

# OTKA szakmai zárójelentés

## „A nitrogénvegyületek kicserélődésének vizsgálata a Balaton és a légkör között”

A munka kezdete és befejezése: 2004. január 1. – 2007. december 31.

Szerződés száma: T 46824

Támogatási összeg: 6 500 M Ft

Témavezető: *dr. Horváth László*, Országos Meteorológiai Szolgálat

Összeállította: *Kugler Szilvia*, PhD hallgató, ELTE Meteorológiai Tanszék  
és *dr. Horváth László*

## 1 A salétromsav és az ammónia gázok száraz fluxusa

A projekt keretében, a szerződésben vállalt feladatok szerint, a salétromsav gőz és az ammónia gáz Balaton – légkör közötti kicserélődésének mértékét határoztuk meg a salétromsavgőz száraz ülepedésének, továbbá az ammónia kétirányú fluxusának modellezésével. Ezzel kapcsolatban egy évre vonatkozó eredményeket már közöltünk (*Kugler et al.*, 2007). Jelen tanulmányban a fluxusokat egy hosszabb, négyéves (2001-2004) időszakra számítottuk ki.

### 1.1 A modell

A nyomgázok felszín – légkör közti fluxusának számítását az ún. kompenzációs pont modellel végeztük, melynek elve a következő. Az adott gáz fluxusát megkaphatjuk a  $z_{ref}$  szinten mért, illetve a  $z_0$  szintre számított koncentráció különbségből és az ülepedési sebességből:

$$F = -v_d [C(z_{ref}) - C(z_0)], \quad (1)$$

ahol:  $F$  az adott gáz fluxusa,  $C(z_{ref})$  a referencia szinthez tartozó koncentráció,  $C(z_0)$  a  $z_0$  szinthez tartozó koncentráció vagy más néven kompenzációs pont koncentráció, melyet a tó vízének kémiai és fizikai tulajdonságai szabnak meg a *Henry-törvény* alapján,  $v_d$  pedig az ülepedési sebesség (kétirányú fluxussal rendelkező gázok esetén tulajdonképpen kicserélődési, vagy átviteli sebesség).

Az ülepedési sebességet elektrotechnikai analógiára ellenállások összegének reciprokával jellemezhetjük. Az elmélet szerint két pont közötti áramot (fluxust) a fennálló koncentráció-különbség és az eredő ellenállás (reciprok vezetés) hányadosaként kapjuk meg. Az ülepedési sebességet az ülepedést gátló ellenállások eredőjének reciproka adja meg különböző felszínek esetén:

$$v_d = (R_a + R_b + R_c)^{-1}, \quad (2)$$

ahol:  $R_a$  az aerodinamikai ellenállás,  $R_b$  a határreteg ellenállás,  $R_c$  a felszíni ellenállás.

#### *Ammónia*

Az ammónia ún. kompenzációs pont, más néven egyensúlyi koncentrációját,  $C(z_0)$ -t a következőképpen lehet kiszámolni a *Henry-törvény* alkalmazásával:

$$C(z_0) = \frac{C_w}{\left(H^+\right) \frac{K}{K_w} H_1 + H_1}, \quad (3)$$

ahol: a  $C_w$  a vízben oldott ammónium ion és ammónia gáz koncentrációjának összege,  $H_1$  az ammónia Henry-állandója,  $K$  az ammónia hidrolízis állandója,  $K_w$  a víz ionszorzata és  $[H^+]$  a hidrogénion koncentrációja. Laboratóriumi mérések azonban kimutatták hogy az ammónia oldhatóságát erősen befolyásolja, mégpedig csökkenti a vízben oldott szén-dioxid (*Hales and Drewes, 1979*). Az oldhatóság csökkenése valószínűleg a szén-dioxid és az ammónia vízfázisú kémiai reakciójával képződő karbaminsav hatásának tulajdonítható, mely a vízből a légkörbe távozik, a víz számára ammónia veszteséget okozva. Így ennek figyelembe vételével az egyenlet a következő alakra módosul:

$$C(z_0) = \frac{C_w (H_1 H_2 [CO_2] Q + 1)}{H_1 H_2 P [CO_2] + \left(H^+\right) \frac{K}{K_w} H_1 + H_1}, \quad (4)$$

ahol:  $P$  és  $Q$  a vízhőmérséklettől függő konstansok,  $H_2$  a szén-dioxid Henry-állandója és  $[CO_2]$  a légköri szén-dioxid koncentrációja.

A számítások során a (4) egyenletet használtuk, ahol a szén-dioxid koncentrációt (pontosabban keverési arányát) 380 ppm-nek vettük. A  $P$  és a  $Q$  konstansok a vízhőmérséklet függvényében a következőképpen kaphatók meg:

$$\lg P = (-5937,7/T + 28,068), \quad (5)$$

$$\lg Q = (-6417,8/T + 25,266), \quad (6)$$

ahol:  $T$  a vízhőmérséklet [K]. A Henry-törvény a két gázra a következőképpen írható fel:

$$H_1 = [NH_3]_{\text{víz}} / [NH_3]_{\text{gáz}}, \quad (7)$$

$$H_2 = [CO_2]_{\text{víz}} / [CO_2]_{\text{gáz}}, \quad (8)$$

ahol a két gáz két különböző fázisban lévő koncentrációi szerepelnek. A Henry-konstansokat a vízhőmérséklet függvényében számítottuk:

$$\lg H_1 = (-1,694 + 1477,7/T), \quad (9)$$

$$H_2 = 0,08206 \cdot T \cdot 10^{(2385,73/T - 14,0184 + 0,0152642 \cdot T)}. \quad (10)$$

A víz ionszorzatát ( $K_w$ ), illetve az ammónia hidrolízis állandóját ( $K$ ) empirikus képletekkel a következőképpen számítottuk:

$$K_w = 10^{(-3064,2/T - 3,7094)}, \quad (11)$$

$$K = 1,88 \cdot 10^{-7} T - 3,74 \cdot 10^{-5}. \quad (12)$$

Végül a hidrogénion koncentrációt a víz  $pH$ -jából származtatjuk:

$$[H^+] = 10^{(-pH)}. \quad (13)$$

A vízben az ammónia és ammónium ionok illetve a légköri szén-dioxid koncentrációját  $mg\ l^{-1}$  mértékegységben vettük számításba (Horváth, 1982).

### Salétromsav

A salétromsav gőz ülepedésének modellezése is a fenti elveken alapul. Ebben a modellben egyetlen különbség az ammónia kompenzációs pont modellhez képest, hogy a kompenzációs pont nulla lesz. A salétromsav gőz a vízből nem kerül a légkörbe, mivel a víz  $pH$ -ja 8,5 körül van. Ilyen  $pH$  esetén a salétromsav disszociációja teljes, azaz  $HNO_3$  molekula nem fordul elő a vízben. Így a salétromsav gőz árama csak a légkörből a víz felé irányulhat, vagyis csak ülepedhet. Ebben az esetben a fluxus következőképpen írható:

$$F = -C(z_{ref}) \cdot \left( \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \right), \quad (14)$$

ahol:  $C(z_{ref})$  a légköri salétromsav gőz koncentrációja,  $R_a$  az aerodinamikai ellenállás,  $R_b$  a határreteg ellenállás és  $R_c$  pedig a felszíni ellenállás ami esetünkben nulla, azaz nincs gátló tényező a salétromsavgőz vízben való abszorpciója számára.

Az egyes rétegekre vonatkozó ellenállásokat a *Monin-Obukhov*-féle hasonlósági elmélet alapján számítottuk ki. Az aerodinamikai ellenállást ( $R_a$ ) a turbulens diffúziós együttható alapján határoztuk meg. A hőre vonatkozó turbulens diffúziós együtthatót az 1.2 pontban leírtak szerint számítottuk. A turbulens diffúziós együttható és az aerodinamikai ellenállás között a következő kapcsolat áll fenn (Ács *et al.*, 2000):

$$R_a = \int_{z_0}^{z_{ref}} \frac{1}{K_H(z)} dz, \quad (15)$$

ahol:  $K_H$  a hőáramra vonatkozó turbulens diffúziós együttható,  $z_0$ ,  $z_{ref}$  az érdességi magasság, és a referencia szint magassága.

Az aerodinamikai ellenállás a molekuláris diffúzió, illetve elsősorban a turbulencia által végzett szállításra jellemző a légkörben. Az örvények, amelyek az adott tulajdonságot szállítják, mechanikai vagy termikus hatásra jöhetnek létre. Stabil rétegződésnél, azaz amikor a *Monin-Obukhov* hossz pozitív értéket vesz föl, az aerodinamikai ellenállás az integrálást elvégezve a következőképpen írható:

$$R_a = \frac{1}{\kappa u_*} \left( 0,74 \ln \frac{z_{ref}}{z_0} + 4,7 \frac{z_{ref}}{L} \right), \quad (16)$$

Labilis esetben, amikor a *Monin-Obukhov* hossz negatív, az aerodinamikai ellenállást a következő módon kapjuk:

$$R_a = \frac{0,74}{\kappa u_*} \ln \left( \frac{x-1}{x_0-1} + \frac{x+1}{x_0+1} \right), \quad (17)$$

ahol:  $x$  és  $x_0$  a következő paramétereket jelöli:

$$x = \left(1 - 16 \frac{z_{ref}}{L}\right)^{-0,5}, \quad (18)$$

$$x_0 = \left(1 - 16 \frac{z_0}{L}\right)^{-0,5}, \quad (19)$$

A fenti képletekben a  $z_{ref}$  a referencia szint magassága,  $z_0$  az úgynevezett érdességi magasság,  $L$  a *Monin-Obukhov* hossz,  $\kappa$  a *Kármán-* állandó ( $\kappa = 0,40$ ) és  $u_*$  a súrlódási sebesség.

A kvázi-lamináris határréteg ellenállás az aktív felszín feletti vékony réteg ellenállása, melyet a következőképpen parametrizálunk (*Kramm et al., 1996*):

$$R_b = \frac{2}{\kappa u_*} \left(\frac{Sc}{Pr}\right)^P, \quad (20)$$

ahol:  $Sc$  a *Schmidt*-szám,  $Pr$  a *Prandtl*-szám és  $P$  egy empirikus konstans. A *Prandtl*-szám a hőre vonatkozó turbulens diffúziós együtthatónak és a momentumra vonatkozó turbulens diffúziós együtthatónak a hányadosa (értéke 0,72). A *Schmidt*-szám értékét a levegő kinematikai viszkozitása ( $\nu = 0,15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) és az adott gázra vonatkozó molekuláris diffuzivitás ( $D_i$ ) hányadosaként kapjuk. A  $P$  empirikus konstans értéke 2/3. A *Schmidt*- és *Prandtl*-szám hányadosa ammóniára 0,96, salétromsav gőzre 1,44 (*Hicks et al., 1987*).

Az  $R_c$  felszíni ellenállások parametrizációját *Erisman et al.* (1994) szerint nullának vehetjük ammóniára és salétromsav gőzre vízfelszínnek felett.

## 1.2 A modell validálása mérések alapján

A modellt a gradiens módszeren alapuló kicserélődés (ammónia, salétromsav) mérésekkel validáltuk. Ez a módszer a koncentráció és a meteorológiai paraméterek profiljának, vagy gradiensének egyidejű mérésén alapul. A fluxust a szenzibilis hőáramra vonatkozó turbulens diffúziós együtthatóból és a nyomgáz koncentrációjának két szinten mért különbségéből határoztuk meg. A turbulens diffúziós együttható meghatározásához szükségünk volt a különböző rétegződéshez tartozó úgynevezett univerzális függvények bevezetésére. Az univerzális függvény vonatkozhat a hőre vagy a momentumra. Ezeket a hőmérsékleti, illetve szél gradiens ismeretében számítottuk. A számítások során a *Businger et al.* (1971) által meghatározott parametrizációt használtuk. A turbulens diffúziós együttható ismeretében, ha ismerjük a koncentráció gradienst, a (21) összefüggés alapján megkaphatjuk a nyomanyag áramát, mely ammónia esetében kétirányú lehet, salétromsav esetében csak ülepedés történik

A kicserélődés számításához szükséges méréseket 2 expedíciós mérésorozat során végeztük el. Az első (nyári) expedíció 2002. július 12. és 26. között folyt, 3 órás mintavételi idővel. A második (őszi) expedíciót 2002. október 9. és 25. között folytattuk, amikor a mintavételi időt 6 órára állítottuk be. Az expedíciós mérések idején a nettó fluxusokat a gradiens módszer segítségével számítottuk ki.

A koncentráció gradiensek meghatározásához két szinten (13,5 és 2 méter magasságban) mértük a salétromsav és az ammónia koncentrációját. A mintavevők a part közelében voltak elhelyezve.

A gradiens módszernél a felszíni homogenitásra vonatkozó követelménynek is ki kell elégülnie, a mérőponthoz érkező légtömegnek nyomanyag-kicserélődés szempontjából egyensúlyban kell állni a légkör és felszín között. Ez a követelmény általában akkor teljesül, ha a felszín a felső mérési szint (13,5 m) kb. 100-szorosának megfelelő távolságban homogén a szélirányban. Ez a követelmény a víz felől fújó szelek esetén érvényesül, a part felől fújó szelek esetén a mérési eredményeket nem vettük figyelembe.

A nyomgázok mintavétele napi mintavételek alapján, ún. háromfokozatú szűrős mérésekkel történtek, melyeknél a három különböző fokozat a következő részeket tartalmazza:

1. fokozat: Teflon<sup>®</sup> szűrő, mely felfogja a levegő aeroszol részecskéit. Pórusmérete 1  $\mu\text{m}$ .
2. fokozat: Kálium-hidroxiddal impregnált cellulóz szűrő (Whatman), mely a levegő savas jellegű szennyezőanyagainak megkötésére ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ) alkalmas.
3. fokozat: Citromsavval impregnált cellulóz szűrő (Whatman), mely az átszívott levegő  $\text{NH}_3$  tartalmát köti meg.

A szűrők impregnálása, illetve az exponált szűrők szétszerelése és a szűrők leoldása a laboratóriumban történt. A különböző ionokat az 1. táblázatban felsorolt módszerek segítségével határoztuk meg.

Szűrő	Vizsgált komponens	Vizsgálati módszer
Teflon szűrő	$\text{NH}_4^+$	Spektrofotometria
Teflon szűrő	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$	Ion-kromatográfia
Kálium-hidroxidos szűrő	$\text{HNO}_3$ , $\text{SO}_2$	Ion-kromatográfia
Citromsavas szűrő	$\text{NH}_3$	Spektrofotometria

1. táblázat: a háromfokozatú szűrős koncentráció-mérések

Az intenzív (expedíciós) mérési időszakban a modellezés mellett a fluxus számítást a gradiens módszer segítségével is elvégeztük. A gradiens módszerrel egy tulajdonság árama, azaz fluxusa a következőképpen határozható meg (Horváth *et al.*, 1998) feltételezve, hogy a hőáramra és az adott nyomanyagra vonatkozó turbulens kicserélődés mértéke azonos :

$$F = -K_H \frac{\Delta c}{\Delta z}, \quad (21)$$

ahol:  $K_H$  a szenzibilis hőáramra vonatkozó turbulens diffúziós együttható,  $\Delta c$  a nyomgáz koncentrációjának különbsége a két mérési szinten,  $\Delta z$  a 2 mérési szint különbsége. A turbulens diffúziós együttható meghatározásához szükségünk van a különböző rétegződéshez tartozó úgynevezett univerzális függvények bevezetésére.

Az univerzális függvény vonatkozhat a hőre vagy a momentumra. Ezeket a hőmérsékleti, illetve szél gradiens ismeretében számíthatjuk (Mészáros, 2002):

$$\frac{\partial \Theta}{\partial z} = \frac{T_*}{\kappa(z-d)} \varphi_H(\zeta), \quad (22)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_*}{\kappa(z-d)} \varphi_M(\zeta), \quad (23)$$

ahol:  $\Theta$  a potenciális hőmérséklet,  $u$  a szélesség,  $u_*$  a súrlódási sebesség,  $T_*$  a dinamikus hőmérséklet,  $\kappa$  a Kármán-állandó,  $z$  a magasság,  $d$  a kiszorítási rétegvastagság,  $\zeta=z/L$ , ahol:  $z$  a magasság és  $L$  az úgynevezett *Monin-Obukhov*-hossz, míg  $\varphi$  az univerzális függvény. Az univerzális függvényre sokféle parametrizáció ismeretes. A számítások során a *Businger et al.* (1971) által meghatározott parametrizációt használtuk.

Az univerzális függvény neutrális esetben közel 1-es értéket vesz fel. Stabil rétegződéskor a *Businger*-féle parametrizáció alapján a szenzibilis hőáramra vonatkozó univerzális függvény a következő alakot ölti:

$$\varphi_H = 0,74 + 4,7\zeta. \quad (24)$$

Labilis rétegződésnél pedig:

$$\varphi_H = 0,74(1-9\zeta)^{\frac{1}{2}}. \quad (25)$$

A momentumra vonatkozó univerzális függvény stabil rétegződéskor a következőképpen parametrizálható:

$$\varphi_M = 1 + 4,7\zeta. \quad (26)$$

Labilis rétegződésnél:

$$\varphi_M = (1-15\zeta)^{\frac{1}{4}}. \quad (27)$$

Ha ismert az univerzális függvény alakja, akkor már könnyen meghatározható a szenzibilis hőáramra vonatkozó turbulens diffúziós együttható (*Weidinger et al.*, 2000):

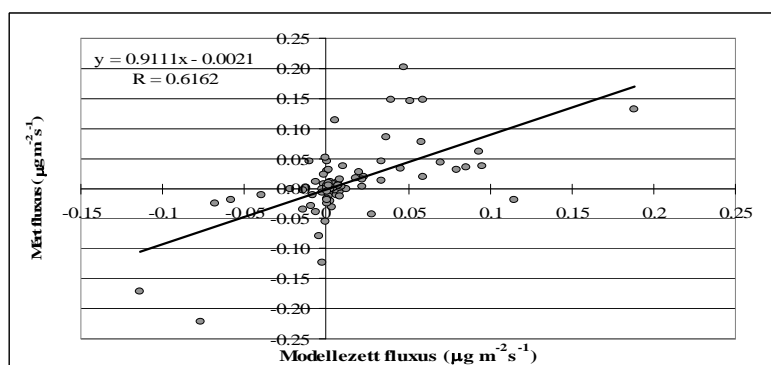
$$K_H(\zeta) = \frac{\kappa u_* \zeta L}{\varphi_H(\zeta)}, \quad (28)$$

míg a momentumra vonatkozó turbulens diffúziós együttható:

$$K_M(\zeta) = \frac{\kappa u_* \zeta L}{\varphi_M(\zeta)}. \quad (29)$$

Így a turbulens diffúziós együttható ismeretében, ha ismerjük a koncentráció gradienst, megkaphatjuk az adott tulajdonság áramát. Ez a módszer egy kicsit különbözik a szokványos gradiens módszertől, mert a szenzibilis hőáramra vonatkozó turbulens diffúziós együtthatót nem a két mérési szint hőmérsékletkülönbségéből származtatjuk.

A kompenzációs modellel kapott ammónia fluxusokat összehasonlítottuk a méréseken alapuló gradiens módszer eredményeivel, melynek során viszonylag jó egyezést kaptunk ( $r=0,61$ ) a mért és számított fluxusok között (l. 1. ábra).

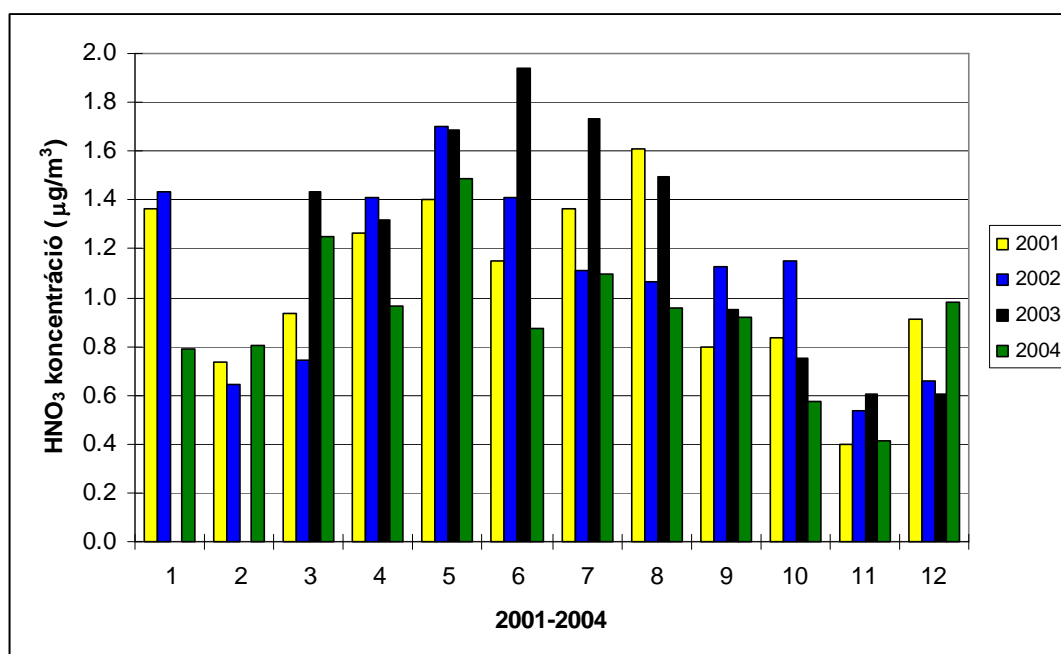


1. ábra: a mért és modellezett ammónia fluxusok összehasonlítása

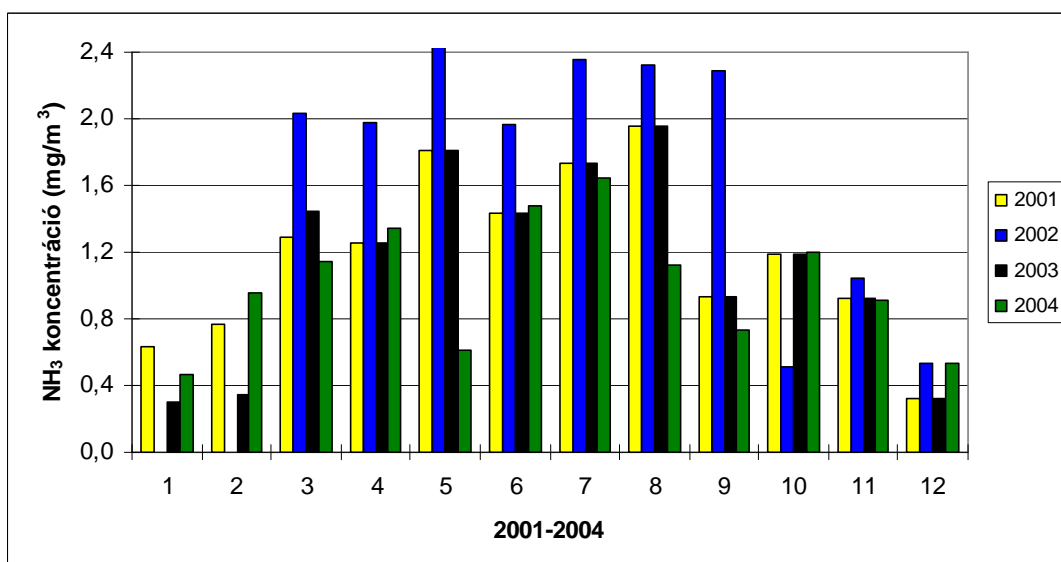
### 1.3 A modell input paraméterei

A modell bemeneti adataként a  $pH$  és a vízben oldott ammónia + ammónium koncentrációinak 2 heti gyakorisággal mért átlagai használtuk. A vízkémiai méréseket Siófok, Balatonakali, Keszthely és Szigliget körzetében végezték. Az adatokat a székesfehérvári Közép-dunántúli Környezetvédelmi Felügyelőség, illetve a VITUKI bocsátotta rendelkezésünkre.

A modellhez szükség volt a légköri ammónia és a salétromsav koncentrációk ismeretére is. A napi koncentráció mérések az 1.2 pontban leírt módszerekkel történtek. Egy éves adatsor áll rendelkezésünkre a siófoki állomásról (2002. március-2003. február), a modellezett időszak (2001-2004) fennmaradó részében a farkasfai és a K-pusztai háttér légszennyezettségi állomások adatainak átlagát használtuk. A 2. és 3. ábrák mutatják a havi átlagos salétromsav-gőz és ammónia koncentráció értékeket 2001 és 2004 között.



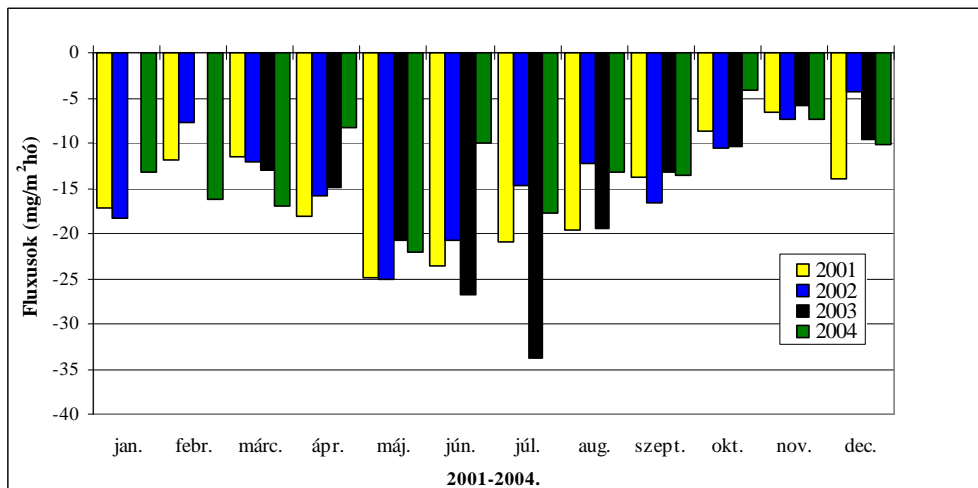
2. ábra: a salétromsavgőz havi átlagos légköri koncentrációi (megj.: 2003 január-február között a tó be volt fagyva, erre az időszakra a nyomgázok fluxusa nulla)



3. ábra: az ammónia havi átlagos légköri koncentrációi (megj.: 2003 január-február között a tó be volt fagyva, erre az időszakra a nyomgázok fluxusa nulla)

#### 1.4 A modelleredmények

A 4. ábrán a salétromsav gőz havi összegzett ülepedése van feltüntetve. A fluxusok nagyságát alapvetően a légköri salétromsav koncentráció befolyásolja, ezért a fluxusok havi menete nagyjából megegyezik a salétromsav havi átlagos légköri koncentrációjának menetével.



4. ábra: a salétromsavgőz havi összegzett száraz ülepedése

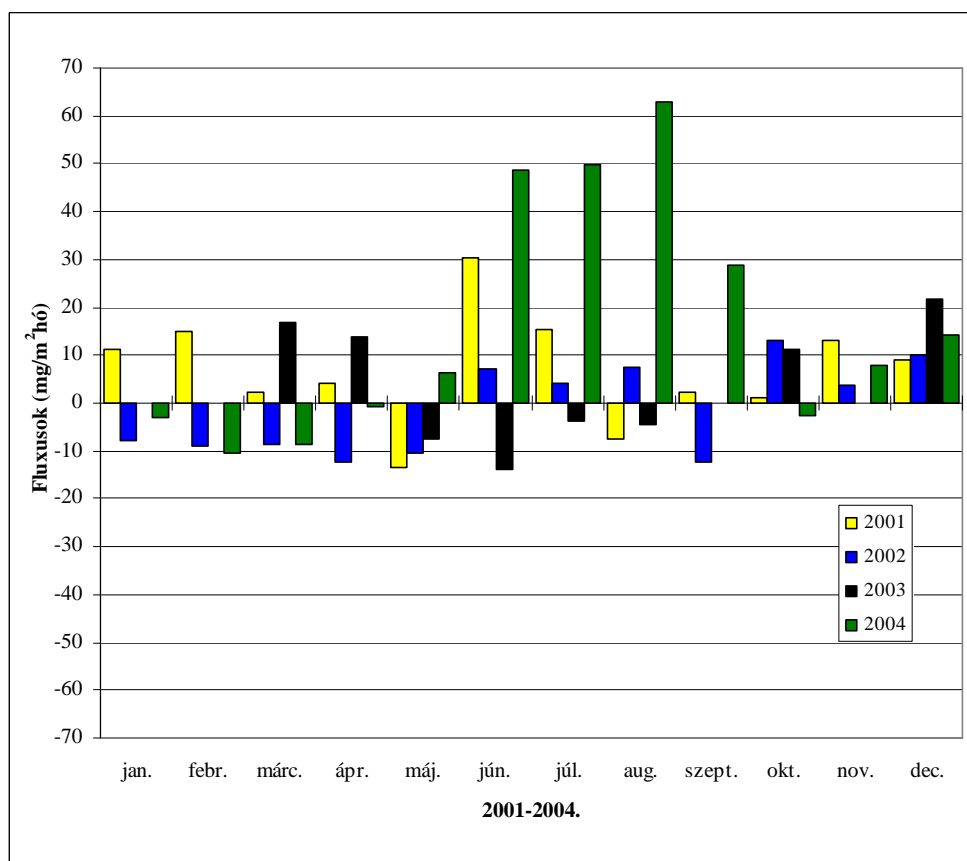
A 2. táblázatban a salétromsavgőz éves ülepedése és az egész tó felszínére (600 km<sup>2</sup>) vonatkoztatott, nitrogén egyenértékben kifejezett ülepedését láthatjuk. A 4 év nem mutat nagy változást az ülepedésben.

	2001	2002	2003	2004	átlag
Ülepedés (mg m <sup>-2</sup> év)	-191	-166	-168	-153	-170
Ülepedés (t N)	-25,5	-22,1	-22,4	-20,5	-22,6

2. táblázat: éves összegzett salétromsavgőz ülepedés



Az 5. ábra a havi összegzett ammónia fluxusokat tartalmazza. A negatív fluxusok az ülepedést jelölik, míg a pozitív értékek az emisszióra utalnak. Az ammónia estében kicserélődés irányát alapvetően a kompenzációs-pont és referencia szintben lévő koncentráció különbsége határozza meg. Ha a kompenzációs-pont koncentráció nagyobb, mint a referencia koncentráció, akkor a fluxus pozitív, azaz emisszióról beszélünk, ellenkező esetben pedig ülepedésről.



5. ábra: az ammónia összegzett havi fluxusa

A 2004. nyarán feltüntetett nagy emisszió értékek az átlagon felüli ammónia + ammónium vízbéli koncentrációjából adódnak. A koncentráció legtöbbször 0,03-0,05 mg l<sup>-1</sup> között változott, de ebben az időszakban akadtak 0,165 mg l<sup>-1</sup>-es értékek is, azaz ekkor a korábbi értékekhez képest 2-3 szorosára nőtt a vízben a koncentrációjuk.

A 3. táblázat az ammónia éves ülepedését és az egész tó felszínére vonatkozó, nitrogén egyenértékben kifejezett fluxusát mutatja. Az 5. ábrából és a 3. táblázatból is látható, hogy az ammónia fluxusa kétirányú. A négy év átlagában azonban a kibocsátás dominál. A 2002-es évben a viszont nettó ülepedést ad a modell. Kiemelkedő a 2004-es év, amikor az emisszió igen nagy volt, majdnem 100 t N év<sup>-1</sup> kibocsátott mennyiséggel. A gyakorlatban is fennáll tehát a korábban már megfogalmazott hipotézis, miszerint ha a tó vízének nitrogén (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) terhelése megnő, a nitrogén a vízből negatív visszacsatolási mechanizmussal távozik.

	2001	2002	2003	2004	átlag
Ülepedés (mg m <sup>-2</sup> év)	82,9	-14,4	33,1	193	73,7
Ülepedés (t N)	41,0	-7,09	16,4	95,3	36,4

3. táblázat: éves összegzett ammónia fluxusok

## 2 Egyéb ülepedési formák meghatározása

Ahhoz, hogy a  $\text{HNO}_3$  és az  $\text{NH}_3$  fluxusát értelmezzük, az egyéb légköri nitrogénterheléssel összehasonlíthassuk, illetve a tó – légkör nitrogénmérlegét meghatározhatjuk, szükség van az egyéb ülepedési formák (nedves ülepedés, egyéb nitrogén tartalmú gázok ülepedése, légköri N-tartalmú részecskék ülepedése) mértékének ismeretére is.

### 2.1 Nedves ülepedés

A nitrogénvegyületek nedves ülepedését a csapadékvíz kémiai összetételéből és a csapadék mennyiségéből kapjuk meg. A nedves ülepedés ( $D_w$ ,  $\text{mg m}^{-2} \text{ időszak}^{-1}$ ) a következő összefüggésből számítható:

$$D_w = - C_i p, \quad (30)$$

ahol:  $C_i$  a kérdéses ion (nitrát vagy ammónium) koncentrációja ( $\text{mg l}^{-1}$ ) a csapadékvízben,  $p$  ( $\text{mm időszak}^{-1}$ ) a hozzá tartozó csapadékmennyiség. Az ülepedés előjele definíció szerint negatív.

A havi csapadékvíz gyűjtését az Országos Meteorológiai Szolgálat siófoki obszervatóriumának kertjében végeztük automata (csak csapadékhullás alatt nyitott) mintavevővel. A csapadékmennyiség mellett mértük a víz ammónium és nitrát tartalmát, spektrofotometriás, illetve ion-kromatográfiás módszerrel. Egy hatéves mérési adatsor (2000-2005) eredményeit a 4. táblázatban láthatjuk.

<b>Nitrát ülepedés</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>
Január	12,2	23,3	19,7	63,7	21,7	3,3
Február	8,6	8,5	42,9	27,8	30,9	23,9
Március	25,4	49,7	35,7	12,3	34,6	15,5
Április	38,3	28,3	114,4	29,8	49,8	29,6
Május	19,5	45,3	70,8	45,4	20,2	26,9
Június	30,8	91,7	21,6	21,2	59,5	24,7
Július	60,1	62,4	75,6	99,8	42,6	27,9
Augusztus	10,1	69,1	87,5	40,2	30,2	85,6
Szeptember	29,2	90,4	85,1	21,1	28,2	27,7
Október	27,5	17,8	124,4	41,4	21,2	2,9
November	32,5	52,3	33,1	7,9	3,1	15,4
December	21,7	28,4	26,5	26,3	17,1	32,2
<b>Összeg [<math>\text{mg N m}^{-2}\text{év}^{-1}</math>]</b>	<b>316</b>	<b>567</b>	<b>737</b>	<b>437</b>	<b>359</b>	<b>316</b>

4a. táblázat: a nitrátion nedves ülepedése a Siófok állomáson (2000-2005)  
a havi értékek  $\text{mg N m}^{-2} \text{ hó}^{-1}$ -ban vannak megadva

<b>Ammónium ülepedés</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>
Január	3,3	12,8	1,3	8,7	7,3	15
Február	3,8	7,1	15,5	0,6	26,3	6,3
Március	29,6	1,9	2,0	0,1	31,3	18,4
Április	15,9	9,1	0,9	45,8	69,5	38,2
Május	15,5	0,2	0,9	7,1	3,1	50,1
Június	9,1	1,3	0,6	0,5	67,0	15,5
Július	5,9	16,1	0,7	35,4	17,4	16,5
Augusztus	9,7	43,4	14,7	53,3	11,2	73,1
Szeptember	2,1	39,3	42,3	30,1	24,0	35,8
Október	1,2	17,9	9,4	23,2	0,3	2,5
November	3,6	11,8	9,2	6,3	0,4	9,4
December	3,0	3,7	10,3	16,1	5,5	11,6
<b>Összeg [mg N m<sup>-2</sup>év<sup>-1</sup>]</b>	<b>103</b>	<b>165</b>	<b>108</b>	<b>227</b>	<b>263</b>	<b>279</b>

4b. táblázat: az ammóniumion nedves ülepedése a Siófok állomáson (2000-2005)  
a havi értékek mg N m<sup>-2</sup> hó<sup>-1</sup>-ban vannak megadva

<b>Összes N ülepedés</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>
Január	15,5	36,1	21,0	72,4	29,1	4,8
Február	12,4	15,7	58,4	28,5	57,3	30,2
Március	55,0	51,6	37,7	12,3	65,9	33,9
Április	54,1	37,3	115,3	75,6	119,4	67,8
Május	34,9	45,4	71,7	52,5	23,2	77,0
Június	39,9	93,0	22,2	21,7	126,5	40,2
Július	66,0	78,5	76,2	135,2	60,0	44,4
Augusztus	19,8	112,5	102,2	93,6	41,4	158,7
Szeptember	31,4	129,6	127,4	51,3	52,2	63,5
Október	28,7	35,7	133,8	64,6	21,5	5,5
November	36,1	64,1	42,3	14,2	3,5	24,8
December	24,6	32,1	36,8	42,4	22,6	43,8
<b>Összeg [mg N m<sup>-2</sup> év<sup>-1</sup>]</b>	<b>418</b>	<b>732</b>	<b>845</b>	<b>664</b>	<b>622</b>	<b>595</b>

4c. táblázat: a nitrát és ammóniumionok nedves ülepedése a Siófok állomáson (2000-2005)  
a havi értékek mg N m<sup>-2</sup> hó<sup>-1</sup>-ban vannak megadva

A salétromsav és ammónia fluxus modellezések a 2001-2004 közötti időszakra terjednek, ezért a nedves ülepedés értékeket is erre az időszakra vonatkoztatjuk. Ennek mértéke átlagban 720 g N m<sup>-2</sup> év<sup>-1</sup>, az egész tó felszínére vonatkoztatva 432 t N év<sup>-1</sup>.

## 2.2 Egyéb N-tartalmú gázok száraz ülepedése

Az ülepedő nitrogéntartalmú gázok közül itt nem foglalkozunk a nitrogén-monoxiddal és a nitrogén-dioxiddal, melyek légköri fluxusát korábbi vizsgálatok során már meghatározták, és úgy találták, hogy a tavat érő nitrogénterhelés szempontjából nem játszanak fontos szerepet. A nitrogén-dioxid nettó fluxusa korábbi vizsgálatok szerint 26 kg N km<sup>-2</sup> év<sup>-1</sup>, a Balaton

felszínére átszámítva 15 t N év<sup>-1</sup> (Horváth et al., 1981). A nitrogén-monoxid ülepedési sebessége pedig a víz fölött jelentéktelen (Horváth et al., 1981).

### 2.3 Nitrát és ammónium tartalmú aeroszol részecskék ülepedése

A nitrát és ammónium tartalmú részecskék ülepedését egy korábbi tanulmányban határoztuk meg (Kugler and Horváth, 2004). Ezek szerint a korábban említett, 2002-2003-ban mért 12 hónapos időszakokra az ammónium és a nitrát részecskék száraz ülepedésére 11,2, illetve 7,7 mg N m<sup>-2</sup> év<sup>-1</sup> értéket kaptunk. Az egész tó felszínére átszámítva az ammónium és nitrát részecskék száraz ülepedése 6,7, illetve 4,6 t N év<sup>-1</sup>.

## 3 A teljes nitrogénmérleg

A teljes nitrogénmérleget az összes kicserélődési formák összegzésével kaphatjuk meg, mely tartalmazza mind a N-tartalmú gázok, mind a részecskék száraz ülepedését, valamint a nitrát és ammóniumionok nedves ülepedését. A teljes nitrogénmérleget az 5. táblázatban, illetve a 6. ábrán láthatjuk.

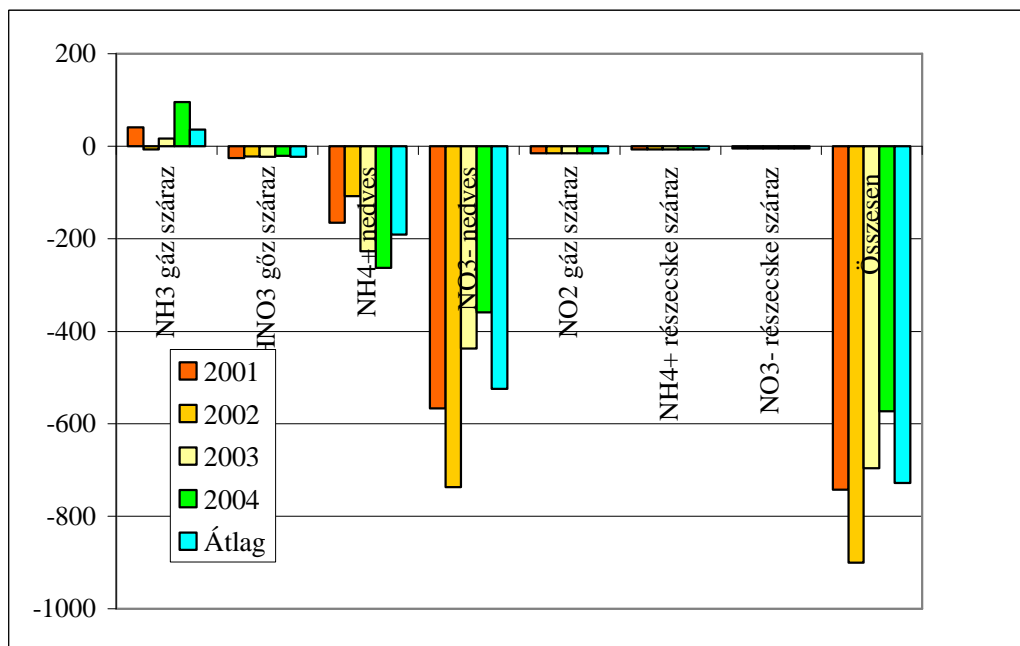
Kicserélődési forma	2001	2002	2003	2004	Átlag
NH <sub>3</sub> gáz fluxus	41,0	-7,09	16,4	95,3	36,4
HNO <sub>3</sub> gőz száraz ülepedés	-25,5	-22,1	-22,4	-20,5	-22,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> nedves ülepedés	-165	-108	-227	-263	-191
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> nedves ülepedés	-567	-737	-437	-359	-525
NO <sub>2</sub> gáz száraz ülepedés	-15	-15	-15	-15	-15
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> részecske száraz ülepedés	-6,7	-6,7	-6,7	-6,7	-6,7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> részecske száraz ülepedés	-4,6	-4,6	-4,6	-4,6	-4,6
<b>Összesen (t N év<sup>-1</sup>)</b>	<b>-743</b>	<b>-900</b>	<b>-696</b>	<b>-574</b>	<b>-729</b>

5. táblázat: a különböző nitrogénformák légköri ülepedése a Balaton felszínére (az ülepedés definíció szerint negatív)

A Balaton nitrogén terhelésében a nedves ülepedés dominál. Ez az ülepedési forma szállítja négyéves átlagban a légköri nettó ülepedés 98%-át. Ha az ammónia emisszióját figyelmen kívül hagyjuk, ez az arány 96%. Látható tehát, hogy sem a N-tartalmú részecskék, sem a gázok száraz ülepedése nem játszik lényeges szerepet a tó nitrogénterhelésében a nedves ülepedéshez képest. A különböző évek terhelése viszont lényeges változásokat mutat a nedves ülepedés változékonysága miatt. A nedves ülepedés a 4. táblázatban látható hatéves időszakban egy kettes faktoron belül változik.

Meg kell említeni még az ammónia gázt, mely a körülmények függvényében hol elnyelődik, hol felszabadul a tó vizéből. A nitrogénterhelés növekedésével párhuzamosan az ammónia kibocsátása növekszik, mely a nitrogén egy részét visszajuttatja a légkörbe. Csekély mértékű nettó ammónia ülepedés csak 2002-ben volt tapasztalható, míg 2004-ben a tó ammónia kibocsátása jelentős mértékű volt, az összes légköri ülepedés 14%-át juttatta vissza a légkörbe. Eredményeink alapján valószínűnek tűnik, hogy a tó légköri nitrogénterhelésének becsléséhez elegendő a nedves ülepedés ismerete, valamint a víz pH-jának, NH<sub>3</sub> és NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

tartalmának, valamint a tó fölötti levegő NH<sub>3</sub> tartalmának folyamatos mérése és az ammónia fluxusának számítása a modellünk segítségével.



6. ábra: a különböző nitrogénformák légköri ülepedése a Balaton felszínére (Az ülepedés definíció szerint negatív)

## 4 Összefoglalás

Jelen munka keretében az ún. kompenzációs modell segítségével meghatároztuk a Balaton – légkör közti ammónia és salétromsav fluxusokat egy négyéves időszakra (2001-2004). A modellt a gradiens módszerrel végzett fluxus mérésekkel validáltuk. Eredményeink szerint a salétromsav száraz ülepedése -22,6 t N év<sup>-1</sup> volt, míg az ammónia nettó fluxusa a vizsgált időszakban 36,4 t N év<sup>-1</sup> kibocsátást mutatott az egész tó felszínére vonatkoztatva. Az ammónia a körülmények függvényében hol ülepszik, hol felszabadul a tó vizéből. A vizsgált két gáz fluxusa mind az összes légköri ülepedéshez, mind a nedves ülepedéshez képest elhanyagolható, utóbbi szállítja a tóba a nettó légköri ülepedés 98%-át. Egyes években azonban, a víz ammónia + ammónium tartalmának növekedésével párhuzamosan az ammónia emissziója jelentős lehet.

## Irodalomjegyzék

- Ács, F., Hantel, M., Unegg, J.W. (2000): Climate Diagnostics with The Budapest-Vienna Land-Surface Model SURFMOD. Austrian Contributions to the Global Change Program Volume 3, Austrian Academy of Sciences, Vienna, 116p.
- Businger, J.A., Wyngaard, J.C., Izumi, Y., Bradley, E.F. (1971): Flux-Profile Relationship in the Atmospheric Surface Layer. *Journal of Atmospheric Sciences* **28**, 181-189.
- Erismann, J.W., van Pul, A., Wyers, P. (1994): Parameterization of dry deposition mechanisms for the quantification of atmospheric input to ecosystems. *Atmospheric Environment* **28**, 2595-2607.
- Hales, J.M., Drewes, D.R. (1979): Solubility of ammonia at low concentrations. *Atmospheric Environment* **13**, 1133-1147.
- Hicks, B.B., Baldocchi, D.D., Meyers, T.P., Hosker, R.P., Matt, D.R. (1987): A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities. *Water, Air and Soil Pollution* **36**, 311-330.
- Horváth, L., Mészáros, Á., Mészáros, E., Várhelyi, G. (1981): On the atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus into Lake Balaton. *Időjárás* **85**, 194-200.
- Horváth, L. (1982): On the vertical flux of gaseous ammonia above water and soil surfaces. In: *Deposition of Atmospheric Pollutants*. (Ed: D. Reidel) Dordrecht, 17-22.
- Horváth L. (1990): Léggöri szennyező anyagok töménysége és ülepedése a Balaton térségében. *Vízügyi Közlemények* **77**, 204-208.
- Horváth, L., Nagy, Z., Weidinger, T. (1998): Estimation of dry deposition velocities of nitric oxide, sulfur dioxide, and ozone by the gradient method above short vegetation during the tract campaign. *Atmospheric Environment* **32**, 1317-1322.
- Kramm, B., Dlugi, R., Foken, Th., Mölders, N., Müller, H., Paw U, K.T. (1996): On the determination of the sublayer Stanton numbers of heat and matter for different types of surfaces. *Contribution to Atmospheric Physics* **69**, 417-430.
- Kugler, Sz., Horváth, L. (2004): Estimation of the nitrogen loading from the atmospheric dry deposition of ammonium and nitrate aerosol particles to Lake Balaton. *Időjárás* **108**, 155-162.
- Kugler, Sz., Horváth, L. and Machon, A., 2007: Estimation of nitrogen flux between the atmosphere and aquatic/terrestrial ecosystems in Hungary. *Environmental Pollution* **150**, doi:10.1016/j.envpol.2007.10.017
- Mészáros R. (2002): *A felszínközeli ózon száraz ülepedésének meghatározása különböző felszíntípusok felett*. Doktori értekezés, ELTE, Budapest, 113p.
- Weidinger, T., Pinto, J., Horváth, L. (2000): Effects of uncertainties in universal functions, roughness length, and displacement height on the calculation of surface layer fluxes. *Meteorologische Zeitschrift* **9**, 139-154.