

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
METEOROLÓGIAI TANSZÉK

**TÖRTÉNETI ÓZON ADATSOROK ÖSSZEHASONLÍTÓ
VIZSGÁLATA**



Készítette:

BALÁZS ROLAND

ELTE TTK Meteorológiai Tanszék

Témavezető:

Dr. Weidinger Tamás

ELTE TTK Meteorológiai Tanszék

Konzulensek:

Dr. Baranka Györgyi

Országos Meteorológiai Szolgálat

Dr. Mészáros Róbert

ELTE Meteorológiai Tanszék

Budapest, 2010.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Az ózon és környezeti hatásai	3
2.1. Környezeti hatások	4
2.2. A sztratoszférikus ózon	6
2.3. A troposzférikus ózon	8
2.4. Az ózon mérése	12
3. Történeti ózommérések a XIX. században	14
3.1. Az ózon felfedezése	14
3.2. A Schönbein–módszer	16
3.3. Történeti ózommérések rekonstruálása	18
3.4. Történeti ózon adatsorok a világban	21
3.5. Ózommérések a Habsburg Birodalomban és a Magyar Királyságban	23
4. A XIX. századi ózon adatsorok feldolgozása	27
4.1. Ózon-koncentráció értékek Közép-Európában az 1850-es években	27
4.2. A szegedi, budai és az ó-gyallai adatsor	28
4.3. Magyaróvári mérések	33
4.4. Hazai és nemzetközi ózon-trendek	33
5. Ózonterhelés modellezése	36
5.1. Az ózonülepedés modellezési háttere	38
5.2. Az ózonterhelés összehasonlító vizsgálata a XIX. századi és a mai adatok tükrében	40
5.2.1. Ózonülepedés magas vegetáció felett	40
5.2.2. Ózonülepedés modellezése az ó-gyallai napi adatsor alapján	42
6. Összefoglalás	45
7. Köszönetnyilvánítás	46
8. Irodalomjegyzék	47

1. Bevezetés

A diplomamunka célja a XIX. századi történeti ózon adatsorok feldolgozása az Országos Meteorológiai Szolgálat archívumában és az ELTE TTK meteorológiai könyvtári gyűjteményében található évkönyvek alapján. A korabeli, iparosodás előtti koncentrációk és a belőlük számítható ózonterhelési értékek (száraz ülepedés) ismerete alapvető fontosságú a környezet mai állapotának megértéséhez, a trendszerű változások feltárásához.

Az ózon-idősor rekonstrukciók hozzájárulnak az éghajlati modellek ellenőrzéséhez, s jó indikátorul szolgálnak a teljes légoszlop ózon-koncentráció változásából származó sugárzási kényszer meghatározásához is. E célkitűzéseket követi a diplomamunka felépítése.

A bevezetés után, a második fejezetben a légköri ózonnal foglalkozom, kitérve annak környezeti hatásaira. Külön tárgyalom a troposzférikus és sztratoszférikus ózon legfontosabb jellemzőit; kialakulását, bomlását; valamint bemutatom a főbb reakcióit. A fejezetet a mai ózonomérési módszerek áttekintése zárja.

A harmadik fejezetben a történeti ózonomérések bemutatásával foglalkozom. Ismertetem a Schönbein-módszert, s a különböző átszámítási módszereket, az átszámított ózon-koncentrációk pontosságát. A fejezetet a korabeli mérési helyszínek rövid ismertetésével zárom; előbb az egész Földre vonatkozóan, majd rátérek a Habsburg Birodalom adatsoraira, végül a XIX. századi magyarországi mérésekkel foglalkozom melyek közül a szegedi adatállományt 1853-1856-ig, az ó-gyallai adatsort 1893-1905-ig, valamint a budai adatsort 1871-1898-ig dolgoztam fel részletesen.

A negyedik fejezetben ismertetem a történeti ózon adatsorok feldolgozásának eredményeit, kiemelten kezelve a Habsburg Birodalomban végzett 1853 és 1865 közötti méréseket, valamint a hosszú hazai ózon adatsorokat. A történeti és a mai ózon-koncentrációkat Budapest, Szeged és K-pusztai mérések alapján hasonlítottam össze.

Az ózon-koncentráció változás mellett fontos ismernünk a növényzetet ért ózonterhelés változását is. Erre szolgálnak a száraz ülepedés becslésére szolgáló modellek. Az ötödik fejezet e témakörrel foglalkozik.

A hatodik fejezet az összefoglalás, ami tartalmazza a dolgozat legfontosabb megállapításait, s vázolja a közeljövő feladatait.

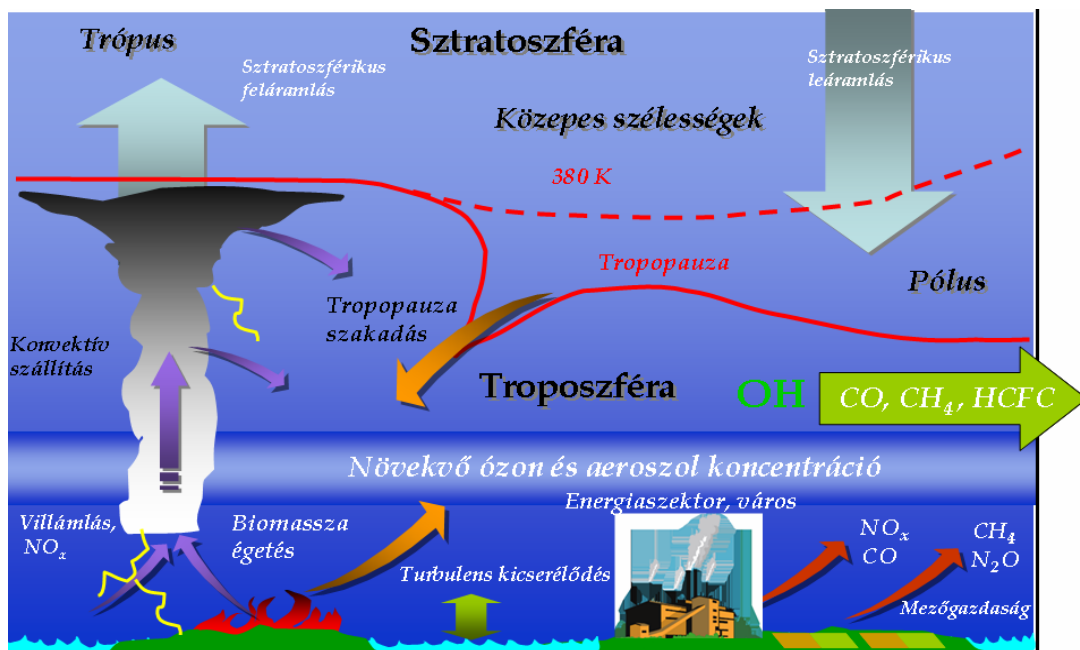
A történeti ózon adatok feldolgozása során részt vettem az adatbázis elkészítésében, és a kiszámított koncentráció idősorok önálló kiértékelésében.

2. Az ózon és környezeti hatásai

Az ózon az oxigén háromatomos (O_3) molekulájú változata. Az egyik legfontosabb nyomanyag, melynek színe folyékonyan sötétkék, szilárdan pedig ibolya kék (fagyáspontja: $-193\text{ }^\circ\text{C}$, forráspontja $-112\text{ }^\circ\text{C}$). Jellegzetes szagú, erősen mérgező gáz. Erélyes oxidálószer, könnyen bomlik és a belőle felszabaduló atomos oxigén agresszívan reagál, roncsolja az élő szervezeteket.

A légkör teljes ózontartalma hozzávetőlegesen 250–300 Dobson–egység, azaz a felszínre hozva mindössze 2,5–3 mm-es réteget alkotna. E mennyiség 90%-a sztratoszférában 10%-a troposzférában található (Bozó et al., 2006). Az ózon egyik fontos üveghatású gáz. A hozzávetőlegesen $1,5\text{ W m}^{-2}$ -es teljes sugárzási kényszerből (ami a tropopauza szintjére vonatkozik, IPCC, 2001) $0,35\text{ W m}^{-2}$ jut az ózonra. A felszíni ózon-koncentráció növekedése közvetett módon indikátora a teljes légoszlopban levő ózon megváltozásának, s így a sugárzási kényszer alakulásának (Shindell és Faluvégi, 2002). Ez adja az egyik aktualitását a történeti mérések feldolgozásának.

A troposzférikus és a sztratoszférikus ózon keletkezésének, illetve légköri körforgásának sematikus képét az 1. ábra mutatja. Jól látható a tropopauza szakadások szerepe, a felszínközeli prekursorok hatása és a felszín–légkör kölcsönhatások fontossága.



1. ábra. A troposzférikus és a sztratoszférikus ózon körforgása, forrásai és nyelői.

2.1. Környezeti hatások

Az elmúlt évtizedek folyamán az ózon-koncentrációja folyamatosan növekedett (Vingarzan, 2004; Bozó et al., 2006). Amikor először fedezték fel az ózon jelenlétét a troposzférában (XIX. század közepe), úgy vélték, hogy a magasabb légrétegekből áramlanak az alacsonyabb légrétegek felé a molekulák és ez vezet a talajközeli felhalmozódáshoz (Horváth, 1976; Lisac és Grubisic, 1991). Erre utalt a késő tavaszi koncentráció maximum, ami a tropopauza szakadásokkal hozható összefüggésbe, (ez az ún. Mészáros-jelenség). A jelenlegi kutatások szerint az ózon részben a sztratoszférából származik, részben pedig a troposzférában keletkezik, mint másodlagos szennyezőanyag.

A XX. század közepe óta gondot jelent az egész világon a földfelszín közelében lévő ózon mennyiségének folyamatos növekedése. Korábban úgy gondolták, hogy az ózonnak jótékony hatása van a szervezetre, és elsősorban pozitív dolognak tartották jelenlétét a földfelszín közelében (Divéky, 2004). Hamar kiderült azonban (az 1850-es években Schönbein munkáiban) toxikus hatása (Madden és Hogsett, 2001), gondoljunk csak a fotokémiai szmogra, az élő szervezetek károsítására, vagy a mezőgazdasági terméskiesésekre. Az ózon tehát nemcsak a környezetre, hanem egészségünkre is komoly veszélyt jelenthet. Az ózon minden mennyiségben roncsolja a sejteket, de az emberi szervezet a kis koncentrációkhoz (hozzávetőlegesen 10 ppb) alkalmazkodott.

Az 1950-es évek óta egyre gyakoribb probléma számos nagyvárosban a kialakuló fotokémiai szmog a nyári félévben. Egyre magasabb ózon-koncentrációkat mérnek világszerte. De mekkora a változás mértéke, és milyen a növekedés üteme? Ezekre választ adni csak a hisztorikus adatok elemzésével lehet. Az IPCC jelentése szerint egyébként a teljes troposzférikus ózon 1950 óta kb. 36%-kal nőtt (IPCC, 2001).

A történeti és a jelenlegi adatsorokat összehasonlítva kimutatták, hogy száz éve Európában hozzávetőlegesen fele akkora volt a troposzférikus ózon koncentrációja, mint manapság (Volz és Kley, 1988; Vingarzan, 2004).

A talajközeli ózon koncentrációjának nagyléptékű emelkedése számos problémával jár. Az ózon agresszív, oxidáló anyag. Mivel vízben csak kismértékben oldódik, belégzéskor mélyen lekerülhet a tüdőbe. Koncentrációtól és időtartamtól függően gyulladáshoz vezető reakciót, nyálkahártya irritációt okozhat, melynek következtében köhögés, mellkasi fájdalom léphet fel. Kísérletileg kimutatták, hogy 80 ppb koncentrációsint már veszélyes az egészségre: csökkenti a tüdő kapacitását, gyengíti az

immunrendszert a baktérium- és vírusfertőzésekkel szemben, ingerli a szemet, növeli a rák kialakulásának esélyét. Becslések szerint a lakosság kb. 10–15%-a az ózonra fokozottan érzékeny (Mészáros, 1997). Ezen túl a megnövekedett ózon-koncentráció a növényekre is káros hatással van, mivel többek között sejtfunkciós és növekedési zavarokat okoz, a betegségekkel és az állati kártevőkkel szembeni ellenálló képességet csökkenti, oxidálja és ezáltal pusztítja a növény zöld leveleit és virágait, felerősítheti a savas esők hatásait. A magasabb ózon értékek a vegetációs periódusban, azaz tavasszal és nyáron jelentkeznek, így a károsodások elsősorban a mezőgazdasági területeken figyelhetők meg.

1944-ben Los Angeles környékén növényi sérüléseket jelentettek, melyek nem voltak kapcsolatban a „klasszikus” szennyező anyagokkal (SO₂, fluor vegyületek). Csak néhány év múlva, Haagen-Smit (1952) állapította meg, hogy a gépkocsik kipufogógázai felelősek az ózon képződéséért. Azóta az ózont tekintik meghatározónak a légkör oxidációs kapacitásában a troposzféra alsó rétegeiben. A nyári szmog kialakulása vált a környezetvédelem egyik fő kérdésévé.

Az 1970-es években megmagyarázhatatlan, „új típusú” erdészeti károkat észleltek Németországban, melyeket főként a magas ózon-koncentráció okozott. Sok tény utal arra, hogy más anyagok is (pl. hidrogén-peroxid) játszhattak meghatározó szerepet ebben (Haszpra, 2001).



2. ábra. Egy levél roncsolódásának időbeli menete az ózonszennyezés hatására.

(Haszpra és Ferenczi, 1998)

Annak ellenére, hogy az ózon károsító hatására vonatkozó küszöbértékek nagyon eltérők lehetnek egyes növényfajok esetén, megállapíthatjuk, hogy a növényzet sokkal érzékenyebb a magas koncentrációra, mint más élőlények. Megemlítjük, hogy vannak más fotooxidánsok, amelyek sokkal mérgezőbbek az ózonnál. Ezek az anyagok (aldehidek, szerves nitrogén vegyületek, peroxidok) szoros reakciókinetikai

kapcsolatban állnak az ózonnal, ezért nem lehet úgy tekinteni az ózonra, mint az oxidatív stressz kizárólagos okozójára.

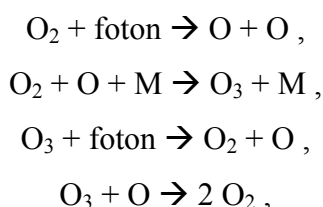
Az elmúlt évtizedben új becslések születtek a forrásokra és nyelőkre, mivel nem csak a fenomenológiai folyamatokat vették figyelembe, hanem a kémiai és transzport folyamatokat is (Lagzi et al., 2004). Az Egészségügyi Világszervezet által kibocsátott irányelvek között szerepelnek olyanok, melyek a légszennyező anyagok egészségi kockázatot jelentő szintjeire vonatkoznak. Az ózon esetében maximális 8 órás átlagértékként 60 ppb irányértéket határoztak meg (AOT60). Létezik egy direktíva, amely meghatározza azt az ózonszintet, amelynél az EU-országokban a közvéleményt tájékoztatni kell a helyzetről. Erre akkor kerül sor, amikor a koncentráció 1 órás átlaga túllépi a 90 ppb értéket (Mikola és Simon, 2002; Divéky, 2004).

Az ózonnak azonban nem csak negatív hatása van, hanem hasznos gyakorlati alkalmazási módjai is ismertek, például víz- és szennyvízkezelésnél, erőművek hűtővizének fertőtlenítése, az iparban a papírpépek fehéritése, élelmiszeriparban a szagtalanítás, tartósítás és a gyógyászatban a bőrbetegségek kezelése.

A negatív hatások, melyeket a felszínközeli ózon a klímára, az élőlényekre és az anyagokra gyakorol; az ózon további hatásvizsgálatának, kutatásának illetve a magasabb koncentrációk elleni intézkedések meghozásának szükségességét követeli.

2.2. A sztratoszférikus ózon

Az ózon keletkezésének és bomlásának meghatározására szolgáló első modellt Chapman 1930-ban dolgozta ki (Warneck, 1999). Az ózon keletkezése és bomlása is két lépésben megy végbe:

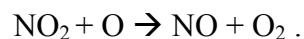
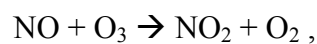


ahol M a kémiai reakcióban résztvevő katalizátor, általában nitrogén. A fotokémiai reakciók nappal, míg a termikus reakciók, amelyekben nem szerepel foton, napnyugta után, éjszaka mennek végbe. Mivel a Chapman–modellel végzett számítások és a mérések jó egyezésben voltak, az 1950-es évekig úgy gondolták, hogy az ózon kémiai

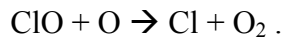
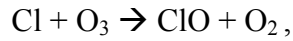
reakcióit kielégítő pontossággal ismerik. A sztratoszféra cirkulációs viszonyaival meg lehetett magyarázni, hogy miért a sarkok felett van a legmagasabb ózon-koncentráció, különösen a téli-tavaszi hónapokban. Ekkor ugyanis a pólusok felett leszálló légmozgások érvényesülnek; a felső sztratoszférában az Egyenlítőtől a sarkok felé mozog a nagy ózontartalmú levegő, míg az alsó sztratoszférában az Egyenlítő felé tartó légmozgás indul meg.

Az 1950-es 60-as években végzett reakciókinetikai mérések azonban kimutatták, hogy az ózont elbontó termikus folyamatok sokkal lassabbak, mint azt korábban gondolták, tehát az ózon kivonásában más folyamatoknak is szerepet kell játszaniuk. Először azt feltételezték, hogy az ózombontást a vízgőzből származó hidroxilgyökök indítják el. Később kiderült, hogy ez a mechanizmus az alsó sztratoszférában (a maximális ózon-koncentráció kb. 20 km magasságban található) kevésbé hatékony, az ózon molekulák mintegy 20%-át tudja csak kivonni a levegőből.

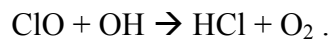
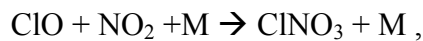
Az 1970-es években jelentek meg az első olyan tanulmányok, amelyek azt erősítették meg, hogy a sztratoszférikus ózon jelentős részét nitrogén-oxid molekulák (gyökök) vonják ki a levegőből (Crutzen, 1970), amelyek a talajeredetű dinitrogén-oxid fotokémiai bomlásából származnak. E folyamat főbb reakciói:



Ez a felfedezés azért nagyon fontos, mert rámutatott arra, hogy a magaslégköri ózon mennyiségét a talajban végbemenő mikrobiológiai folyamatok közvetlenül szabályozzák, másrészt először vetette fel annak a lehetőségét, hogy az emberi tevékenység hatással lehet a légköri ózonra. Nézzünk két példát: a nagysebességű repülőgépek a sztratoszférában nitrogén-monoxidot bocsátanak ki; a műtrágya használat jelentős mértékben növeli a talaj dinitrogén-oxid kibocsátását. A modellszámítások azonban világossá tették, hogy a repülőgép-forgalom és műtrágyahasználat hatása nem jelentős. Az elméleti számítások sokkal veszélyesebbnek találták a freonokat (halogénezett szénhidrogéneket), melyek ózombontó szerepére szintén a hetvenes évek elején derült fény. A vizsgálatok kimutatták, hogy a troposzférában inert freonmolekulák a sztratoszférába kerülve ultraibolya sugárzás hatására szétesnek, miközben klóratomokat juttatnak a levegőbe (Molina és Rowland, 1974):



Későbbi kutatások kimutatták, hogy klór természetes úton is felkerülhet a sztratoszférába, elsősorban óceáni eredetű metil-klorid formájában. A metil-klorid koncentrációja nagyon alacsony (~ 0,1 ppb), így természetes körülmények között kisebb az ózombontó képessége, mint a nitrogén-oxidoké (a dinitrogén-oxid koncentrációja a tropopauzánál három nagyságrenddel nagyobb, mint a metil-kloridé). Vannak azonban olyan lassú folyamatok, amelyek kivonják az ózon ciklusában aktív anyagokat a légkörből, s azokat hatástalan, ún. tározó („reservoir”) vegyületekké alakítják át. E folyamatok közül a leggyakoribb a klór-monoxid (ClO) és nitrogén-dioxid (NO₂); valamint a klór-monoxid és OH-gyökök reakciója, ami klór-nitrát (ClONO₂), illetve sósav (HCl) keletkezésével jár.

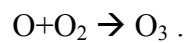
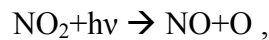


Az így keletkezett tározó vegyületek lassú diffúzióval a troposzférába kerülnek, majd nedves ülepedéssel elhagyják a légkört. A modellszámítások kimutatták, hogy a freonok hatását tekintve nincs különbség a két félgömb között. A tavaszi hónapokra a freonok felhasználását figyelembe vevő modellek a nyolcvanas évekre a közepes szélességekre hozzávetőlegesen 1%-os, a sarkok környezetére 4–5%-os ózonszökkenést jeleztek. Az „ózonlyuk” felfedezése után azonban a kutatók rájöttek, hogy ezek az értékek távol állnak a valóságtól – új időszak kezdődött a légköri ózon kutatásában, ennek leírása azonban már nem célja a dolgozatnak.

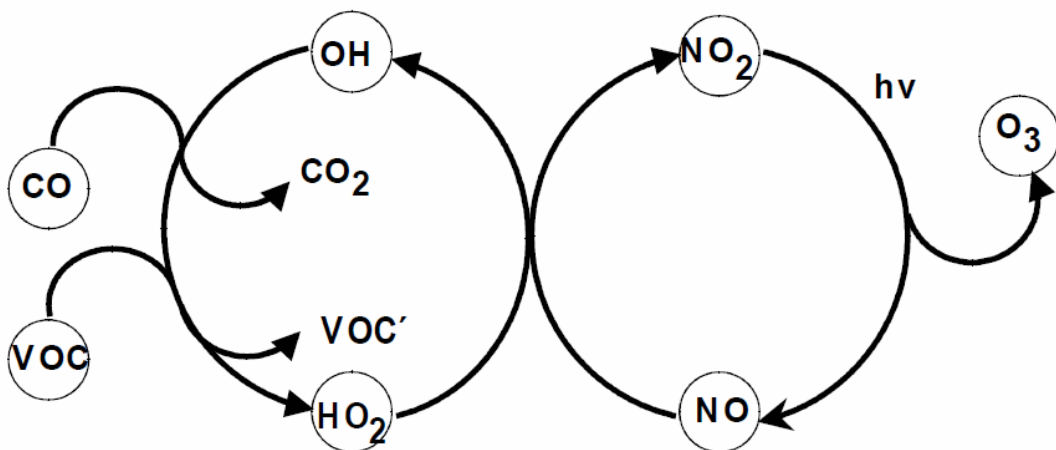
2.3. A troposzférikus ózon

Ha a XIX. századi ózon mennyiségét összehasonlítjuk a jelenleg mért ózon koncentrációkkal, akkor megállapíthatjuk, hogy az ózon mennyisége az 1800-as évek közepéhez képest mára két-háromszorosára emelkedett. Vizsgálatok indultak annak feltárására, hogy honnan is származik ez a növekedés. Mivel nagy gépjárműforgalom esetén mértek nagy koncentrációt, így az autók által kibocsátott gázok szerepét vizsgálták; így jutottak el a fotokémiai szmog kialakulásához. A folyamat reggel a

csúcsforgalom idején kezdődik, amikor a járművekből nagy mennyiségű nitrogén-monoxid, szén-monoxid és szénhidrogén kerül a levegőbe. Délelőttre a nitrogén-monoxidból és a szénhidrogénekből nitrogén-dioxid keletkezik, ami fény hatására elbomlik nitrogén-monoxiddá és atomos oxigénné. Délutánra az atomos oxigén az oxigénmolekulával reagálva ózonná alakul. Párhuzamosan a nitrogén-dioxidból erősen mérgező peroxi-acetil-nitrát (PAN) és salétromsav keletkezik (Haszpra, 2001). E folyamat főbb reakcióegyenletei:



A 3. ábrán e két egymásba ágyazódó folyamatot követhetjük. Egy adott helyen az ózon koncentrációja két tényezőtől függ: a helyi fotokémiai képződéstől, másrészt az ózon horizontális és vertikális transzportjától. Az ózonmolekula az elemi oxigén és az oxigénmolekula reakciójából keletkezik. Az elemi oxigén kialakulása a troposzférában jelenlegi ismereteink szerint a nitrogén-dioxid és az ózonmolekula fotolízisével lehetséges. Nettó ózongyarapodás azonban csak olyan komponensek jelenlétében következik be, amelyek hozzájárulnak a HO₂-gyök képződéséhez OH-gyökből (pl. VOC, CO, SO₂). Ekkor egy CO molekula jelenlétében 1 ózonmolekula jön létre; míg egy VOC molekula két molekula ózon képződéséhez vezet egy ideális cikluson belül.



3. ábra. A felszínközeli ózon képződés sematikus képe a prekursorok és a nitrogén-oxidok szerepével (Möller, 2002).

Az ózon is üvegházhatású gáz. Az IPCC jelentése szerint a teljes troposzférikus ózon 1950 óta kb. 36%-kal nőtt, hozzávetőlegesen $0,35 \text{ Wm}^{-2}$ sugárzási kényszert okozva (IPCC, 2001). Nem kétséges, hogy a troposzférikus ózon-koncentráció emelkedése az emberi tevékenység következménye. Az elmúlt 20 év megfigyelései azt mutatják, hogy évente kb. 1%-kal nő az ózon-koncentráció az északi féltekén. A Németország keleti részén (volt NDK-ban) folyt mérések szerint évente 2%-kal nőtt a koncentráció 1955 és 1985 között.

Az 1990-es évek elejétől különböző tendenciákat figyeltek meg a német mérőállomásokon. Egyes állomásokon (pl. Mt. Zugspitze), alig változik (stagnál) a koncentráció, míg más állomásokon (pl. Mt. Brocken, Bayreuth-erdő) további növekedést mutat. Jelentősen csökkent a magas koncentrációjú epizódok száma (> 90 ppb). 1998 óta egyik németországi állomáson sem fordult elő 100 ppb feletti érték. Másrészt, azonban minden prekursor anyagot (CO, NMVOC, NO) célzó csökkentés (különösen a katalizátorok alkalmazása) ellenére sem csökkent az átlagos ózon-koncentráció.

A jelenlegi mérések szerint kb. 2,5-szeresére nőtt a koncentráció az alsó troposzférában az északi féltekén a XIX. század közepi értékekhez képest, és 2-szeresére az 1950-es évekhez viszonyítva. Svájci adatok szerint is 2,5-szeresére emelkedett a koncentráció a XX. század elejéhez képest.

Történeti adatok Oroszországból (illetve a volt Szovjetunióból) is rendelkezésre állnak. Moszkvából, illetve a Kaukázus alacsonyabb hegyvidéki régióiból származó adatok alapján az 1930-as években 20–30 ppb között volt az átlagos évi koncentráció. Az oroszországi történeti adatsorokat szemlélve (Möller, 2004) megállapítható, hogy a felszínközeli koncentrációkban volt egy fokozatos növekedés (1905–1930, és 1950–1990 között, s a köztes időszakban egy stagnálás, hasonlóan más „klasszikus” szennyezőanyagokhoz (SO_2 , NO_x). A Kaukázus térségéből származó mérések szerint az 1000 és 3000 m közötti régióban a koncentráció változása a következőképpen alakult:

1885–1900	15–20 ppb
1930–1935	20–25 ppb
1950–1955	20–25 ppb
1990–1995	45–50 ppb

A különböző helyeken végzett hosszú mérési adatsorok tanúsága szerint nagy különbségek vannak az évszakok és helyszínek között (háttér, vidék, város). Hollandiában például 1992 és 2000 között a 90. percentilis koncentráció értéke nyáron évente 1,1 ppb-vel csökkent, ellenben télen évente 0,26 ppb-vel nőtt. Hasonló trendszerű változásokat detektáltak a Mt. Brockenen hegyi állomáson is Németországban (Möller, 2002).

Az első folyamatosnak tekinthető európai ózonmérés egyébként a Drezda melletti Wahnsdorfban indult 1952-ben. A méréseket jodometriás módszerrel végezték. 1952 és 1971 között általában 8 ± 2 ppb ózon-koncentrációt mértek, valamint növekvő SO₂ koncentrációt. Csak 1967-től, amikor a légköri SO₂ koncentráció már nagyjából változatlan maradt; illetve 1972-től, amikor egy statisztikai szűrőt vezettek be ezekre az adatsorokra; lehet reprezentatívnak tekinteni a méréseket (homogenizációs eljárás). Az évi ózon-koncentráció növekedés hozzávetőlegesen 0,7 ppb-nek adódott.

Az ózon vertikális profilját Volz és Kley (1988) becsülte korabeli svájci mérési adatokra támaszkodva a 0,9 és a 2,4 km-es rétegben. Az 1920 és 1926 közötti mérések alapján az

$$[\text{O}_3] = 44,0 + 3,8 z \quad [\text{ppb}]$$

összefüggés érvényes, ahol a z tengerszintfeletti magasság km-ben. Az 1926–30-as mérések alapján pedig az

$$[\text{O}_3] = 41,7 + 5,0 z \quad [\text{ppb}]$$

kapcsolat adódott.

A Kaukázus vidékén végzett szintén 1930-as évekbeli mérésekből pedig az

$$[\text{O}_3] = 9,5 \text{ ppb} + 10,9 z \quad [\text{ppb}]$$

összefüggés adódott a 0,1 km és 1,4 km közötti rétegben (Möller, 2002). A svájci mérések lényegesen nagyobb koncentrációkat adtak. A troposzférikus ózonmérések azt mutatják, hogy az antropogén ózontermelés a troposzférában csökkenti a koncentráció vertikális gradiensét, de növeli az ózon összmenyiségét (Möller, 2002).

Az ózon-koncentráció növekedése függ az időjárási helyzettől, a cirkulációs típusoktól és azok tartósságától is. Jelentős ózon felhalmozódást okozhat egy-egy Kárpát-medence felett stagnáló anticiklon (gyenge légáramlás melletti meleg, száraz, napos időjárás).

Hazánkban többek között Kecskemét közelében, K-pusztán létesített regionális háttérszennyezettség mérő állomáson végeznek levegőkémiai, levegőminőségi méréseket. 1990. január 1-jétől az ózon koncentrációját is mérik (Bozó et al., 2006). A nyári félévben mért magas koncentrációk kialakulásához nemcsak a prekursor anyagok jelenlétére, hanem az erős besugárzásra is szükség van, ami energiát biztosít a fotokémiai reakciókhoz, amelyek végeredménye a káros felszínközeli ózon felhalmozódása. Mivel a felszínközeli rétegben, illetve a határrétegben halmozódik fel a keletkezett ózon, így a koncentráció jelentősen változik a magassággal. A koncentráció nappali maximuma az alsó pár száz méteres rétegben van (a felszín mint nyelő működik). Erős besugárzási napokon az ózon jelentős napi menettel rendelkezik (késő délutáni maximum, reggeli minimum).

2.4. Az ózon mérése

A történeti Schönbein-féle ózonmérések fontossága a XX. század második felében vált nyilvánvalóvá, amikor a troposzférikus ózon koncentrációja intenzív növekedésnek indult a felszínközeli légrétegben a mérések szerint (Möller, 2002, Lamarque et al., 2005).

A felszíni ózon-koncentrációt több, mint 150 éve mérik. Elsőként a klasszikus Schönbein-módszert alkalmazták egészen a XX. század elejéig, de már az 1870-es években megjelentek a spektrometriás (Möller, 2002), később pedig a fizikai-kémiai módszerekkel történő mérések (pl. fluoreszcens módszer az 1920-as évektől). A mai mérési technikák között szerepel a kemilumineszcenciás módszer, a spektrofotometria, az elektrokémiai módszerek de a klasszikus jodometriás eljárást is alkalmazzák. Az ózonmérés fontos eleme a városi és a háttérszennyezettség mérő állomásoknak mérési programjának. Az ózonmonitorok általában ultraibolya abszorpciós módszert alkalmazzák, ilyen például a japán Horiba műszergyártó APOA-370 ózon monitora, vagy a Thermo Electron cég szenzorai.

A felszíni mérési módszerek után ismerkedjünk meg a teljes légoszlop ózontartalmának a meghatározásával. Tudjuk, hogy az összes ózon mennyiségének

hozzávetőlegesen 10%-a a troposzférában, 90%-a a sztratoszférában található. A légoszlop teljes ózontartalmát Dobson–egységekben (DU) adják meg. Egy Dobson–egység (1 DU) 10^{-3} cm = 10 μ m vastagságú ózonrétegnek felel meg felszíni nyomáson és hőmérsékleten. A légköri ózontartalom hozzávetőlegesen 300 DU hazánk felett. Jellegzetes évi menettel rendelkezik (tavaszi maximum, őszi minimum).

Az ózon megfigyelése az ózonmolekulák napsugárzás-elnyelő képességén alapul. Talaj közelében az ózon abszorpciója erős a 0,3–0,32 μ m-es hullámhossztartományban. Mivel az abszorpció abszolút értékének mérése nehéz, ezért a gyakorlatban a mérést két közeli – eltérő abszorpciójú – hullámhosszon végzik. Azzal a feltételezéssel élünk, hogy az aeroszolok hatása mindkét mérési sávban azonos. Az első ózon spektrofotométert Dobson tervezte az 1920-as években (Bozó et al., 2006). Műszerében a napsugárzást optikai prizma bontja fel komponenseire, így megfelelő átmérőjű rések alkalmazásával lehetővé válik a hullámhosszak szerinti intenzitás mérése. Az újabb eszközök már direkt mérik a Naptól jövő sugárzás spektrumát akár nm-es felbontásban, így a Dobson–elvet közvetlenül alkalmazhatjuk. A mérés pontossága hozzávetőlegesen 1%.

A Brewer–féle spektrofotométer újabb fejlesztésű műszer, melyben a hullámhossz szerinti felbontást optikai rács végzi. A mérés 6 hullámhosszon történik. Előnye a Dobson–féle spektrofotométerrel szemben, hogy a különböző hullámhosszakon az észleléseket gyakorlatilag egyidejűleg hajtja végre. Valamint a bemenő nyílását megfelelő célzóberendezés állandóan a Nap felé irányítja, így a mérés automatikus, észlelő nélkül végrehajtható. E módszerrel meghatározhatjuk a légköri kén-dioxid mennyiségét is, hiszen a mérései tartományok között szerepel az SO₂ molekulák elnyelési sávja is. A spektrofotométerek minőségi ellenőrzése összehasonlító mérések segítségével történik a WMO regionális ózommérő központjaiban. Európában például ilyen központ a Hohenpeissenbergi Meteorológiai Obszervatórium (Németország).

Az ózommennyiség vertikális eloszlásának meghatározásához ózonszondákat használnak. Ezek kis méretű és tömegű ($m < 1$ kg) berendezések, melyeket ballonok emelnek magasba, általában a meteorológiai gyakorlatban használt rádiószondákkal együtt. A mérésekhez célszerű olyan állomást választani, ahol a felszíni, illetve a teljes légoszlopra vonatkozó ózommérés is folyik; így lehetővé válik az ózonszondás mérések ellenőrzése. Az ózonszondák egyébként elektrokémiai elven működnek. A szondában lévő pumpa meghatározott program szerint jodidoldatot fecskendez a mérőcellába. A

cellába beszívott minden ózonmolekula reakcióba lép két jodidionnal és két elektront hoz létre. Az elektródok között így áram keletkezik, amelynek erőssége az ózon mennyiségével arányos. A kapott jelet a rádióadó a felszínen lévő vevőbe továbbítja, majd a pumpa a cellát kiüríti, átmossa, és a mérési ciklus újra indul. A mérések érzékenysége 1–2 ppb, és maximum 100 ppb-s ózommennyiséget tud regisztrálni. Zavaró tényezők a kén-dioxid és a nitrogén-oxidok. Az általuk okozott hiba az alsó troposzférában jelentős, a felső troposzférában 5% alá csökken.

A teljes ózommennyiség megfigyelése történhet távérzékeléssel, műholdak segítségével is. E mérési technika nagyobb és időbeli felbontást biztosít (McPeters et al., 1994). Méréskor a műhold a napsugárzás visszavert ultraibolya tartományát érzékeli (BUV: Backscattered Ultraviolet Radiation) a 0,312–0,34 μm -es tartományban. A rövidebb hullámhosszak segítségével az ózon vertikális eloszlása is meghatározható. Adott hullámhosszú sugárzás ugyanis viszonylag szűk magasságtartományból verődik vissza. Ezen az elven működik a TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer, 2004), mely az alsó troposzféra ózontartalmát 50 km-es felbontásban méri. 1978 és 1994 között TOMS a Nimbus-7 és a Meteor-3 elnevezésű műholdakon üzemelt. A jelenleg is működő rendszer az Earth Probe (EP) TOMS nevet viseli. A műholdat 1996. júliusában bocsátották fel, a mérések 2005 decemberéig folytak. A műszer adatbázisa hozzáférhető az interneten. Megvan többek között a K-pusztá feletti teljes ózontartalom mérés adatsora is (<http://jwocky.gsfc.nasa.gov/eptoms/ep.html>). A BUV ózon-profilmérések eredményei 10%-os hibahatáron belül egyeznek a más úton meghatározott függőleges eloszlásokkal (Bozó et al., 2006).

3. Történeti ózommérések a XIX. században

3.1. Az ózon felfedezése

Az ózon régóta ismert az emberiség történetében. Először Homérosz írja le a villámlások után sokszor észlelt jellegzetes szagot (Divéky, 2004). Önálló kémiai vegyületként Christian Friedrich Schönbein (1799–1768) a Baseli Egyetem kémia professzora azonosította 1839-ben.

Schönbein a víz elektrolízise során érzékelt furcsa szagot a két elektróda között, közel a pozitív elektródához (Rubin, 2001). A feltevést, hogy ez a szag egy kémiai anyagnak köszönhető, a Bajor Tudományos Akadémia egyik 1840-es előadásán mondta

el. Az új anyagot ózonnak nevezte. Schönbein megfigyelte azt is, hogy az ózon szaga nagyon hasonló a levegővel kémiai reakcióba lépő foszforhoz. Egy darab foszfort hagyott állni a levegőn (ill. levegő + kis mennyiségben hozzáadott víz keverékében), zárt edényben, szobahőmérsékleten. Amikor a lumineszcencia megszűnt, a gázt átmosta vízzel, hogy eltávolítsa a foszforsavat, és érzékelte az ózon jellegzetes szagát. A különböző vizsgálatok, különösen az oxidációs fémekkel és festékekkel végzett kísérletek kimutatták, hogy az így előállított termék tulajdonságai megegyeznek az elektromosan előállított ózonnal, nem is beszélve a szag azonosságáról. Az egyik tesztreakció a kálium-jodid oxidációja volt. Ennek során elemi jód szabadult fel. Ez vezetett ahhoz a teszteljáráshoz, amelynek során keményítő-jodidot használtak az ózon kimutatására, bár Schönbein továbbra is a szagra támaszkodott, mint az ózon „diagnosztikai” jelére (Rubin, 2001).

Milyen természetű lehet ez az anyag? Elemi állapotú, vagy vegyület? Az elektródoknál észlelt furcsa szag hasonló volt a villámlások után észlelt szaghoz, s hamar meg is szűnt, ami „lebegő részecskékre” utalt. A légköri ózon felfedezése és részletes leírása még évtizedeket váratott magára. Az ózon molekula képletét egyébként Soret határozta meg 1865-ben, míg a kémiai kötés jellemzőit Dewar írta le 1948-ban, a kvantumkémia segítségével. Ő vetette fel először annak a lehetőségét, hogy az ózonnak is fontos szerepe van az oxigén és a nitrogén mellett a bioszféra fenntartásában, függetlenül attól, hogy alacsony koncentrációban van jelen az alsó légkörben (Möller, 2004).

A XIX. század elején, eltekintve az oxigéntől és nitrogéntől, mint a légkör fő alkotórészeitől; kizárólag a CO₂-t, ammóniát és az NO_x-eket tekintették a légkör nyomgázainak. Mára az ózon az egyik legfontosabb légköri nyomanyagává vált. A XIX. század közepétől meginduló ózonmérések még csak minőségi jellemzőket írtak le, de már ezek a nagyon korai mérések is lehetővé teszik, hogy megalapozott következtetéseket vonhassunk le a napi és szezonális ciklusokból (Rubin, 2001). A kezdetleges Schönbein módszerrel végzett mérések hibája hozzávetőlegesen 25–33%-os, ami ugyan nagy, de a másfél százados változások detektálására mindenképpen alkalmas (Marenco et al., 1994; Lamarque et al., 2005).

3.2. A Schönbein–módszer

Schönbein 1850-ben fejlesztette ki az „ózonoszkóp” papírt, mellyel a későbbiek során méréseit végezte. Kedzie 1875-ös tanulmányából a reagenspapír készítéséről is képet kaphatunk. A tanulmány szerint 10 térfogatrész keményítőhöz 200 térfogatrész tiszta vizet adott Schönbein, s addig melegítette, míg zselés állagú nem lett. Ezután kálium-jodidot oldott fel benne, s a kapott masszát egy ecsettel papírra vitte (Lauscher, 1983). Majd egy erre a célra kialakított „sütőben” kiszárította a papírt. Később a 3,8 cm széles és 10 cm hosszú tesztpapírt fénytől védve tárolta a felhasználásig. A mérés kezdetén a papírt csapadéktól és direkt napfénytől védett helyre helyezte ki. Az expozíció során a levegőben lévő ózon a káliumot oxidálta, így elemi jód szabadult fel. (Az expozíciós idő eltérő volt a különböző mérési helyeken, általában 8–24 óra.) A papíron ezután a levegőben lévő nedvesség hatására, a jód a keményítővel reakcióba lépett és kékre színezte a papírt. Ezt a színt összehasonlították egy tíz (máshol 11, 14 illetve 20) fokozatú skálával, így kapták meg az ózon Schönbein-számát (Kedzie, 1875; Divéky, 2004).

Schönbein tudta, hogy a reagenspapír nem csak az ózonnal reagál. Emiatt kezdetben sok kortársa meg is kérdőjelezte a papír ózon okozta kékszíneződését. A kételkedők miatt Schönbein biztosabb kimutatási módszer után kutatott, illetve próbálta a kálium-jodidos papír használhatóságát bizonyítani. Nehézséget jelent, hogy a különböző országokban a papírt más-más keményítő-víz aránnyal készítették el. Ezek a különbségek hatással vannak a papír reakcióira, valamint az expozíciós idő is fontos tényező (Volz és Kley, 1988).

„Több okból is különösen kívánatos lenne egy módszer, melynek segítségével a levegő ózontartalma biztosabban meghatározható. Ezt kívánni azonban egyszerűbb, mint teljesíteni. A későbbiekben biztosan találnak egy ilyen analitikus módszert, ami valószínű volumetrikus lesz, ehhez viszont egy ózont vonzó anyag szükséges, mely az oxidáció során vagy elszíneződik, vagy elszíntelenedik. Amíg azonban egy ilyen módszert találunk, addig meg kell elégednünk a jódkáliumos ózonoszkóppal, mely a levegő ózontartalmának csökkenését, illetve emelkedését mutatja.” (Schönbein az 1850-es években; Divéky, 2004)

Schönbein egy párhuzamosan végzett kísérlet keretében kálium-jodidos és tallium-oxidos papírt is használt. Ez a kísérletsorozat rávilágított arra, hogy a papírok kékülését, illetve barnulását az ózonon kívül klór és bróm is okozhatja. A légkörben

azonban e két elem csak vegyületek formájában van jelen, így mérést befolyásoló hatásukat teljességgel kizárta. A tallium-oxidos változat bevezetése gyengébb érzékenysége miatt – legalább 24 órás expozíciós időt igényelt a reakció beindulásáig – nem valósult meg. Később a kálium-jodidos reagenspapír esetén más gázok hatását is megfigyelték, ezért a mérést végzőket figyelmeztették, hogy a papírt ne tegyék lehetséges kénsav kibocsátó helyekhez, például égő szén közelébe, mert az a papír színét halványítja (Linvill, 1980).

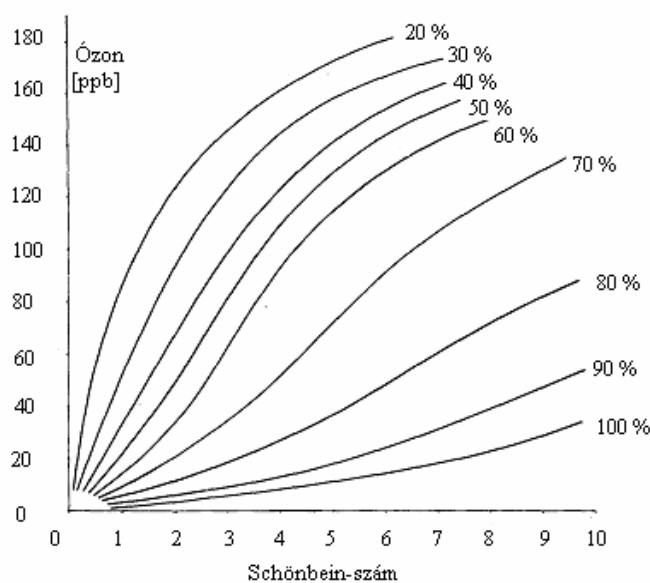
A papír érzékenységét a meteorológiai elemek is befolyásolták, ami egy újabb bizonytalansági forrás. Nedvesebb környezetben a papírnak erősebb színe lett, magasabb hőmérsékletnél a papíron lévő reagens anyag jobban reagált ózonnal. További problémaként jelentkezett az elszíneződés szélsőségre való érzékenysége, azaz, hogy az ózon reakciókészsége a szélsőséggel nőtt. (Pavelin et al., 1999). Reslhuber egy éven át folytatott Kremsmünsterben megfigyeléseket. Ennek során fényt derített a felszíni ózon-koncentráció és a meteorológiai jelenségek közötti kapcsolatokra. Eredményei azt mutatják, hogy az ózontartalom alacsonyabb volt alacsony légnyomás és alacsony hőmérséklet esetén; illetve magasabb volt nagyobb relatív nedvességű, borult, száraz, vagy kissé csapadékos idő esetén. Szintén magasabb koncentrációt mért Stratocumulus és Cirrostratus felhőzet jelenléte esetén. Az ózon-koncentráció akkor volt a legmagasabb, amikor dér vagy zúzmara képződött, valamint erős havazás és magas relatív nedvesség esetén (Reslhuber, 1854; Divéky, 2004).

Az ózonnal kapcsolatos kutatásokat és publikációkat csak lassan, lépésről lépésre fogadták el a korabeli természettudósok, amit Schönbein egyik, 1850-es években kelt levelében is megemlít: „Még mindig vannak, akik a levegő ózon tartalmát megkérdőjelezzik, vagy éppenséggel letagadják.” (Schönbein az 1850-es években; Divéky, 2004) Az ún. Schönbein-papírokkal 1853-tól az 1920-as évekig Európa, Ázsia és Amerika több száz városában végeztek ózonmegfigyeléseket főleg egyetemi professzorok, gyógyszerészek és orvosok (Bojkov, 1986). Az 1850-es évek végéig a Schönbein módszer volt az egyetlen ózonmérési módszer. Az első változtatás 1858-ban történt Franciaországban, amikor egy 24 órás ózon-koncentráció átlagot adó arzenites mérési módszert kezdtek alkalmazni (Nolte, 1999). A XIX. században alkalmazott reagenspapíroknál három értékskála létezett; a schönbeini 0–10-es skála; az 1874-ben megjelenő Lender-féle 0–14-es és a Bérigny-Salleron-féle 0–20-as változat. Utóbbinál a papírra kerülő anyag is töményebb volt, 10 térfogatrész helyett 100 térfogatrész keményítőt tartalmazott (Bojkov, 1986).

A Habsburg Birodalomban, illetve a Magyar Királyság állomásain a 10-es és a 14-es skálát alkalmazták. A két skála között egyszerű arányossággal létesítettünk kapcsolatot (Pavelin et al., 1999).

3.3. Történeti ózommérések rekonstruálása

Ahogy az előző részben láttuk, a Schönbein-módszer nem volt tökéletes. A papír elszíneződésére az ózon-koncentráción kívül egyéb tényezők, elsősorban a relatív nedvesség is befolyással volt (Pavelin et al., 1999). Egyes kutatók szerint (Volz és Kley, 1988) az elszíneződésre az expozíciós idő is hatással van. Ez természetesen igaz kis időtartamra, de nem lineáris a kapcsolat. Megjegyezzük, hogy az 1853–56 közötti Lembergben (Habsburg Birodalom, ma Lviv, Ukrajna) nappal két mérést (délelőtt, délután) végeztek, s nem volt lényeges különbség az értékekben más korabeli állomás adatokkal összehasonlítva (Weidinger et al., 2011). Ez a hatás másodlagos. A nyolcvanas évektől kezdve jelentek meg azok a cikkek, amelyek a korabeli Schönbein-féle mérések adatait számolták át koncentráció értékekre (ppb). A kalibrációnál a Montsouris adatsorból indultak ki. Ott egyidejűleg végeztek hagyományos és analitikai módszerekkel méréseket. A meteorológiai állapothatározók közül a relatív nedvesség értékeket használták. A Schönbein-módszer megbízhatósága 25% körülinek adódott (Marenco et al., 1994).



4. ábra. Linville et al. (1980) ózon-kalibrációs diagramja.

A következőkben a négy legfontosabb átszámítási módszert ismertetjük. Kitérünk a közöttük levő különbségekre.

Linville-féle korrekció (1980)

Linville és munkatársai a korabeli leírások alapján elkészítették a Schönbein-papírt, és különböző relatív nedvesség értékek mellett vizsgálták a papír elszíneződését (Linville et al., 1980). E kutatás során készült az első átváltási diagram. A Linville-féle korrekcióval Logan (1985) szerint 9%-os pontossággal számolhatunk. Ez a következtetés azonban túlzónak bizonyult. Marengo et al. (1994) szerint a 75%-nál kisebb relatív nedvesség esetén a módszer túl magas ppb értékeket adott (4. ábra). Későbbi vizsgálatok során pedig bebizonyosodott, hogy a teljes mérési tartományon túlbecsüli a módszer a korabeli koncentrációkat.

Bojkov-féle korrekció (1986)

A korrekció kidolgozásához Bojkov a Montsouris Observatórium adatsorát használta fel. Két korabeli mérési sort hasonlított össze. Az átváltást a következő képlet alapján végezte el:

$$O_3 \text{ (ppb)} = 3,4 + 4,6 S ,$$

ahol S a mérés Schönbein-száma (0–10). A Bojkov-féle átváltással az a probléma, hogy a Montsouris adatsoron végzett korrigálást alkalmazta más állomásokra, figyelmen kívül hagyva azok helyi éghajlati sajátosságait. Nem vette figyelembe a relatív nedvességtől való függést sem. A korrekció megbízhatósága $\pm 5\text{--}9$ ppb, ami a korabeli, 10–15 ppb-s évi átlagos koncentrációkhoz viszonyítva nagyon magas, mintegy 33–60%-os hibát eredményez, főleg az alacsony fekvésű, síkvidéki mérőhelyeken (Marengo et al., 1994).

Anfossi-féle korrekció (1991)

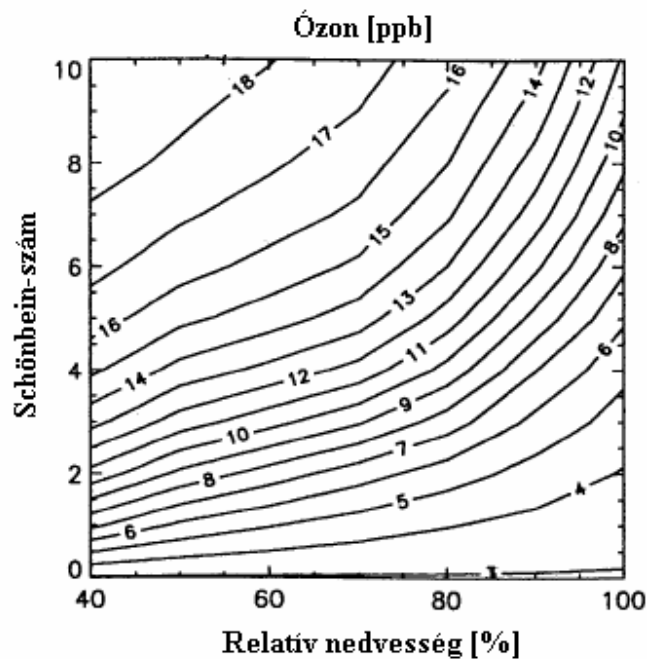
Anfossi két lépésben végezte el az átszámítást. Elsőként a mérési adatokra alkalmazta a Linvill-féle korrekciót, majd a következő lépésként ezt a koncentrációt korigálta:

$$O_3 \text{ (ppb)} = 2,9 + 0,088 X,$$

ahol X a Linvill-módszerrel kapott érték. Sanhueza et al. (2000) szerint az eljárás $\pm 2\%$ -ban pontos, ami túlzó becslésnek bizonyult. Ismét hangsúlyozzuk, hogy a Schönbein-módszer hibája hozzávetőlegesen 25%-os.

Pavelin-féle korrekció (1999)

Pavelin az Anfossi-féle átszámítást tökéletesítette. Eredményeit egy diagramban foglalta össze (5. ábra). E diagram digitalizálásával végeztük mi is a számításokat. A maximális ózon-koncentráció értéke nem haladhatja meg a 20 ppb-t. Megjegyezzük, hogy mára ez a korlát válik a módszer kérdéses pontjává, vagyis nem tudjuk detektálni az esetlegesen előfordult magas nappali koncentrációkat a korabeli adatsorokban.



5. ábra. A Pavelin-féle korrekció a Schönbein-módszerrel mért adatok ppb-re történő átszámítására (Pavelin et al., 1999; Divéky, 2003).

3.4. Történeti ózon adatsorok a világban

Schönbein az általa kifejlesztett reagenspapírt igyekezett elterjeszteni Európában (Divéky, 2004). Korának több neves tudósával levelezést folytatott (Faraday, Berzelius), a levelekhez mellékelte saját kifejlesztésű mérőpapírjait. A felszínközeli ózon mennyiségének mérése ettől kezdve nemcsak Európában, hanem a világ számos részén is elterjedt. A Habsburg Birodalomban 1853-ban kezdődtek a megfigyelések, amelyek a Bécsben kiadott meteorológiai évkönyvekben is szerepeltek. Franciaországban 1856-ban már tökéletesítették is az eredeti Schönbein-módszert. A Pic du Midi, illetve a Montsouris Obszervatóriumból hosszú mérési sorok állnak rendelkezésünkre: 1874–1909 között a hagyományos Schönbein-módszerrel mértek, 1982–1984, illetve 1990–1994 között pedig UV-abszorpciós módszerrel. A Montsouris Obszervatóriumban a híres francia vegyész, Albert-Lévy kifejlesztett egy másik mérési eljárást, az arzénos módszert, és a két módszerrel egyidejűleg is mértek 1876 és 1883 között. A Schönbein-papírral végzett mérések stabil 10 ppb körüli ózon-koncentrációt mutattak, amely jól reprezentálja az iparosodás előtti felszínközeli alacsonyabb ózonszintet (Marenco et al., 1994). Az adatsor alapján jelentősebb koncentráció emelkedés 1895 óta tapasztalható.

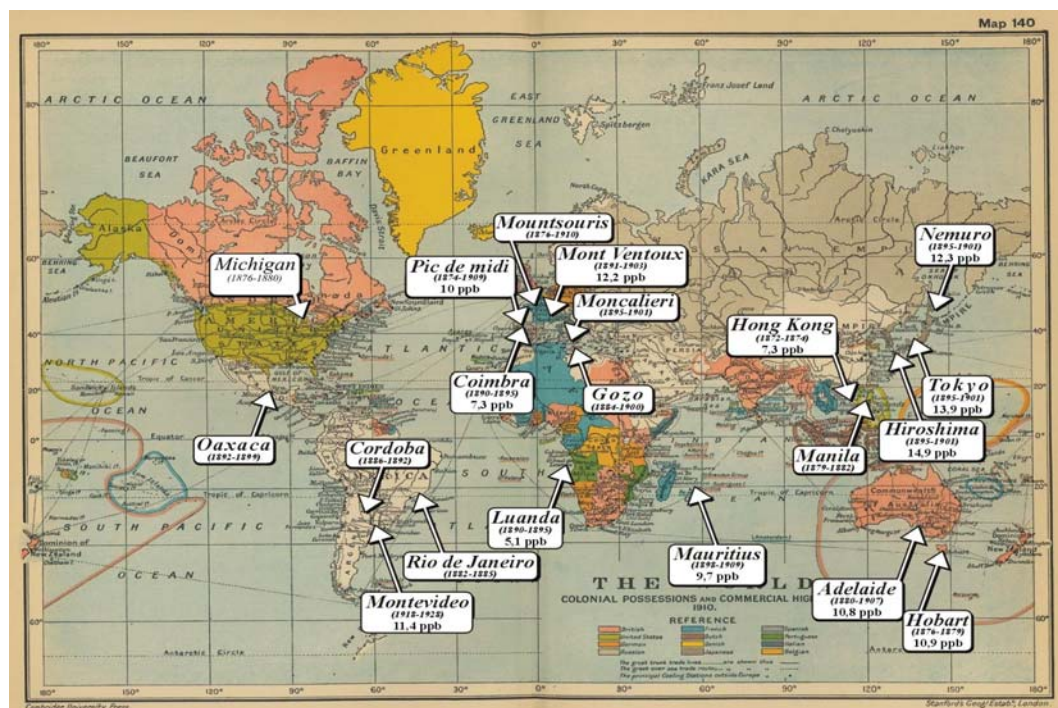
Zágrábból 1889–1900 közötti időszakból állnak rendelkezésre adatok. Itt 11 fokozatú skálát használtak, napi kétszer végeztek mérést. A nappali mérések évi menetében tavasz végi – nyár eleji maximum figyelhető meg, majd egy másodlagos maximum ősz elején. Az éjjeli mérések évi menetében egy maximum van, tavasz végén (Lisac és Grubisic, 1991). A számított koncentráció menetek ma is helytállóak, a Linvill-féle korrekcióval kapott értékek azonban túl magasak, ezeket nem lehet átvenni már az irodalomból.

Az Egyesült Államokban Michiganben mértek a Schönbein-papírral 1876–1880 között (Linvill et al., 1980). A nappali mérés 7 és 14 órakor történt, az éjszakai 21 és másnap reggel 7 órakor (helyi idő szerint). Itt egyéb meteorológiai paramétereket is mértek, mint például légnyomás, szélirány, szélerősség, hőmérséklet. A napi átlagértékek március–május hónapokban voltak a legmagasabbak, kiugró értékeket akkor mértek, amikor a szél délnyugati irányból fújt (Linvill et al., 1980). Az adatfeldolgozás úttörő jelentőségű volt, az értékek azonban az átszámítási módszer miatt túl nagyok.

Dél-Amerikában, Uruguayban és Argentínában szinték mérték az ózonkoncentrációt a XIX. század végén. Uruguayban Montevideo külvárosában, a Villa Colon Obszervatóriumban 1883–1885 között folytak a megfigyelések. Az állomás 10 km-re fekszik az Atlanti-óceántól, az átlagos relatív nedvesség 55–80% között mozog az év során. Argentínában a Nemzeti Meteorológiai Obszervatórium (Cordoba) végezte a méréseket 1886–1892 között. Cordoba fennsíkban fekszik, 438 m-rel a tengerszint felett. Az uruguay-i Villa Colonban 9 és 21 órakor volt a nappali, 21 és másnap reggel 9 óra között – helyi időben – az éjszakai mérés, Cordobában 6–18 óra és este 18 és reggel 6 óra között folytak a mérések. Éves átlagban mindkét helyen 10 ppb körüli koncentrációk adódtak (Sandroni et al., 1992).

A Máltához tartozó Gozo szigetén is alkalmazták a Schönbein-módszert, 1884 és 1900 között (Nolle et al., 2003). Az itteni adatsorban is jól megfigyelhető a téli-tavaszi maximum, és nyár végi minimum.

A 6. ábra összefoglaló képet ad a világ 5 kontinensén végzett történelmi ózommérésekről. Az átlagos koncentrációk 5 és 15 ppb közöttiek voltak. Ez az érték fele, harmada a mai éves átlagoknak. Ez az antropogén tevékenység hatása, ami megjelenik a nagyobb ózonterhelésben és a $0,35 \text{ Wm}^{-2}$ éghajlati kényszerben.



6. ábra. Ózommérések a XIX. század végén és a XX. század elején a Föld öt kontinensén (Weidinger et al., 2011, az ábrát készítette Baranka Gy.).

3.5. Ózommérések a Habsburg Birodalomban és a Magyar Királyságban

A Habsburg Birodalom Központi Meteorológiai Intézetének (Bécs) évkönyveiben (Jahrbücher der K. K. Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus), az ózon felfedezése után nem sokkal, már több mint 20 mérőállomásról közöltek ózon és meteorológiai adatokat 1853–1856 között. Így megállapítható, hogy a világon elsőként, a legkorábbi időszakból, a Habsburg Birodalom területéről rendelkezünk ózonadatokkal. Megjegyzendő, hogy a későbbi években – Bécs kivételével – már nem szerepelnek az évkönyvekben ózon adatok.



7. ábra. Ózon mérőhelyek Közép-Európában a Habsburg Birodalom területén 1853–1856 között (Weidinger et al., 2011, az ábrát készítette Baranka Gy.).

Az állomások nevét – a korabeli évkönyvek megnevezését megőrizve – németül közölték. A Magyar Királyság területéről számos meteorológia állomás – Buda (Ofen), Szeged (Szegedin), Selmechánya (Schemnitz) és Besztercebánya (Neusohl) – is bekapcsolódott a mérési programba (7. ábra). Volt állomás a Kárpátokon túli Galicia két híres egyetemi városban, Lembergben és Stanislauban is (Lviv és Ivano Frankivszk a mai Ukrajnában). A méréseket Schönbein–módszerrel végezték 0–10-es skálán.

Az évkönyvek a meteorológiai adatok (hőmérséklet, nedvesség, szélsebesség, szélirány, légnyomás, felhőzet) mellett a nappali és az éjszakai órákra jellemző

Schönbein–számot tartalmazzák. A méréseket számítógépre vittem és elvégeztem az adatellenőrzést és az egységes adatbázisba rendezést.



8. ábra. Történelmi ózommérő állomások a mai Magyarország területén (az ó-gyallai állomást azért tüntettem fel, mert részletesebben is lesz szó róla a dolgozatban).

A Schönbein–féle méréseket a Linvill–, Anfossi– és Pavelin–féle korrekcióval is átszámoltuk a jelenleg használatos mértékegységbe (ppb). A szakirodalomban leginkább elfogadott Pavelin–féle korrekcióval kapott eredményeket mutatjuk be. Elsőként az adatbázis néhány érdekességére szeretném felhívni a figyelmet: (i) Bécsben 1853-tól a XIX. század végéig folytak folyamatos ózommérések, (ii) Budán 1856-ban indultak a megfigyelések és 1999-ig folytak. Eddig az 1871-től terjedő időszak, illetve a bécsi évkönyvekben szereplő 1856-os mérések kerültek feldolgozásra (Tarjányi et al., 2009; Weidinger et al., 2011), (iii) Krakkóban egyszerre négy Schönbein–papírt használtak a négy főégtájnak kitéve. Így a szélesebbég különbségek (árnyékolás, kitettség), illetve a városi hatást (pl. a fűtésből származó SO₂ kibocsátás) tanulmányozhatjuk. Az eltérő légáramlás nem okoz jelentős különbségeket az adatokban: nem találunk szisztematikus eltéréseket a teljes adatsorban. (A havi menetek vizsgálata még hátra van.) (iv) Lembergben két nappali mérés folyt, az egyik a délelőtti, a másik a délutáni időszakot jellemezte. A nappali két ózon-koncentrációban nem volt lényeges eltérés, s a környező állomások adataitól sem különböztek a helyreállított koncentráció idősorok (Weidinger et al., 2011). A korabeli módszer az átlagos ózon koncentrációra érzékeny, nem pedig a „dózisra”.

Állomás	Földrajzi fekvés (é.sz.; k.h.)	Mérések éve, hónapja	Mérés(ek) ideje
Bakonybél	47,25; 17,72	1859. október	0 óra
		november, december	reggel és este
		1860. május – július és szeptember	reggel és este
Buda	47,53; 19,04	1856. május – 1875. december	6 óra és 22 óra
		1876. január – 1899. augusztus	7 óra és 21 óra
Herény	47,23; 16,62	1894. március – 1901. február	21 óra
		1903. január – 1910. december	21 óra
Kalocsa	46,52; 18,97	1871. július, augusztus	éjjel és nappal 1874 szeptemberétől: 7 óra és 21 óra
		1872. szeptember – 1877. június	
		1878. szeptember – november	
		1879. január – december	
Kőszeg	47,39; 16,54	1872. február – december	nappal és éjjel
		1874. január – december	
Kunszentmárton	46,83; 20,28	1882. május – 1886. március	éjjel és nappal
Magyaróvár	47,88; 17,27	1866. – 1871.	9 óra és 21 óra
		1872. január – 1873. október	napi 1 mérés
		1873. december – 1876.	7 óra és 19 óra
		1877. január – december	7 óra és 21 óra
Nagykőrös	47,03; 19,78	1877. február, március, május, június	éjjel és nappal
Pilisjenő	47,60; 18,99	1876. május – 1880. július	nappal és éjjel
Sopron	47,68; 16,59	1874. január – 1882. június	éjjel és nappal
Szeged	46,25; 20,13	1853. december – 1860. december	6 óra és 22 óra
Szentes	46,65; 20,25	1876. február – augusztus	éjjel és nappal
Székesfehérvár	47,19; 18,41	1872. március, április	7 óra és 19 óra
		1872. május	7 óra és 21 óra
		1872. június – 1873. augusztus	reggel és este

I. táblázat. Történelmi ózonmérések Magyarországon.

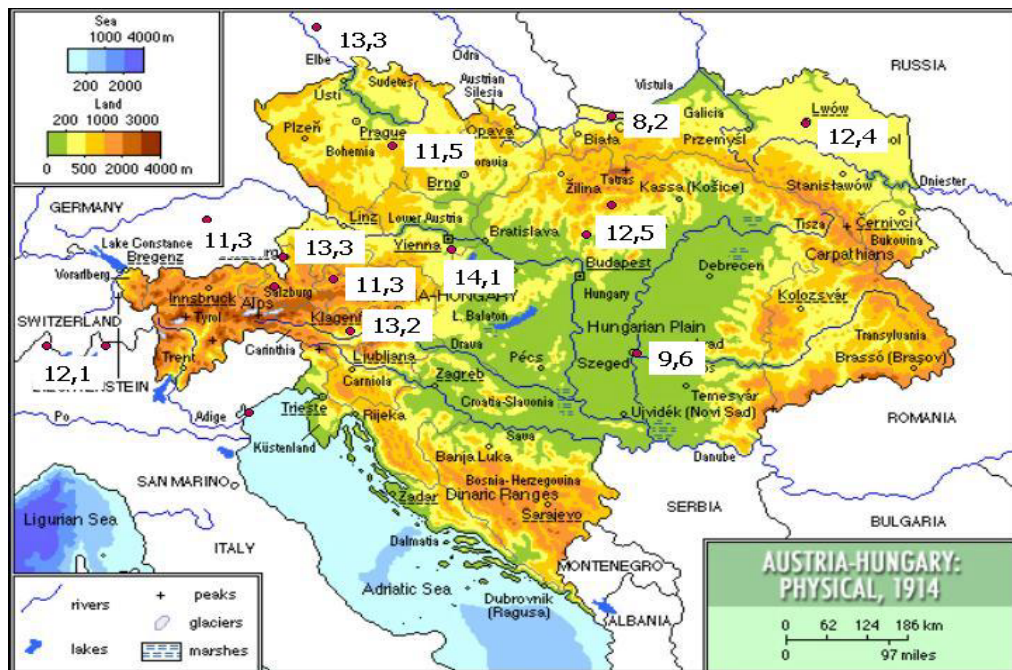
Az átszámításhoz szükség van a relatív nedvesség nappali és éjszakai értékeire is. Abban az esetben, ha az adott évben nem állt rendelkezésre az évkönyvben relatív nedvesség adat, akkor a legközelebbi meteorológiai állomás mérése alkalmazható. Pl. Szeged esetén az egyik évben a Belgrád melletti Temerin, míg a másik évben Debrecen adatait; a másik két évben szegedi relatív nedvesség adatokat is közöltek. (Az évkönyvekben – hasonlóan a mai gyakorlathoz – minden évben találtunk kisebb-nagyobb változásokat az adatstruktúrában.)

Általában naponta háromszor végeztek méréseket. Volt azonban két olyan állomás, ahol többször is mérték a relatív nedvességet: Senftenberg (5 mérés), Kremsmünster (10 mérés) – ez egyébként a legrégebbi osztrák meteorológiai obszervatórium; 1763-ban alapították.

Ahogy említettük, 1856 után az évkönyvekben – Bécs kivételével – már nem szerepelnek ózon adatok. Rendelkezésre állnak azonban más hazai korabeli források. Az ELTE TTK Könyvtárában megvannak: i) Meteorológiai és Földdelejességi M. Kir. Központi Intézet Évkönyvei 1870 óta. Ebből a korabeli meteorológiai adatokat kereshetjük vissza. Az Ó-gyallai Obszervatórium felépítéséről és műszerezettségéről többek között ii) a „M. Kir. Meteorológiai és Földmágnességi Országos Intézet Hivatalos Kiadványai”-ban olvashatunk (Konkoly, 1898). A korabeli (1871–1899) budai, illetve budapesti (1873-tól) ózon és meteorológiai adatokat az iii) „Légtüneti észleletek a Magyar Királyi Központi Intézetnél Budán” című havi kiadványból vettük, ami évek szerint rendezve és bekötve szintén megtalálható a könyvtárban „Havi adatok” összefoglaló címen. Megemlítjük, hogy a kiadvány neve többször változott. 1873-tól „Légtüneti és földdelejességi észleletek a Magyar Királyi Központi Intézetnél” címmel jelent meg, majd 1890 szeptemberétől „Meteorológiai följegyzések a Magyar Királyi Központi Intézetben, Budapesten” címmel szerepelt. A meteorológiai észlelések és az ózonmérések adatszerkezete nem változott. Rendelkezésre álltak az iv) Ó-gyallai Központi Obszervatórium évkönyvei is. Itt 1893 és 1905 között folytak ózonmérések. Számítógépre vittem és adatbázisba rendeztem a teljes meteorológiai és ózon adatsort. v) Az OMSZ archívumában megvannak a mai Magyarország területén végzett meteorológiai megfigyelések állomásonkénti Klíma könyvei. Átnéztem a teljes anyagot és kigyűjtöttem azokat az állomásokat, ahol ózonmérések folytak. Az eredményeket a 8. ábra és az I. táblázat mutatja. Magyarország 13 helyén folytak ózonmérések Soprontól Szentesig.

4. A XIX. századi ózon adatsorok feldolgozása

A történeti ózon-koncentráció adatok bemutatását a Habsburg Birodalomban végzett mérések alapján számított évi átlagos koncentráció térképpel kezdjük (9. ábra). A XIX. század második felének ózon-koncentráció meneteit Szeged, Buda és Ó-gyalla adatainak kiértékelésével mutatjuk be. Az 1860-as, 1870-es évekből kevés adat áll rendelkezésre. Ezért készítettük el a magyaróvári (ma Mosonmagyaróvár) ózon adatsort. Ezt követően röviden elemezzük a mai mérési eredményeket, bemutatjuk a szegedi, K-pusztai és a budapesti mérések alapján számított trendet, a városi és a vidéki koncentrációk közötti különbséget. Évi átlagokkal dolgozunk. A fejezetet az 1850–2100 közötti ózon-koncentráció alakulását bemutató ábra zárja, ami Vingarzan (2004) munkájára épül, kiegészítve az általunk végzett számításokkal.



9. ábra. Évi átlagos ózon-koncentráció (ppb) 1855-ben a Habsburg Birodalom területén (Weidinger et al., 2011).

4.1. Ózon-koncentráció értékek Közép-Európában az 1850-es években

Elsőként a Habsburg Birodalomban mért ózon adatsorok együttes feldolgozását mutatjuk be. A mai viszonyok között is jó térbeli lefedettséget teremtő állomáshálózat

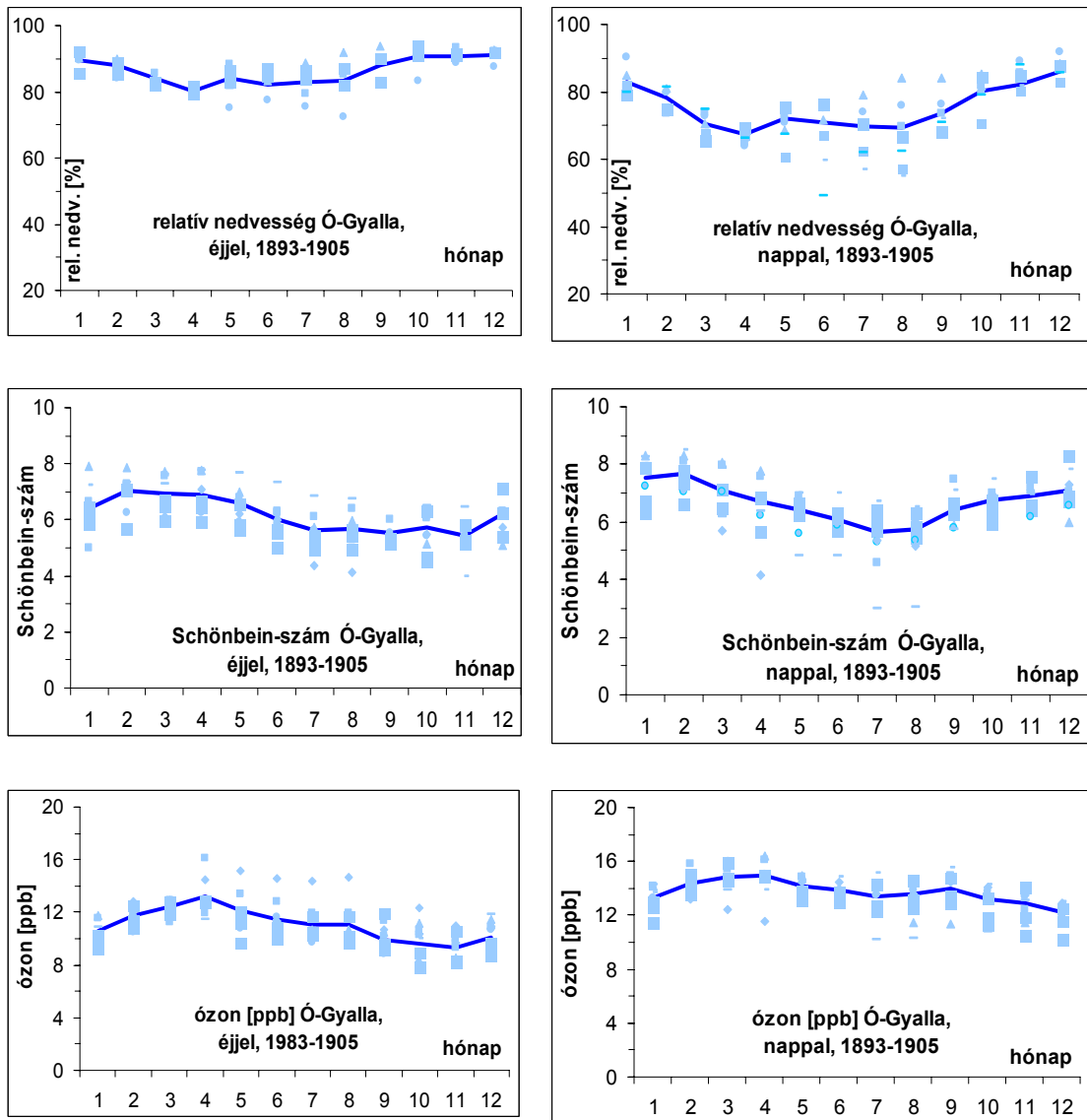
lehetőséget biztosít a XIX. század közepi ózon területi eloszlásának az analizéséhez (7. ábra). Az adatsorokban nem sikerült jellegzetes évi menetet kimutatni (Weidinger et al., 2011). Kis eltérések (néhány ppb) vannak a nappali és éjszakai havi átlagok között is. Eredményeink közül a legtöbb állomás adatait tartalmazó 1855-ös évi átlagos ózon-koncentráció területi eloszlását mutatom be. Maximális koncentrációk Bécs környékén voltak, míg alacsony értékek (10 ppb alatt) Szegeden és Krakkóban fordultak elő. A mérések gyakorisága lehetővé teszi az éjszakai és a nappali átlagos ózon-koncentrációk meghatározását is (külön ábrákat nem mutatunk be, lásd Weidinger et al., 2011). A magas értékek itt is a birodalom központi részén – az örökös tartományokban, vagyis az Alpok vidékén – fordultak elő. A nappali fotokémiai folyamatok nem játszanak lényeges szerepet, kis különbségek vannak a nappali és az éjszakai értékek között, természetesen átlagban nappal kapunk nagyobb koncentrációkat.

4.2. A szegedi, budai és az ó-gyallai adatsor

A Magyarországi meteorológia történetében fontos szerepe van az Ó-gyallán (jelenleg Hurbanovo, Szlovákia) 1867 óta működő meteorológiai és földmágnességi állomásnak, amit Konkoly Thege Miklós alapított saját birtokán. 1900-ban már, mint a Meteorológiai és Földdelejességi Intézet saját obszervatóriuma működött (Réthly, 1998). Az obszervatórium évkönyvei a meteorológiai és földdelejességi mérések mellett 1893 és 1905 között ózon megfigyeléseket is tartalmaznak (nappali és éjszakai mérések, 0–10 Schönbein–skála).

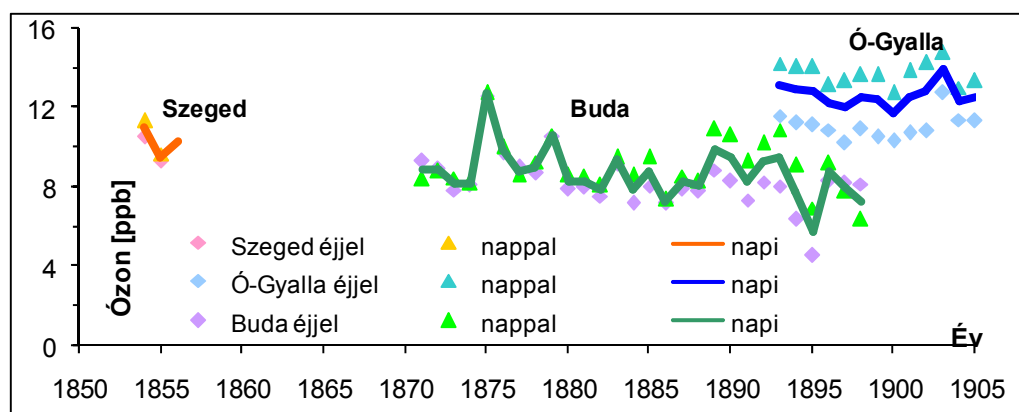
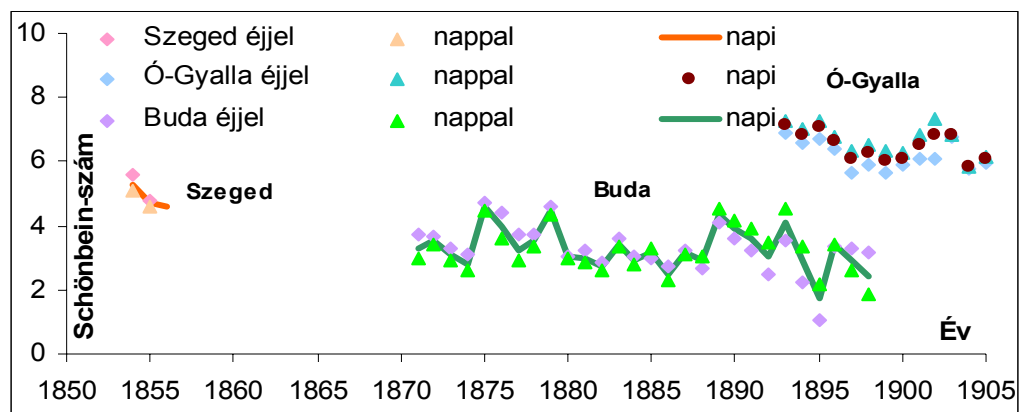
A mérés és adatfeldolgozás eredményeit, a 13 év havi átlagait (éjszakai és nappali havi átlagos relatív nedvesség, Schönbein–szám és a számított ózon-koncentráció) a 13. ábra szemlélteti. Az átlagos havi meneteket is bemutatom. Az ózon-koncentráció évszakos menete gyenge változékonyságot mutat, nem jellemző a nyári maximumok kialakulása. Az idősor érdekessége, hogy a maximális értékek – mind éjszaka, mind nappal – kora tavasszal fordulnak elő, ami a mai idősorokban is megfigyelhető: magyarázata, hogy ilyenkor gyakoribb jelenség az ún. tropopauza-zakadás, ami utat nyit a sztratoszférában felhalmozott ózonnak a talaj szintje fölé (Bozó et al., 2006).

Következő lépésként Szeged (1853–56), Buda (1870–1899) és Ó-gyalla (1893–1905) együttes évi (nappali éjszakai, átlagos) Schönbein–szám és ózonkoncentráció adatsorait ábrázoljuk a 11. ábrán.



10. ábra. Éjszakai és nappali havi átlagos ózon-koncentráció Ó-gyallán 1893 és 1905 között (Weidinger et al., 2011).

A legnagyobb Schönbein-számokat, illetve ózon-koncentrációkat Ó-gyallán kapjuk, míg a legkisebbeket Budán. Alig találunk eltérést a budai és a szegedi átlagértékek között. Nem fedezhetünk fel szignifikáns trendet sem a budai adatokban. Az egyidejű budai és ó-gyallai mérések a vidék-város különbségre is rámutatnak. Az évi átlagok változása Szegeden és Budán legtöbbször 8–12 ppb közötti, mérsékelt évek közötti változékonysággal, míg Ó-gyallán 12–14 ppb közötti (10. ábra). Éjszaka alacsonyabb, nappal magasabb értékeket mérhetünk. A nappali és az éjszakai adatok közötti eltérés Szegeden a legkisebb. Ó-gyallán, illetve Budán, különösen a vizsgált időszak végén nagyobb, ami az urbanizáció hatásával magyarázható.



11. ábra. Évi átlagos Schönbein-számok és ózon-koncentrációk Szegeden, Ó-gyallán és Budán 1854–1905 között (nappali, éjszakai és átlagos napi értékek).

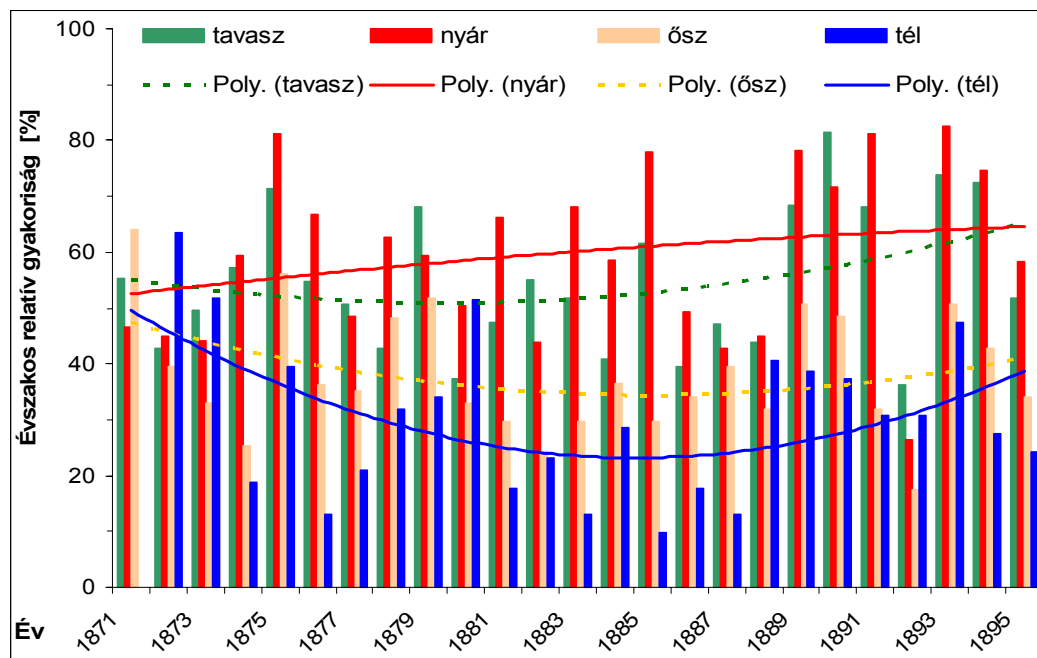
(Weidinger et al., 2011)

A 11. ábra alapján látható, hogy az ó-gyallai obszervatóriumban magasabb értékeket mértek, mint ugyanazon időszakban Budán. Ez egy újabb, napjainkban is meglévő jelenségre hívja fel a figyelmet, nevezetesen, hogy a tiszta, ipari forrásoktól távoli területeken magasabb ózonszintet lehet regisztrálni, de az okok között az eltérő vegetáció is szerepet játszhat.

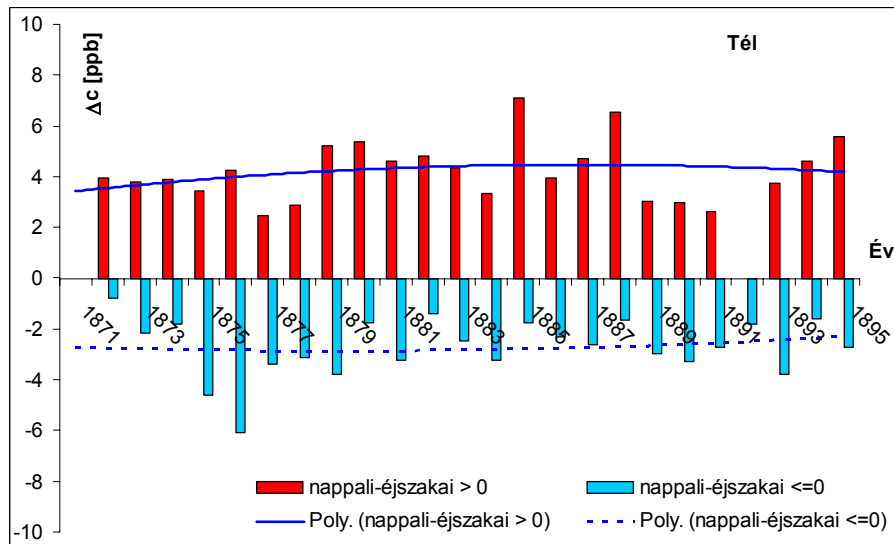
A nappali és az éjszakai ózon-koncentrációk közötti különbséget a budai adatsor alapján elemezzük. Érdekes kép rajzolódik elénk. A nappali koncentrációk tavasszal és nyáron az esetek többségében meghaladják az éjszakai koncentrációkat (12. ábra). Ez a fotokémiai folyamatok hatását mutatja. Ősszel és télen többségben vannak azok a napok, amikor az éjszakai koncentráció értékek a nagyobbak. Itt a lehetséges magyarázat a kisebb besugárzás, a növényzet hatása és a széntüzelés lehet. Tavasszal és nyáron növekvő trendet figyelhetünk meg, míg ősszel és télen alig találunk változást.

Az időszak közepén, az 1880-as években fordulnak elő legtöbbször a nappali koncentrációt meghaladó éjszakai értékek, különösen ősszel és télen. 1885-ben télen például az esetek 90%-ában magasabb ózon-koncentrációkat találunk éjszaka, mint nappal.

A következőkben arra a kérdésre keresem a választ, hogy az egyes évszakokban milyen a nappali és az éjszakai ózon-koncentrációk közötti átlagos eltérés azokban az esetekben, amikor a nappali ($\Delta C = C_{\text{nappal}} - C_{\text{éjszaka}} > 0$) illetve amikor az éjszakai koncentrációk a nagyobbak ($\Delta C < 0$).

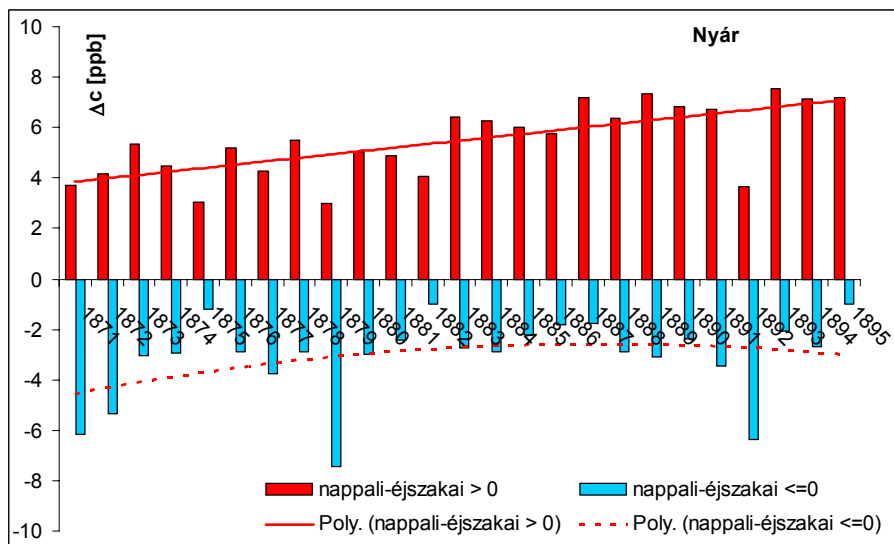


12. ábra. A nagyobb nappali és a kisebb éjszakai ($\Delta C_{\text{nappal}} - \Delta C_{\text{éjszaka}} > 0$) ózon-koncentrációjú napok relatív gyakorisága [%] az egyes évszakokban 1871 és 1895 között a budai észlelések alapján. Az évek közötti változásokat másodfokú trendfüggvény illesztésével szemléltetjük (Weidinger et al., 2011).



13. ábra. A nappali és az éjszakai ózonszámok átlagos különbsége azokban a téli esetekben, amikor a nappali ($\Delta C = C_{\text{nappal}} - C_{\text{éjszaka}} > 0$), illetve amikor az éjszakai ($\Delta C \leq 0$) ózon-koncentráció volt magasabb. Az évek közötti változást másodfokú trendfüggvény illesztésével szemléltetjük. (Budai észlelések 1871–1895)

(Weidinger et al., 2011)



14. ábra. A nappali és az éjszakai ózonszámok átlagos különbsége azokban a nyári esetekben, amikor a nappali ($\Delta C = C_{\text{nappal}} - C_{\text{éjszaka}} > 0$), illetve amikor az éjszakai ($\Delta C \leq 0$) ózon-koncentráció volt a magasabb. Az évek közötti változást másodfokú trendfüggvény illesztésével szemléltetjük. (budai észlelések, 1871–1895)

(Weidinger et al., 2011)

Ha a nappali ózon-koncentráció nagyobb, mint az éjszakai, akkor az átlagos koncentráció különbségek ($\text{abs}(\Delta C)$) is nagyobbak, mint fordított esetben. Ez mind télen, mind nyáron igaz, és a fotokémiai folyamatokkal magyarázható. Télen kisebb, nyáron nagyobb koncentráció különbségeket találunk azokban az esetekben, amikor a nappali koncentrációk a nagyobbak. Nyáron egyértelműen növekvő trendet figyelhetünk meg a pozitív koncentráció különbségekben ($\Delta C > 0$), míg szignifikáns csökkenést a negatív koncentráció különbségek esetén (14. ábra). Ehhez társul még a negatív koncentráció különbségű ($\Delta C \leq 0$) napok relatív gyakoriságának az emelkedése. Nő a különbség a nappali és az éjszakai koncentrációk között. Télen nem találunk ilyen határozott változásokat a nappali és az éjszakai koncentráció különbségekben (13. ábra).

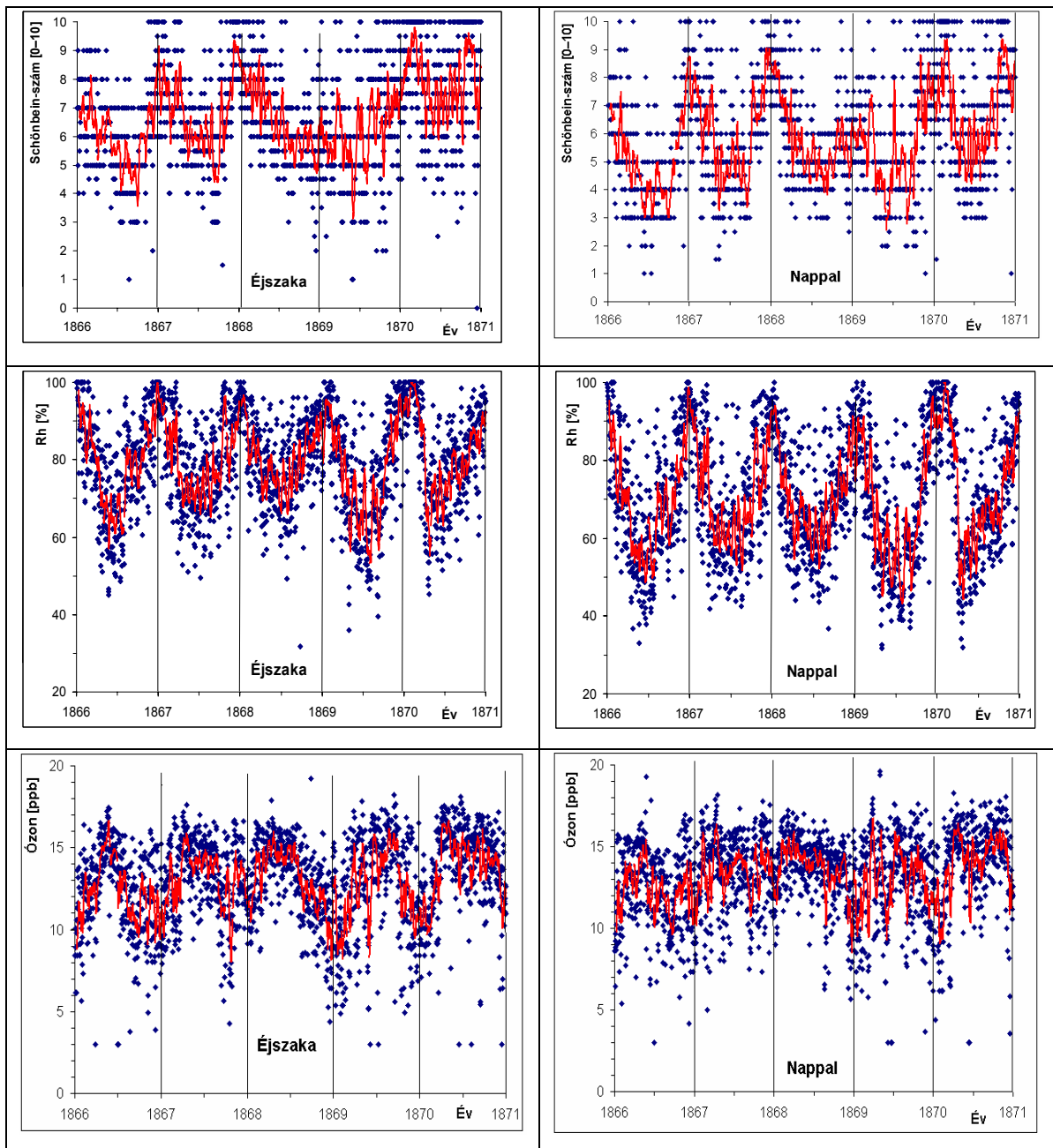
4.3. Magyaróvári mérések

A magyarországi történeti számítógépes ózon adatbázis folyamatosan bővül. Legutóbb a Magyaróvári Gazdasági Akadémia méréseit dolgoztuk fel. Itt a nappali és az éjszakai évi meneteket (Schönbein-szám, relatív nedvesség, ózon-koncentráció) szemléltetjük az 1866–1870-es öt éves összefüggő adatsorral (15. ábra). A mérések egyébként 1876-ig folytak. A Schönbein-számok évi menetében téli maximumokkal és nyári minimumokkal találkozunk. Ez a szabályos menet 1868–70 között nem látszik, az itteni menet egy-két éves hullámra emlékeztet. A relatív nedvességi korrekció után már kirajzolódik az ózon-koncentráció várt évi járása (tavaszi, kora nyári minimumok, téli maximumok). A nappali koncentrációk meghaladják az éjszakai értékeket, viszont az éjszakai adatokban jellegzetesebb az évi menet (nagyobbak az amplitúdók). Ez a fotokémiai folyamatokkal magyarázható.

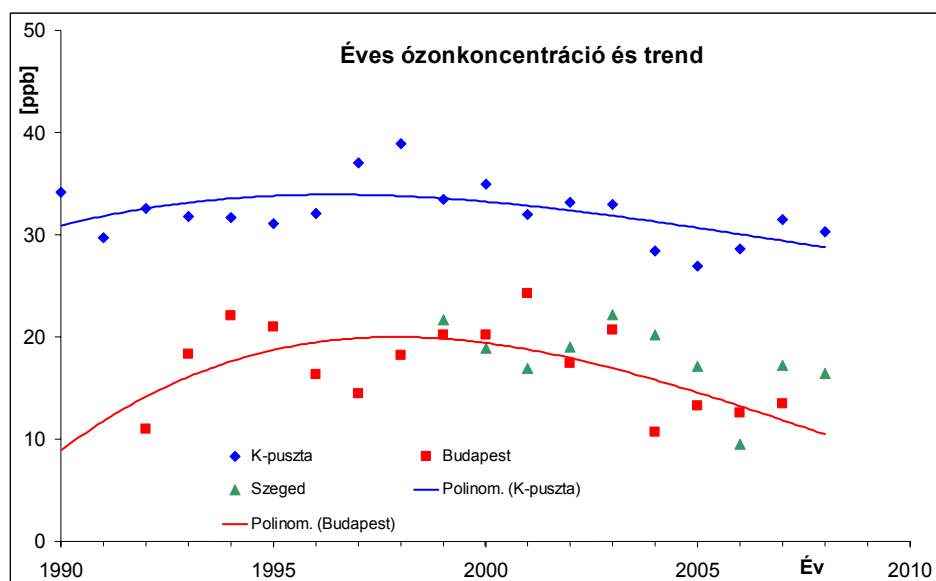
4.4. Hazai és nemzetközi ózon-trendek

Az 1990-ben újraindult hazai ózommérések lehetőséget adnak az elmúlt 20 év trendszerű változásainak vizsgálatára. Két városi (Budapest, Baross tér; Szeged) és a K-pusztai háttérszennyezettség-mérő állomás évi átlagos ózon-koncentráció adatait elemezzük (16. ábra). A városi-vidéki ózon-koncentráció különbség napjainkra tovább erősödött (vesd össze a 11. és a 16. ábrát). Markáns különbségeket találunk a nappali és az éjszakai koncentrációk között is. A nitrogén-oxidok és más – az ózonnépződésben

szerepet játszó – nyomanyagok kibocsátásának növekedésével hangsúlyossá vált a fotókémiai folyamatok szerepe (Mészáros, 1997). Erősödött a napi menet. Az Országos Meteorológiai Szolgálat ózon adatai alapján meghatározott éves átlagértékek szerint 1998-ig növekvő, míg 1999-től csökkenő tendenciát látunk, mind a vidéki, mind a városi területeken (16. ábra).



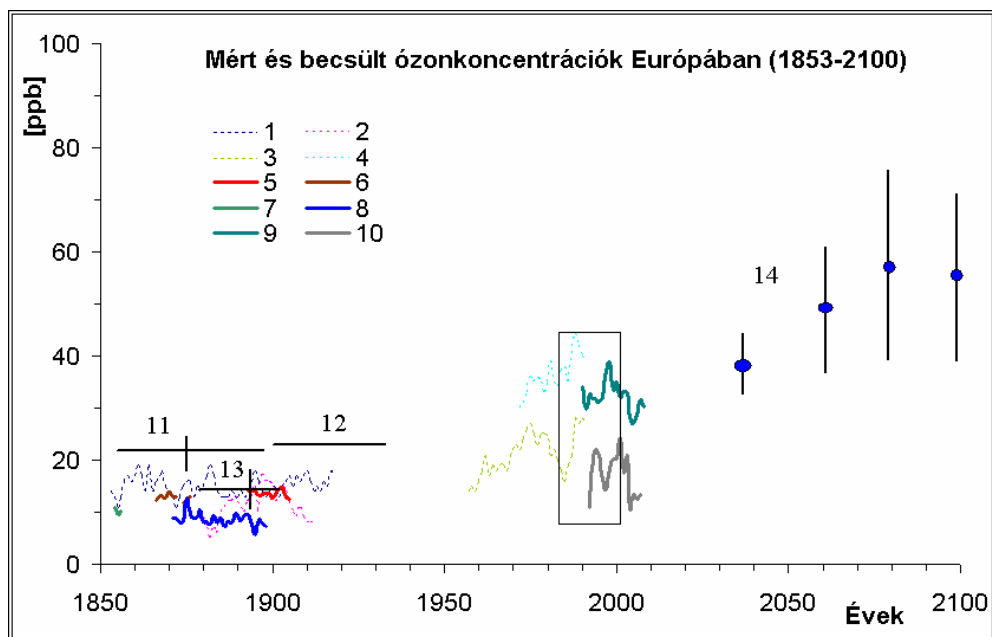
15. ábra. Éjszakai és nappali havi átlagos ózonkoncentráció a Magyaróvári Gazdasági Akadémia mérései alapján, 1866–1870. A kék négyszögek a napi mérési adatokat, a piros vonalak a 10 napos (dekád) mozgóátlaggal történő simított görbéket mutatják.



16. ábra. Budapest, Baross tér és Szeged (városi), illetve a K-puszta (vidéki) évi átlagos ózon-koncentrációjának alakulása 1990 és 2008 között. Az évek közötti változást harmadfokú trendfüggvény illesztésével szemléltetjük (Weidinger et al., 2010).

A jelenlegi modellszámítások mintegy háromszoros ózonkoncentráció-növekedést mutatnak a XIX. századi értékekhez viszonyítva a XXI. század végére (17. ábra).

Ózommérések 1853-tól állnak rendelkezésre. Az általános cirkulációs modellekkel (GCM) pedig lehetőségünk van a történeti ózon adatsorok rekonstruálására, illetve a jövőre vonatkozó projekciók elkészítésére. Megjegyezzük, hogy a modellek fölébecsülik a történeti ózonkoncentrációt (Shindell et al., 2003; Vingarzan, 2004). Ez származhat modellhibából, illetve a Schönbein-módszer bizonytalanságából. A korabeli koncentráció adatsorok (Divéky, 2004; Vingarzan 2004), illetve saját történeti ózon-koncentráció számításaink alapján elkészítettük az 1850–2100-as másfél évszázados időszakra az európai ózonkoncentráció változását. Eredményeinket a 17. ábra szemlélteti. A XIX. század második felében nem találunk jelentős trendszerű változásokat. A XX. század első feléből kevés mérési adatunk van. Jól látható az átlagos ózon-koncentrációk növekedése az 1950-es évektől. A XXI. század végére az átlagos évi ózonkoncentrációt 60 ppb körüli értékre becsülik. Ez az egészségügyi kockázat jelentős növekedésével jár.



17. ábra. Ózon-koncentráció változása 1850 és 2100 között, hazai és nemzetközi mérések és modellszámítások alapján (Divéky, 2004 és Vingarzan, 2004 nyomán). A bemutatott állomások: 1. Bécs, 2. Montsouris, 3. Arkona, 4. Hohenpeissenberg, 5. Ó-gyalla, 6. Magyaróvár, 7. Szeged, 8. Buda, 9. K-pusztá, 10. Budapest, 11. európai koncentráció mérések (nappali koncentráció átlagok, Bojkov, 1986), 12. Athén (Varotsos és Cartalis, 1991), 13. Montsouris, Franciaország (Volz és Kley, 1988; Vingarzan, 2004), 14. GCM modelleredmények 2040 és 2100 között 20 évente. A 11. és a 13. adatsorban a függőleges vonal egy adott évre vonatkozó becslést jelenít meg (1876-ra a 11., illetve 1893-ra a 13. adatsorban). Fekete téglalappal a mai európai éves ózon-koncentráció tartományt jelöltük (Vingarzan, 2004 nyomán).

5. Az ózonterhelés modellezése

Az ózon fitotoxikus (növényzetre káros) hatása már évtizedek óta ismert. A prekursor anyagok magas kibocsátása miatt rövidebb-hosszabb ideig Európa nagy területein alakulhat ki magas ózonkoncentráció bizonyos időjárási körülmények között (Solberg et al., 2005). E magas koncentráció káros a vegetációra. Epizódszerű, szélsőségesen magas koncentrációk látható sérülést okoznak a növényzeten, míg hosszabb távon terméseszkökenést, illetve termés kiesést eredményeznek (Führer et al., 1997). Ennek elkerülése érdekében vezettek be az EU országaiban egy kibocsátási küszöbértéket (AOT). Ezt az értéket 60 ppb-ben határozták meg (AOT60, ENSZ-EGB

egyezmény az országhatárokat átlépő szennyezésről [LRTAP], valamint az EU 2002/3/EK új irányelve a levegő ózontartalmáról).

Nincs közvetlen kapcsolat az AOT értékek és a tényleges, növényzetben és természetben keletkezett kár között. Mivel az ózonmolekula belép a növény gázcserenyílásain keresztül, a növény válasza szorosabban kapcsolódik a belépő ózon mennyiségéhez, mint az ózon légköri koncentrációjához. A károsodás mértéke tehát a növekedési szakasztól is függ, meg azoktól a környezeti feltételektől, amelyek befolyásolják a légköri ózon bekerülését a növényzetbe (Tuovinen et al., 2001).

Mivel az ózon-koncentráció legjobban a felszínhez közeli légrétegben változik (a száraz ülepedés miatt a felszín felé haladva a koncentrációja csökken), a mintavételi magasság meghatározása fontos kérdés (Tuovinen et al., 2000). Az ózon megfigyelő hálózat területi lefedettsége javult az elmúlt években, különösen Észak-Európában, valamint Közép-Európa egy részén. A hálózat azonban még mindig meglehetősen ritka Európa keleti és déli régióiban. Így ezek a mérések csupán „pillanatképet” adnak a koncentrációról, gradiensről és fluxusokról, de nem teszik lehetővé folyamatos adatsorok létrehozását és elemzését eltérő földhasználati feltételek esetén. Különösen a hegyvidéki területeken hiányosak a megfigyelések. Mivel hiányzik a megfelelő területi lefedettség, az ózonterjedési modellek alkalmazása fontos eszköz a koncentrációk térbeli szerkezetének meghatározásához és előrejelzéséhez (Lagzi et al., 2004).

E fejezetben az ózonülepedés úttekintése után a történeti ózon adatsorok felhasználásával becsüljük az ózon ülepedés korabeli értékeit. Két vizsgálat eredményeiről számolunk be. Korábban elvégeztük az ózonülepedés becslését a szakirodalomban található ülepedési sebességek alkalmazásával fenyőerdő felett, az 1855-ben mért ózonkoncentrációk alapján, s összevetettük a korabeli értékeket a maiakkal (Weidinger et al., 2011). A másik vizsgálat során az ó-gyallai meteorológiai obszervatórium mérései alapján összeállítottam egy meteorológiai és ózon adatsort az 1895-ös évre, s erre futtatták le Mészáros (2002) és Lagzi et al. (2004) száraz ülepedési modelljét, ami a felszíni energiamérleg komponensek és a talaj víztartalmának becslésén alapul. Az ülepedési sebességet egy ellenállásmodellel számolja.

5.1. Az ózonülepedés modellezési háttere

A száraz ülepedés

A durva aeroszol részecskék gravitációs ülepedéssel, míg a finom részecskék és gázmolekulák turbulens diffúzióval közelítik meg a talajt. A nedves ülepedés a felszín számára gyors, rövid ideig tartó anyagfelvételt eredményez. Ezzel szemben a száraz ülepedés folytonos anyagátvitelt jelent (Bozó et al., 2006).

A száraz ülepedés (D_d) mérésének „klasszikus” módszere az illető nyomanyag koncentráció gradiensének mérésén alapul:

$$F = D_d = -K_T * (\Delta C / \Delta z),$$

ahol F az adott nyomanyag fluxus, értéke negatív, ha a fluxus a felszín felé irányul (ülepedés), K_T a szenzibilis hőszállításra jellemző turbulens diffúziós együttható [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], ΔC a tanulmányozott anyag légköri koncentrációváltozása, Δz vastagságú légrétegben. A módszerrel a vertikális fluxus határozható meg. K_T a hőmérséklet és a szél vertikális változásából számítható ki, pl. a Monin–Obukhov–féle hasonlósági elmélet alapján (Ács, 2010). A gradiensmódszer hibája, hogy nagy pontosságú műszerekre van szükség a koncentráció magasságszerinti változásának a meghatározásához. Itt 10–30 perces átlagos koncentráció gradienseket mérnek. Még pontosabb (~ 10 Hz felbontású) műszerek kellenek a direkt árammérésekhez. Ez az ún. eddy-kovariancia módszer, amikor adott szinten a vertikális sebesség és a koncentráció kovarianciájaként állítjuk elő a fluxusokat (Horváth, 1993; Mészáros et al., 2010).

Az ózon száraz ülepedésének becslésére deduktív módszert használnak. Ezekben a modellekben az ózon ülepedés sebességét az ellenállások összegének reciprokával becslik. A modellek az input adatokban és az ellenállás-parametrizációkban különböznek egymástól. Zhang et al. (2003) szerint az ózon ülepedés számításának pontossága nincs közvetlen összefüggésben a modellek összetettségével. Hiszen egy összetett modellben a kémiai, fizikai és biológiai folyamatok, komplexitásuk miatt, nehezen parametrizálhatók, nagy a hibalehetőség (Mészáros, 2002). A komplex, több rétegű modellekkel szemben, amelyek jelentős bizonytalanságot hordoznak, egyrétegű ún. big-leaf („nagy levél”) modelleket dolgoztak ki. Ezek kevesebb input adatot igényelnek, így jobban megfelelnek operatív modellezésre.

Mészáros (2002) olyan hazai ózonüledési modellt fejlesztett ki, amellyel a légköri állapotot meghatározók, valamint a különböző felszín- és talaj paraméterek ismeretében tetszőleges pontban és tetszőleges időszakra modellezhető az ózon fluxusa, illetve az üledési sebesség vagy annak a reciproka, a teljes ellenállás. Az operatív használatra is alkalmas, egyszerű, egydimenziós „big-leaf” (nagy levél) modell a parametrizációs eljárás során megkülönbözteti a vegetációt reprezentáló nagy levél napsütötte és árnyékolt részét. A modell alkalmas a növényzet nélküli felszín (csupasz talaj, beépített felszín, vízfelszín, hófelszín) feletti üledés számítására. A modell megadja az üledési sebességét és az ózon fluxus értékét az üledésre ható ellenállások függvényében. Az egyes ellenállások számításához felhasznált algoritmusokat úgy választották meg, hogy minél kevesebb bemenő adattal minél pontosabb becslést adjon az ózon üledésére. A modellt úgy fejlesztették, hogy megfeleljen a Magyarországon hozzáférhető meteorológiai adatbázisoknak, illetve a helyi éghajlati adottságoknak. A felszínközeli dinamikai paraméterek becslését a magyar transzmissziós szabványok korszerűsítésekor kidolgozott eljárások alapján határozzák meg. Ez a módszer egyébként a szenzibilis- és látens hőáram becslésére is alkalmas (Baranka et al., 2001).

A sztóma-ellenállást több üledési modellben elhanyagolják, ami a hazai éghajlati viszonyok mellett nagy hibát okozna a fluxus meghatározásában. Ezért számításba kell venni a nyári félév száraz viszonyait, valamint a hazai talajadottságokat is. Meghatározták a különböző fizikai talajféleségekre vonatkozó szabadföldi vízkapacitáshoz és hervadásponthoz tartozó talajnedvességi értékeket. E módosítás a modell fontos új eleme. Az ellenállások számításánál használt felszín- és növényzetfüggő paramétereket a rendelkezésre álló hazai mérések alapján kalibrálták. A modellben a száraz üledés a következő lépések során határozható meg:

- a bemenő adatok megadása,
- a vízellátottság meghatározása egy napi felbontású modellel,
- a sugárzási komponensek számítása a felszín felett és a növényállományban,
- az energiaháztartási komponensek számítása,
- a felszínközeli légréteg dinamikai paramétereinek meghatározása,
- az üledésre ható ellenállások (az aerodinamikai-, a határréteg és a felszíni ellenállás számítása),
- az üledési sebesség számítása,
- az üledési fluxus meghatározása.

Részletesebb adathozzáférés esetén (ha pl. a globálsugárzás, a sugárzási egyenleg, a talajnedvesség, vagy a dinamikai paraméterek mért értékei is rendelkezésre állnak) az adott parametrizációk helyett a konkrét értékeket lehet használni a további számításokhoz.

A modell pontskálán, vagy a pontként szemlélt homogén felszínű rácson adja meg a száraz ülepedés értékét. A pontskálájú felszín inhomogenitását egyelőre nem veszik figyelembe. Térbeli kiterjesztéskor szabályos rácstra határozzák meg a bemenő adatmezőket. Ilyenkor az eredmény ugyanarra a rácstra kapott ózon ülepedési sebesség és fluxus lesz. A rácshálózatot földrajzi koordináták alapján határozzák meg. Az egyes rácspontok 0,15 fok földrajzi hosszúságonként és 0,10 fok földrajzi szélességenként helyezkednek el. Ez kb. 11 x 11 km-es térbeli felbontást jelent. Ez a felbontás Magyarországot 776 rácsponttal fedi le. A rácshálózat megfelel az Országos Meteorológiai Szolgálatnál használt ALADIN előrejelzési modell rácsának, így a modellszámítások során az ALADIN modell meteorológiai mezőit használják.

Az évszakfüggő paraméterek értékeit 5 különböző időszak típusra adják meg. Ez az öt időszak típus jól leírja a mérsékelt övben a növényállományok különböző életfázisait (Mészáros, 2002).

5.2. Az ózonterhelés összehasonlító vizsgálata a XIX. századi és a mai adatok tükrében

Hazánkban az 1990-es évek elején folytak ülepedési sebesség mérések a Hortobágyon (fűfelszín) és az ERTI bázisterületén, Nyírjesen 1991–1993 között (Mátra, fenyőerdő).

5.2.1. Ózonülepedés magas vegetáció felett

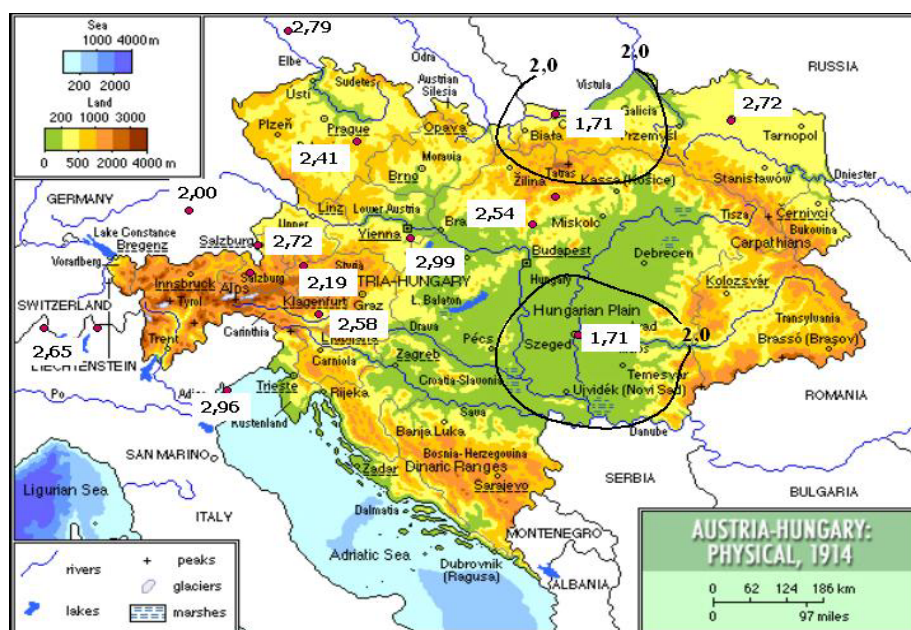
Az 1855-ös napi ózon-koncentráció adatsorok és az évszakos, illetve napszakos ülepedési sebesség adatok alapján lehetőségünk van a turbulens áramok becslésére. Mivel a mérési helyek jelentős része hegyvidéki (alpi) környezetben van, így a fenyőerdők feletti ülepedés értékeit becsültük az egyes adatsorokból. Ugyanazokkal az ülepedésekkel számoltunk, így az eltérések a koncentráció adatokból erednek. A hazai (Nyírjes) adatok alapján (Weidinger et al., 2011) készítettük el az ózon nappali és éjszakai ülepedési sebességére vonatkozó évszakos értékeket tartalmazó II. táblázatot. Vizsgálatainkat a vegetációs periódusra (április-október) végeztük.

	Tavaszi	Nyár	Ősz	Tél
Nappal	0,50	1,20	0,63	0,17
Éjszaka	0,04	0,34	0,03	0,04
Egész nap	0,34	0,86	0,39	0,12

II. táblázat. Ózon ülepedési sebesség [cm/s] fenyőállomány felett, nyírjesi (Mátra) mérések alapján (Weidinger et al., 2011; Horváth et al., 1996 nyomán).

A koncentrációk (C) és az ülepedési sebesség (v_d) ismeretében becsülhető az ózon ülepedése (F fluxusa): $F = D_d = -v_d * C$.

Nézzük az 1855-ös eredményeket! A számításokat a vegetációs periódusra (április–október) végeztük.



18. ábra. Ózon ülepedés [g/m^2] fenyőerdő felett a vegetációs periódus 7 hónapjában (április–október), az 1855-ben a Habsburg Birodalom területén mért ózon-koncentrációk és a nyírjesi (Mátra) mérések alapján számított nappali és éjszakai ülepedési sebességek (II. táblázat alapján, Weidinger et al., 2011).

A közel azonos nappali és éjszakai koncentrációk miatt a nappali és éjszakai különbségek az eltérő ülepedési sebességnek köszönhetők. Közel egy nagyságrend az eltérés (II. táblázat). A vegetációs időszakra jellemző ózon ülepedés 1,7–3 g/m^2 értékű

(18. ábra). Nagyobb relatív különbségeket tapasztalunk, mint a koncentrációkban, ami a nappali és az éjszakai eltérő ülepedési sebességek következménye. A legkisebb értékeket Szegeden és Krakkóban kaptuk. A legnagyobb értékeket Bécs környékén, illetve a hegyvidéki területeken kapjuk.

Elvégeztük a becslést a mai hazai koncentrációadatok (ugyanúgy nappali és éjszakai értékek) alkalmazásával az OMSZ háttérszennyezettség-mérő állomások adataival, 9–11 g/m² körüli értékek adódtak. A különbség szembetűnő, több mint háromszoros. (A korabeli és a mai adatokat a III. táblázat foglalja össze.)

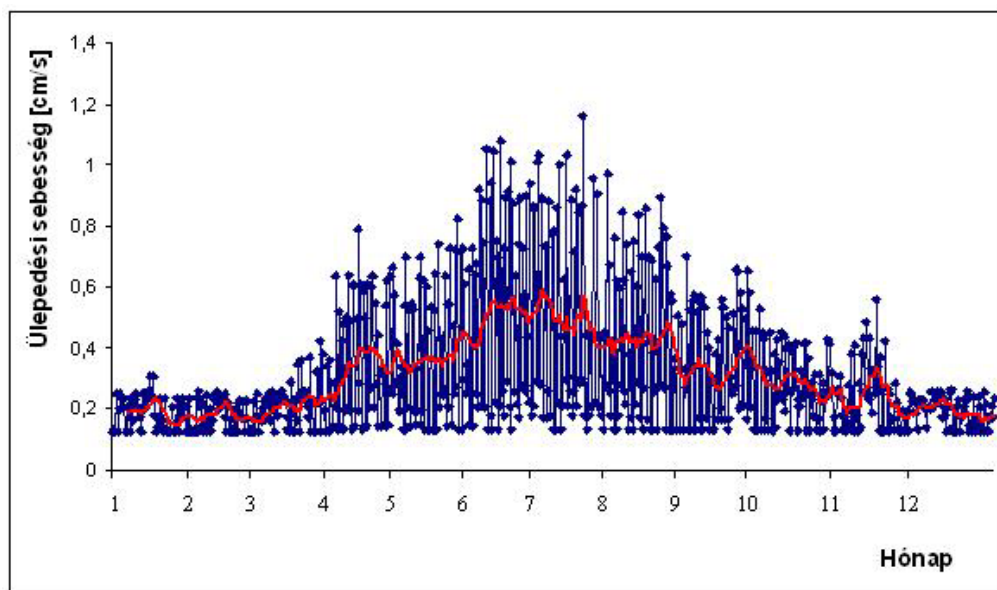
Állomás	Nappal	Éjszaka	Egész nap
Szeged (1855)	1,5	0,2	1,7
Selmecebánya (1855)	2,2	0,3	2,5
Lemberg (Lviv) (1855)	2,4	0,3	2,7
Ó-gyalla (1893–1905)	2,5	0,3	2,8
Farkasfa (2008)	7,7	1,2	8,9
K-puszta (2008)	9,1	1,3	10,4
Nyírjes (2008)	9,5	2,0	11,5

III. táblázat. Vegetációs időszakban (április–október) mért ózonterhelés [g/m²] fenyőállományra számítva (Weidinger et al., 2011).

5.2.2. Ózonülepedés modellezése az ó-gyallai napi adatsor alapján

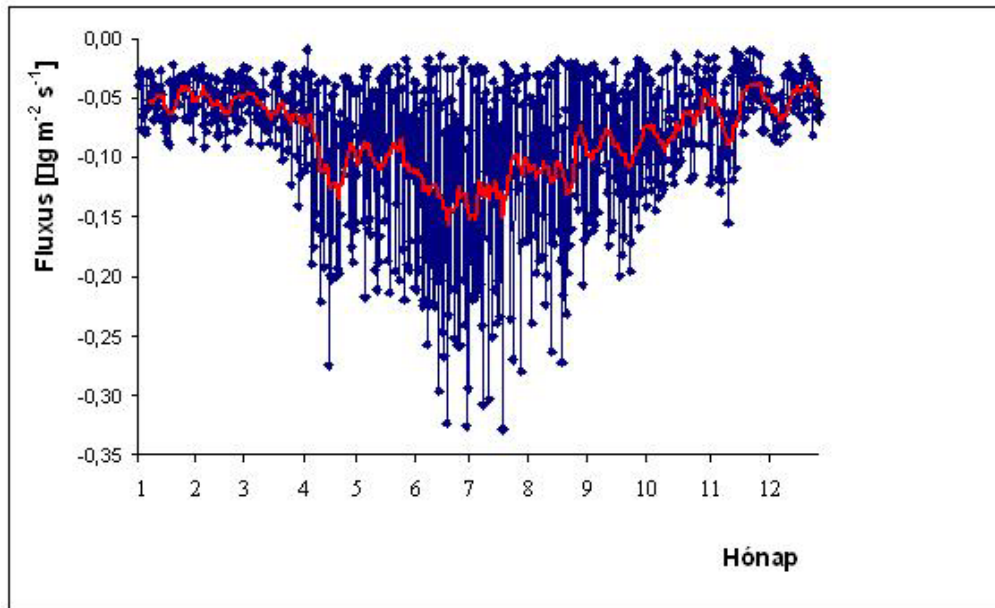
Elkezdjük az ózonülepedés napi léptékű numerikus modellezését is Mészáros (2002) egyrétegű ülepedési modelljével. A modellfuttatás eredményeit az 1895-ös ó-gyallai adatokon szemléltetjük. A napi háromszori (7, 14, 21 óra) észlelések alapján előállítottuk a nappali és az éjszakai meteorológiai állapotatózókát (hőmérséklet, relatív nedvesség, gőznyomás, légnyomás, szélesebesség, felhőzet). Nappalra a 14 órás méréseket tekintettük reprezentatívnak, míg éjszaka az esti és a hajnali mérés átlagát

vettük. Az ülepedési sebességet 0 órára és 12 órára határoztuk meg. Ezt használtuk fel a nappali és az éjszakai koncentrációk ismeretében a fluxus becslésére. Eredményeinket a 19. és a 20. ábrán szemléltetjük. Meglepően magas nyári ülepedési sebességeket kapunk (0,4–0,6 cm/s). A legnagyobb nappali értékek meghaladják a 0,8 cm/s értéket. Télen az ülepedési sebesség nappali és éjszakai értékei között kicsi a különbség. A mozgóátlagolással számított értékek 0,2 cm/s körüliek. A magas ülepedés egyik magyarázata lehet a jó vízellátottság, a mezőgazdasági termelés számára kedvező csallóközi klíma.



19. ábra. Ózon ülepedés sebessége Ó-gyallán, fűfelszín felett, 1895-ben. A nappali és az éjszakai adatokat (kék görbe) 10 napos mozgóátlaggal simítottuk (piros görbe).

A viszonylag magas ülepedési sebességek jelentős ózon ülepedést jeleznek. Nyáron a magas nappali fluxusok meghaladják a $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}$ értéket. A 10 napos mozgóátlagok nyáron $0,1\text{--}0,15 \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}$ körüliek, míg télen $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}$ nagyságúak. Az eltérés háromszoros. Az ózon ülepedés a téli időszakban sem hanyagolható el. A vegetációs periódusban (április–október) hozzávetőlegesen $1,9 \text{ g}$ ózon ülepedett ki m^2 -enként. Eredményeink jól reprezentálják, hogy a történeti mérések alapján is felépíthetünk finom felbontású ülepedési modelleket.



20. ábra. Az ózon fluxusa Ó-gyallán [$\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$], fűfelszín felett, 1895-ben. A nappali és az éjszakai adatokat (kék görbe) 10 napos mozgóátlaggal simítottuk (piros görbe).

6. Összefoglalás

A dolgozatban bemutattam az ózon általános jellemzőit, majd (i) a Habsburg Birodalomban, illetve a Kárpát-medencében végzett XIX. század közepi – XX. század eleji, illetve (ii) a XX. század végi – XXI. század eleji hazai ózon-koncentráció mérések eredményeit. A Schönbein-módszer alkalmas a koncentráció változások – nappali és éjszakai különbségek, illetve az évközi és az évek közötti változékonyság – feltárására; tudva, hogy nagy az ózon-koncentráció átszámítás relatív hibája (akár 25% feletti).

A történeti ózonmérések feldolgozását összefoglalva az alábbi megállapításokat tehetjük:

- Az éjszakai, a nappali és az egész napos közép-európai mérések éves átlagai kis változékonyságot mutattak 1854 és 1905 között.
- A XIX. századi mérések esetében is kimutatható a városi (Buda) és a vidéki (Ógyalla) területek közötti különbség.
- A jelenlegi ózon szint és ózonerhelés Közép-Európában hozzávetőlegesen háromszorosa a XIX. századi szintnek.

A közeljövő tervei között szerepel a teljes hazai történeti ózon adatállomány számítógépes feldolgozása, továbbá az ózon ülepedés ellenállás-moddellel történő meghatározása ezen adatállományra.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki Turopoli Bélának, az Országos Meteorológiai Szolgálat munkatársának, aki lehetőséget teremtett a kutatásaimhoz, az Archívumban fellelhető klímakönyvek rendelkezésemre bocsátásával. Ezek segítségével kerestem ki és ábrázoltam a korabeli ózonmérő állomásokat térképen, valamint készítettem el a mérési módszerek néhány aspektusát bemutató I. táblázatot.

Külön köszönöm témavezetőmnek, Dr. Weidinger Tamásnak, az ELTE Meteorológiai Tanszék egyetemi docensének, hogy hasznos tanácsaival, ideje és energiája feláldozásával segítette munkámat, s lehetővé tette, hogy részt vegyek a közös kutatásban, melynek eredményei az V. Erdő és Klíma Konferencia kiadványkötetében jelennek meg.

Köszönetet mondok Dr. Baranka Györgyinek, az Országos Meteorológiai Szolgálat munkatársának és konzulensemnek, amiért a dolgozatban bemutatott, és a közös kutatásban szereplő Habsburg birodalmi ózon térképeket rendelkezésemre bocsátotta.

Köszönöm Dr. Mészáros Róbertnek, az ELTE Meteorológiai Tanszék adjunktusának, hogy lefuttatta az ülepedési modellt, és rendelkezésemre bocsátotta az Ó-gyallára vonatkozó, 1895. évi ózon ülepedési sebességeket és fluxusokat.

Sokat jelentett a diplomamunka elkészítése során családom biztatása, segítsége.

A kutatás az Európai Unió támogatásával és az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg, a támogatási szerződés száma TÁMOP 4.2.1./B-09/1/KMR-2010-0003.

8. Irodalomjegyzék

- Ács F., 2010: Felszín–léggör kölcsönhatás. Oktatási segédlet, kézirat, 228 dia (http://nimbus.elte.hu/~acs/pdf/OKTATAS/fel_leg_kol.pdf).
- Baranka Gy., Weidinger T. és Mészáros R., 2001: A hazai transzmissziós szabványok számítási módszereinek megújítása. *Energiagazdálkodás* 42(5), 4–9.
- Bojkov, R.D., 1986: Surface ozone during the second half of the nineteenth century. *Journal of Applied Meteorology* 25(3), 343–352.
- Bozó L., Mészáros E. és Molnár Á., 2006: Levegőkörnyezet. Modellezés és megfigyelés. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Crutzen, P.J., 1970: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 96(408), 320–325.
- Divéky E., 2003: Ózommérés Szegeden a XIX. században – Léggör XLVIII(4).
- Divéky E., 2004: A felszínközeli ózon mérése és vizsgálata Magyarországon. PhD értekezés, Szegedi Tudományegyetem.
- Fusco, A.C. and Logan, J.A., 2003: Analysis of 1970–1995 trends in tropospheric ozone at the Northern Hemisphere midlatitudes with the GEOS-CHEM model. *Journal of Geophysical Research* 108(D15), doi.: 10.1029/2002JD002742.
- Führer, J., Skärby, L. and Ashmore, M.R., 1997: Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe. *Environmental Pollution* 97(1–2), 91–106.
- Haagen-Smit, A.J., 1952: Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. *Industrial and engineering chemistry* 44(6), 1342–1346.
- Haszpra L., 2001: A troposzférikus ózon keletkezése. *Kutatás és fejlesztés*(4).
- Haszpra L. és Ferenczi Z., 1998: A troposzférikus ózon koncentrációjának alakulása Magyarországon. *Léggör* XLIII(1), 23–28.
- Horváth H., 1993: Atmospheric light absorption – A review. Institute of Experimental Physics, University of Vienna.
- Horváth, L., Weidinger, T., Nagy, Z. and Führer, E., 1996: Measurement of dry deposition velocity of ozone, sulfur dioxide and nitrogen oxides above pine forest and low vegetation in different seasons by the gradient method. Computational Mechanics Publications, Southampton, 315–318.
- Horváth M., Bilitzky L. és Hüttner J., 1976: Az ózon. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
- IPCC, 2001. IPCC Third Assessment Report – Climate Change 2001. Complete online versions (http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/).

- Konkoly T.M., 1898: A M. Kir. Meteorológia és Földmágnasségi Országos Intézet Budapesten. M. Kir. Meteorológia és Fizikai Központi Obszervatórium Ógyallán. Közzéteszi Dr. Konkoly Thege Miklós 22 ábrával és 4 fénynyomattal. Budapest, 1898, Nyomtatott Hisler J. Kő és Könyvnyomdájában.
- Kedzie, R.C., 1875: Ozone. State board of health. Report of secretary 1, 135–146.
- Lagzi, I., Mészáros, R., Horváth, L., Tomlind, A., Weidinger, T., Turányi, T., Ács, F. and Haszpra, L., 2004: Modelling ozone fluxes over Hungary. *Atmospheric Environment* 38, 6211–6222.
- Lamarque, J.-F., Hess, P., Emmons, L., Buja, L., Washington, W. and Granier, C., 2005: Tropospheric ozone evolution between 1890 and 1990. *Journal of Geophysical Research* 110(D08304), doi:10.1029/2004JD005537.
- Lauscher, F., 1983: Aus der Frühzeitatmosphärischer Ozonforschung. *Österreichische Gesellschaft für Meteorologie, Wien. Wetter und Leben* 35, 69–80.
- Linville, D.E., Hooker, W.J. and Olson, B., 1980: Ozone in Michigan's environment 1876–1880. *Monthly Weather Review* 108, 1883–1891.
- Lisac, I. and Grubisic, V., 1991: An analysis of surface ozone data measured at the end of the 19th century in Zagreb, Yugoslavia. *Atmospheric Environment* 25A(2), 481–486.
- Logan, J.A., 1985: Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *Journal of geophysical research* 90(D6), 10463–10482.
- Madden, M.C. and Hogsett, W.E., 2001: A historical overview of the ozone exposure problem. *Human and Ecological Risk Assessment* 7(5), 1121–1131.
- Marenco, A., Gouget, H., Nédélec, P. and Pagés, J.-P., 1994: Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series. *Journal of Geophysical Research* 99(D8), 16617–16632.
- McPeters, R., 1994: Scientific Assessment of Ozone Depletion. Executive Summary, World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project 37.
- Meteorológiai és Földdelejjességi M. Kir. Központi Intézet évkönyvei 1870-től.
- Mészáros E., 1997: *Levegőkémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó.*
- Mészáros R., 2002: A felszínközeli ózon száraz ülepedésének meghatározása különböző felszíntípusok felett. Doktori értekezés. Eötvös Loránd Tudományegyetem, Meteorológiai Tanszék.

- Mészáros, R., Horváth, L., Weidinger, T., Neftel, A., Nemitz, E., D'ammgen, U., Cellier, P. and Loubet, B., 2009: Measurement and modelling ozone fluxes over a cut and fertilized grassland. *Biogeosciences* 6, 1987–1999.
- Mikola K. és Simon G., 2002: A talajközeli ózon, EU-szintek a közvélemény tájékoztatására. *Lélegzet* XII(5).
- M. Kir. Meteorológiai és Földmágnességi Országos Intézet hivatalos kiadványai, 1898, I. kötet.
- Molina, M.J. and Rowland, F.S., 1974: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine-atom catalysed destruction of ozone. *Nature* 249, 810–812.
- Möller, D., 1999: Global Problems of Atmospheric Chemistry – The Story of Man's Impact on Atmospheric Ozone. Chapter 1. In: Möller, D. (ed.), *Atmospheric environmental research: critical decisions between technological process and preservation of nature*. Springer–Verlag Berlin, Heidelberg, 3–30.
- Möller, D., 2002: Rethinking the tropospheric ozone problem. In: *Problems of Atmospheric Boundary-layer Physics and Air Pollution – To the 80th birthday of Professor M.E. Berlyand* (Hrsg. S.S. Chicherin), Hydrometeoizdat, St. Petersburg, 252–269.
- Möller, D., 2004: The tropospheric ozone problem. *Archives of industrial hygiene and toxicology* 55, 11–23.
- Nolle, M., Ellul, R. and Güsten, H., 2003: Constant flux-layer approach for correction of historical Schönbein-type ozone measurements of the Gozo series from 1884–1900 – Comparison with present day ozone records on Gozo. *Proceedings of Eurotrac Meeting in Garmisch Partenkirchen, Germany*.
- Nolte, P., 1999: Ein Leben für die Chemie: 200 Jahre Christian Friedrich Schönbein 1799–1999. *Metzingen-Ermstal*, 131–138.
- Shindell, D.T. and Faluvégi, G., 2002: An exploration of ozone changes and their radiative forcing prior to the chlorofluorocarbon era. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2, 1371–1401.
- Pavelin, E.G. , Johnson, C.E. , Rughooputh, S. and Toumi, R., 1999: Evaluation of pre-industrial surface ozone measurements made using Schönbein's method. *Atmospheric Environment* 33, 919–929.
- Reslhuber, P.A., 1854: Über den Ozongehalt der Atmosphärischen Luft. *Bayerische Staatsbibliothek, München (Deutschland)*.

- Réthy A., 1998: Időjárási események és elemi csapások Magyarországon 1801–1900-ig. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Rubin, M.B., 2001: The history of ozone. The Schönbein period, 1839–1868. Technion-Israel Institute of Technology. Bulletin for the History of Chemistry 26(1).
- Sandroni, S., Anfossi, D. and Viarengo, S., 1992: Surface ozone levels at the end of the nineteenth century in South America. Journal of Geophysical Research 97(D2), 2535–2539.
- Sanhueza, E., Fernández, E., Donoso, L. and Romero, J., 2000: Boundary layer ozone in the tropical America northern hemisphere region. Journal of Atmospheric Chemistry 35(3), 249–272, DOI: 10.1023/A: 1006270911796.
- Shindell, D.T. , Faluvegi, G. and Bell, N., 2003: Preindustrial-to-present-day radiative forcing by tropospheric ozone from improved simulations with the GISS chemistry-climate GCM. Atmospheric Chemistry and Physics 3, 1675–1702.
- Siebert, H., 1996: Trade policy and environmental protection, 183–194.
- Solberg, S., Bergström, R., Langner, J., Laurila, T. and Lindskog, A., 2005: Changes in Nordic surface ozone episodes due to European emission reductions in the 1990s.
- Tarjányi Zs., Tóth K., Ádám, R. és Weidinger T., 2009: A Schönbein–módszerrel mért budapesti történeti ózon adatok feldolgozása. Környezettörténet. Az elmúlt 500 év környezeti eseményei történeti és természettudományi források tükrében. Hantken Kiadó, Budapest, 299–314.
- Tuovinen, J.P., Emberson, L.D., Ashmore, M.R., Cambridge, H.M. and Simpson, D., 2000: Modelling stomatal ozone flux across Europe 109(3), 403–413.
- Tuovinen, J.-P., Emberson, L.D., Ashmore, M.R., Simpson, D. and Cambridge, H.M., 2001: Modelling and mapping ozone deposition in Europe. Water, Air & Soil Pollution 130(1–4), 577–582.
- Varotsos, C. and Cartalis, C., 1991: Re-evaluation of surface ozone over Athens, Greece, for the period 1901–1940. Atmospheric Research 26, 303–310.
- Vingarzan, R., 2004: A review of surface ozone background levels and trends. Atmospheric Environment 38, 3431–3442.
- Volz, A. and Kley, D., 1988: Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. Nature 332, 240 – 242.
- Warneck, P., 1999: Chemistry of the Natural Atmosphere. Internal Geophysics Series 71. Academic Press.

- Weidinger T., Baranka Gy., Mikra, L. and Gyöngyösi, A.Z., 2010: Urban air quality and road traffic air pollution modelling of Szeged. Urban transport and hybrid vehicles (ed. Soylu, S.) Published by Sciyo. ISBN 987/953-307-100-8, 60-102.
- Weidinger T., Baranka Gy., Joseph P., Balázs R. és Tóth K., 2011: Az ózonkoncentráció és ülepedés összehasonlító vizsgálata a XIX. századi és a mai mérések alapján. V. Erdő és Klíma Konferencia kiadványkötete, megjelenés alatt (17 oldal).
- Zhang, L., Brook, J.R. and Vet, R., 2003: A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models. Atmospheric Chemistry and Physics 3(6), 2067–2082.