ad)

ΔO_3 - $SOMO_{35}$ /365 nap.

A mortalitás eredményeként kapott személy 0.40, amely tulajdonképpen a 2012 éves nem természetes elhalálozásokat 0.01%-ban okozza a troposzfériai ózon. A penalty faktort figyelembe véve ez az érték növekedik (9. ábra) 1.38-ra, vagyis ha a penalty faktorral szorozzuk az O_3 értékeket, majd ebből számolunk $SOMO_{35}$ és mortalitást kiderül, hogy 1°C hőmérséklet emelkedés során 1.38 személy lesz a mortalitási mutató. Az 9. ábra jól érzékelteti az említett túllépések arányát egy esetleges globális felmelegedés hatása során.

3.6. GAZDASÁGI SZÁMÍTÁS

A fent említett mortalitási mutató alapján kiszámoltuk az éves költségvetést, felhasználva a Hargita Megyei Egészségbiztosítási Pénztár adatait. Az éves 0,40 személy után eredményül 34,095 RON összeget kaptunk, ezt az összeget spórolhatná meg az állam az ózon koncentráció csökkenése esetén. Ez az érték a globális felmelegedés esetén számolt 1,38 személyre már felugrik 117,629 RON értékre.

Természetesen ez országos szinten válik érdekessé, ugyanakkor a pénzérték halmozódik, ha más szennyező gázokat (PM10, PM2.5, CO₂, CH₄ stb.) is figyelembe veszünk. Összességében valószínűsíthető, hogy jókora összeget spórolhatna meg a közegészségügy, valamint az ország is az ózon koncentrációjának megfelelő szintű csökkentésével.

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A napintenzitás, a környező hőmérséklet és a NO_x együtt magyarázzák a vizsgált felszínközeli ózon koncentráció változásait az adott területen. Az ózon a téli és nyári időszakban, magas statikus stabilitás esetén (amely egy sajátosság a Csíki-medencében) és ezen kívül még nyáron, amikor erős a napintenzitás és hosszúak a nappalok, stimulálja a fotokémiai reakciókat, így magas koncentrációban ózont hoz létre. Az egynapos ózon koncentráció ciklus napközben mutat csúcserőket, míg éjszaka kisebb koncentrációt figyelhetünk meg, valamint inverz kapcsolat lép fel az O_3 és NO_x között, amely bizonyítja az O_3 fotokémiai keletkezését.

A mért ózon koncentráció hétvégén magasabb, mint hétköznap. A hétvégi hatás némely mértékben magyarázatot ad az ózon pusztulás mechanizmusára. A használt irodalom szerint az OX szint az adott területen a független NO_x és a függő NO_x hozzájárulását használja. Az előbbi gyakorlatilag regionálisan használatos, amely megfelel a regionális felszínközeli ózon szintnek, míg az utóbbi gyakorlatilag a helyi hozzájárulást, amely korrelál az elsődleges szennyezés szintjével.

Az ózon átfedés egy természetes alap túlevelű vegetáció által meghatározott és gyakori inverziós jelenség, amikor a hideg levegő megterhelt a VOC-al.

A SOMO_{35} elemzésekor felfigyeltünk egy olyan rövid idő periódusra, amelyben az UNECE Task Force on Health által ajánlott és egyben megengedett határértékeket túllépi az ózon koncentráció, a már fent említett okokból kifolyólag.

Az ózon növekedő koncentrációja hatással van az ember egészségre, ugyanakkor a vegetáció károsodását is megfigyelhetjük. Az esetünkben számolt AOT40 és W126 mutatók értéke azt tükrözi, hogy nincs akkora koncentráció, hogy károsítsa a vegetációt, viszont a továbbiakban számolt mutatók tükrözik az emberi egészség és az ózon koncentráció kapcsolatát.

A penalty faktor, melynek vizsgálata során kiderült, hogy a globális felmelegedés során 1°C hőmérséklet emelkedéssel $2.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_3 növekedés észlelhető Csíkszereda légterében, már utal a koncentráció káros szintjére. Ez az eredmény rámutat a NO_x kibocsátás szükséges kontrolálására, amelynek hiányában az ózon koncentráció növekedéssel egyre szennyezettebb légteret kapunk.

Ezzel párhuzamosan a már említett emberi egészséget, vagyis a nem természetes elhalálozások számát is befolyásolja a növekedő ózon koncentráció. A 2012 év elhalálozási adatait felhasználva kiderült, hogy 0.40 személy halálát okozza az ózon koncentrációja. Tulajdonképpen kis befolyással bír az elhalálozási adatokra, viszont egy globális felmelegedés során, hasonló elhalálozási arányokkal számolva, 1°C hőmérséklet emelkedés során 1.38 személyre nő a mortalitási arány.

Figyelmeztetésként is felfogható, miszerint fontos az emisszió kibocsátás csökkentése úgy gazdaságilag, mint egészségügyi szempontból.

Pénzértékben kifejezve, illetve viszonyítva a csíki körzetnek kiosztott költségvetéshez, az ózon koncentráció által okozott mortalitás generál bizonyos kisebb összegeket, viszont ezt országos szinten vizsgálva, valamint a többi légszennyező gázok okozta mortalitási faktorát is hozzáadva nagyobb értéket kapunk.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsősorban szeretnénk megköszönni a Hargita Megyei Környezetvédelmi Ügynökségnek, hogy hozzáférhetővé tette számunkra a NO, NO₂, NO_x, O₃ és meteorológiai adatokat a kutatásunk részére, valamint koordinátorunknak Szép Róbert támogatását, segítségét és kitartását és nem utolsó sorban a Biomérnöki tanszék támogatását.

IRODALOMJEGYZÉK

- ACCENT**, 2006. *First ACCENT Symposium*. Urbino, Italy, Sept. 2005, Ed. F. Raes and J. Hjorth. Question answers may be found at <http://www.accent-network.org/index.cfm?objectid=6023C479-BCDC-BAD1-A0D3EB5D0C950580>
- Altshuler, S.L., Arcado, T.D. & Lawson, D.R.** 1995. *Weekday versus weekend ambient ozone concentrations:discussion and hypotheses with focus on Northern California*. J. Air Waste Manage. Assoc.; 45, 967–972.
- Amann, M., Bertok, I., Kleefeld, B.J., Cofala, J., Heyes, C., Isaksson, H.L., Klimont, Z., Nguyen, B., Posch, M., Rafaj, P., Sandler, R., Schöp, W., Wagner, F. & Winiwater, W.** 2011. *Cost-effective control of air qualityand greenhouse gases in Europe: Modeling and policy application*. Environ. Modell. Softw.; 1489-1501.
- Anderson, H.R., Atkinson, R.W., Peacock, J.L., Marston, L. & Konstantinou, K.** 2004. *Meta-analysis of time-series studies and panel studies of Particulate Matter (PM) and Ozone (O₃)*. Report of a WHO task group Department of Community Health Sciences, Epidemiology, St. George's Hospital Medical School, London, United Kingdom as part of the WHO project "Systemic Review of Health Aspects of Air Quality in Europe"
- Atkinson, R.** 1998. *Gas-phase degradation of organic compounds in the troposphere*. Pure Appl. Chem.; 70 (7), 1327–1334.
- Auvray, M., & Bey, I.** 2005. *Long-range transport to Europe: Seasonal variations and implications for the European ozone budget*. J. Geophys. Res.; 110, D11303.
- Avnery, S., Mauzerall, L.D., Liu, J. & Horowitz, W.L.** 2011. *Globan crop yeald reductions due to surface ozone expusure: 2. Year 2030 potential crop prodiction losses and economic damage under two scenarios of O₃ pollution*. Atmos. Environ.; 45, 2297-2309.
- Bell, M.L., McDermott, A., Zeger, S.L., Samet, J. & Dominici, F.** 2004. *Ozone and short-term mortality is 95 US urban communities, 1987-2000*. Journal of the American Medical Association.; 292, 2372-2378.
- Bell, M.L., Peng, R.D. & Dominici F.** 2006. *The exposure–response curve for ozone and risk of mortality and the adequacy of current ozone regulations*. Environ. Health Perspect.; 144.

- Blanchard, C.L. & Fairley, D.** 2001. *Spatial mapping of VOC and NO_x limitation of ozone formation in central California*. Atmos. Environ.; 35, 3861–3873.
- Bloomer, J.B.** 2008. *Air pollution response to changing weather and power plant emissions in the eastern United States*. Dissertation submitted to the Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
- Bloomer, B.J., Jeffrey, W.S., Charles, A.P., Ross, J.S. & Russell, R.D.** 2009. *Observed relationships of ozone air pollution with temperature and emissions*. Geophys. Res. Lett.; 36, L09803.
- Bogdan, O. & Niculescu, E.** 2004. *Specific climatic aspects of Giurgeu, Ciuc and Brasov depressions, Pedogenetic factors and processes in the temperate climatic zone, (Aspecte climatice specifice depresiunilor Giurgeu, Ciuc, Braşov, Factori şi procese pedogenetice în zona temperată)*. 2, Ser. Nouă, Univ. „Al. I. Cuza”, Iaşi, 3–115.
- Bower, J.S., Broughton, G.F.J., Stedman, J.R. & Williams, M.L.** 1994. *A winter NO₂ smog episode in the UK*. Atmos. Environ.; 28 (3), 461–475.
- Clapp, L.J., & Jenkinb, M.E.** 2001. *Analysis of the relationship between ambient levels of O₃, NO₂ and NO as a function of NO_x in the UK*. Atmos. Environ.; 35, 6391–6405.
- Colbeck, I. & MacKenzie, A.R.** 1994. *Air pollution by photochemical oxidation*. Elsevier.; New York, 12.
- Collins, J.W., Derwent, R.G., Garnier, B., Johnson, C.E., Sanderson, M.G. & Stevenson, D.S.** 2003. *Effect of stratosphere-troposphere exchange on the future tropospheric ozone trend*. J. Geophys. res.; USA, 108.
- Constable, J.V.H., Guenther, A.B., Schimel, D.S. & Monson, R.K.** 1999. *Modelling changes in VOC emission in response to climate change in the continental United States*. Glob. Change Biol.; 5, (7), 791–806.
- Crutzen, P.J. & Gidel, L.T.** 1983. *A Two-Dimensional Photochemical Model of the Atmosphere 2: The Tropospheric Budgets of the Anthropogenic Chlorocarbons CO, CH₄, CH₃Cl and The Effect of Various NO_x Sources on Tropospheric Ozone*. J. Geophys Res.; 88, 6641–6661.
- Dahl, R.** 2006. *Ozone Overload: Current Standards May Not Protect Health*. Environ. Health Persp.; 144.
- Directive, 2008/50/EC** Eur-lex. europa.eu. - 2013.01.17.
- Divéky, E.** 2004. *A felszínközeli ózon mérése és vizsgálata Magyarországon*.

- Elingsem, K., Gauss, M., Dingenen, V.R., Dentener, J.F., Emberson, L., Fiore, M.A., Schultz, G.M., Stevenson, S.D., Ashmore, R.M., Atherton, S.C., Bergmann, J.D., Bey, I., Butler, T., Drevet, J., Eskes, H., Hauglustaine, A.D., Isaksen, A.S.I., Horowitz, W.L., Krol, M., Lamarque, F.J., Lawrence, G.M., Noije, V.T., Pyle, J., Rast, S., Rodriguez, J., Savage, N., Strahan, S., Sudo, K., Szopa, S. & Wild, O.** 2008. *Global ozone and air quality: a multi-model assessment of risks to human health and crops*. Atmos. Chem. Phys. Discuss.; 8, 2163-2223.
- Fann, N., Lamson, A.D., Anenberg, S.C., Wesson, K., Risley, D. & Hubbell, B.J.** 2012. *Estimating the national public health burden associated with exposure to ambient PM_{2.5} and ozone*. Risk Analysis.; 32, 81-95.
- Fuhrer, J., Skarby, L. & Ashmore, R.M.** 1997. *Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe*. Environmental Pollution.; 97, 91-106.
- Fuhrer, J.** 2009. *Ozone risk for crops and pastures in present and future climates*. Naturwissenschaften.; 96, 173-194.
- Gerasopoulos, E., Giorgos, K., Mihalidis, V., Christos, D., Nikolaos, M. & Maria, K.** 2006. *Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean*. Atmos. Environ.; 40, 3057–3069.
- Gerosa, G., Feretti, M., Bussotti, F. & Rocchini, D.** 2007. *Estimates of ozone AOT₄₀ from passive sampling in forest site in South-Western Europe*. Environmental Pollution.; 145, 629-635.
- Han, S., Bian, H., Feng, Y., Liu, A., Li, X., Fang, Z. & Zhang, X.** 2011. *Analysis of the relationship between O₃, NO and NO₂ in Tianjin, China*. Aerosol and Air Quality Research, 11, 128–139.
- He, H., Hembeck, L., Hosley, M.K., Caty, P.T., Salawitch, J.R. & Dickerson, R.R.** 2013. *High ozone concentrations on hot days: The role of electric power demand and NO_x emissions*. Geophys. Res. Lett.; 40, 1-4.
- Holton, J.R., Haynes, P.H., McIntyre, M.E., Douglass, A.R., Rood, R.B. & Pfister, L.** 1995. *Stratosphere-troposphere exchange*. Rev. Geophys.; 4, 403–439.
- Jacob, D.J. & Darrel, A.W.** 2009. *Effect of climate change on air quality*. Atmos. Environ.; 43, 51-63.
- Jaeglé, L., Steinberger, L., Martin, M.V. & Chance, K.** 2005. *Global partitioning of NO_x sources using satellite observations: Relative roles of fossil fuel combustion, biomass burning and soil emissions*. Faraday Discuss. 130, 407–423.

- Jánosi, I. & Tél, T.** 2012. *Bevezetés a környezeti áramlások fizikájába.* Léggöri, óceáni folyamatok és éghajlati hatásai.; ELTE TTK Fizikai Intézet, 5–13.
- Jenkin, M.E. & Clemitshaw, K.C.** 2000. *Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer.* Atmos. Environ.; 34, 2499–2527.
- Jonson, J.E., Simpson, D., Fagerli, H. & Solberg, S.** 2006. *Can we explain the trends in european ozone levels?.* Atmos. Chem. Phys. Discuss.; 5, 5957–5985.
- Krewski, D., Jerrett, M., Burnett, R.T., Ma, R., Hughes, E., Shi, Y, Turner, C., Pope, C.A, Thurston, G., Calle, E.E. & Thunt M.J.** 2009. *Extended follow-up and spatial analysis of the American Cancer Society study linking particulate air pollution and mortality.* HEI Research Report, 140. Boston, MA: Health Effects Institute.
- Kristó, A.** 1994. *Environmental assessment and pollution sources of the Csík-basins.* Csíki Zöld Füzetek.; 1, 7–26.
- Lagner, J., Engardt, M., & Andersson, C.** 2012. *European summer surface ozone 1990-2100.* Atmos. Chem. Phys.; 12, 10097–10105.
- Lawrence, C.L.** 2003. *The ozone weekend effect in California.* – Staff Report. The Planning and Technical Support Division. The Research Division, California Air Resources Board, Sacramento, CA, 30 May.
- Leighton, P.A.** 1961. *Photochemistry of Air Pollution.* Academic Press.; New York.
- Lefohn, S.A. & Musselman, C.R.** 2012. *Development of Ozone Threshold for Vegetation Air Quality Related Value (AQRV).* Submitted to Forest County Potawatomi Community and Forest Country Potawatomi Community Natural Resources Departmen. P.O. Box 340, Crandon, WI 54520.
- Li, P., Xin, J., Bai, X., Wang., Y., Wand, S., Liu, S. & Feng X.** 2013. *Observational studies and statistical early warning of surface ozone pollution in Tangshan, the largest heavy industry city of North China.* Int. J. Environ. Res. Public. Health.; 10, 1048–1061.
- Lindskog, A. & Kindbom, K.** 2001. *Ozone in Remote Areas: Seasonal Cycles. and trends.* Proceedings of Photooxidants, Particles, and Haze across the Arctic and North Atlantic: Transport, Observations and Model, Columbia University, Palisade NY.; 12–15.
- Liu, S.C., Trainer, M., Fehsenfeld, C.F., Parrish, D.D., Williams, J.E., Fahey, W.D., Hübler, G. & Murphy, C.P.** 1987. *Ozone production in the rural troposphere and*

- the implications for regional and global ozone distributions. Issue D4.; 92, 4191–4207.*
- Marr, L.C. & Harley, R.A.** 2002. *Modeling the effect of weekday weekend differences in motor vehicle emissions on photochemical pollution in Central California.* Environ. Sci. Technol.; 36, 4099–4106.
- Marr, L.C. & Harley, R.A.** 2002. *Spectral analysis of weekday weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide and non-methane hydrocarbon time series in California.* Atmos. Environ.; 36, 2327–2335.
- Mészáros, E.** 1993. *Légkörtan.* Veszprémi Egyetemi Kiadó.; Veszprém
- Mészáros, E.** 1997. *Levegőkémia.* Veszprémi Egyetemi Kiadó.; Veszprém.
- Monteiro, A., Carvalho, A., Ribeiro, I., Scotto, M., Barbosa, S., Alonso, A., Baldasano, M.J., Pay, T.M., Miranda, I.A. & Borrego, C.** 2012. *Trends in ozone concentrations in the Iberian Peninsula by quantile regression and clustering.* Atmos. Environ.; New York, 56, 184–193.
- Musselman, C.R. & Lefohn, S.A.** 2007. *The Use of Critical Levels for Determining Plant Response to Ozone in Europe and in North America.* The Scientific World Journal.; 7(S1), 15-21.
- Nevers, N.D.** 2000. *Air Pollution Control Engineering, second ed.* McGraw-Hill Companies. New York, 571–572.
- Padusainee, D., Sapkota, B., Shrestha, L.M., Kaga, A., Kondo, A. & Inoue, Y.** 2006. *Ground level ozone concentrations and its association with NO_x and meteorological parameters in Kathmandu valley, Nepal.* Atmos. Environ.; 8081–8087.
- Paoletti, E., Marco, D.A. & Racalbuto, S.** 2007. *Why Should We Calculate Complex Indices of Ozone Exposure? Results from Mediterranean Background Sites.* Environ. Monit. Assess.; 128, 19-30.
- Peringotti, D., Rossa, A., Ferrario, M., Sansone, M. & Benassi, A.** 2007. *Influence of PBL stability on the diurnal cycle of PM₁₀ concentration.* Meteorol. Z.; Stuttgart
- Reid, N.** 2007. *A Review of Background Ozone in the Troposphere.* Transboundary Science Unit Ontario Ministry of the Environment PIBS: 6424e.
- Scheel, H.E., Areskoug, H., Geiss, H., Gomiscek, B., Granby, K., Haszpra, L., Klasinc, L., Kley, D., Laurila, T., Lindskog, A., Roemer, M., Schmitt, R., Simmonds, P., Solberg, S. & Toupance, G.** 1997. *On the Spatial Distribution and Seasonal Variation of Lower-Troposphere Ozone over Europe.* J. Atmos. Chem.; 28, 11–28.

- Schmitt, R., Matuska, P., Carretero, P., Hanson, L. & Thomas, K.** 1994. *Ozon in der freien Troposphäre: Produktion und großräumiger Transport. Abschlußbericht des Vorhabens 07 EU 764.* Bundes minister für Forschung und Technologie, Meteorologie Consult GmbH, Glashütten, 71.
- Seung, B.L., Gwi, N.B., Young, M.L., Kil, C.M. & Mansoo, C.** 2010. *Correlation between Light Intensity and Ozone Formation for Photochemical Smog in Urban Air of Seoul.* Aerosol Air Qual. Res.; 10, 540–549.
- Nishanth, T., Ojha, N., Kumar, M.K.S. & Naja, M.** 2011. *Influence of solar eclipse of 15 January 2010 on surface ozone.* Atmos. Environ.; 45, 1752–1758.
- Tarasova, O.A., Senik, A.I., Sosonkin, G.M., Cui, J., Staehelin, J. & Prévot, H.S.A.** 2009. *Surface ozone at the Caucasian site Kislovodsk High Mountain Station and the Swiss Alpine site Jungfrauoch: data analysis and trends (1990-2006).* Atmos. Chem. Phys.; 9, 4157–4175.
- US EPA** 1996. *Air quality criteria for ozone and related photochemical oxidants.* (Report Nos. EPA/600/P-93/004aF). Research Triangle Park, North Carolina: National Center for Environmental Assessment-RTP Office. Environmental Protection Agency.;
- Weinhold, B.** 2008. *Ozone nation: EPA standard panned by the people.* Environ. Health Persp.; 14.
- Wu, S., Mickley, J.L., Leibensperger, M.E., Jacob, J.D., Rind, D. & Streets, G.D.** 2008. *Effects of 2000-2050 global change on ozone air quality in the United States.* J. Geophys. Res.; 113.

