

La climatologia dell'ozono nell'area Mediterranea

L. Caporaso¹, E. Chianese², A. Riccio¹

¹Dipartimento di Scienze Applicate Università degli Studi di Napoli "Parthenope", Napoli

²Dipartimento di Chimica Università degli Studi di Napoli "Federico II", Napoli

Abstract

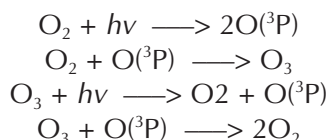
In questo lavoro vengono analizzati i fenomeni che regolano la concentrazione dell'ozono troposferico nell'area Mediterranea mediante l'utilizzo di modelli di previsioni della qualità dell'aria.

È stata posta attenzione all'analisi delle scale del moto per meglio discernere l'effetto dei processi fisici che regolano i fenomeni di inquinamento atmosferico. A tale scopo, sono state applicate tecniche di analisi spettrale per decomporre il segnale in quattro scale temporali: a) breve termine, b) diurna; c) sinottica; d) lungo termine. La scelta di tale decomposizione è legata alla magnitudine tipica delle scale temporali alle quali avvengono i processi atmosferici. È stata in questo modo valutata la capacità del modello di simulare i diversi processi, fisici e chimici, che determinano la dinamica dell'ozono. Infatti, la scala a breve termine è influenzata da processi che avvengono a livello locale (ad esempio emissioni di composti molto reattivi); la componente diurna è dominata da periodicità legate al ciclo diurno (ad esempio effetti fotochimici indotti dall'azione della radiazione solare); la componente sinottica comprende fluttuazioni relative a cambiamenti delle condizioni atmosferiche (ad esempio passaggio di fronti, cicloni e/o anticicloni), mentre l'ultima componente rappresenta la parte del segnale a più bassa frequenza, associata a fenomeni stagionali e a *trend* interannuali.

Introduzione

L'ozono, O₃, forma allotropica dell'ossigeno, è un naturale costituente dell'atmosfera che, a dispetto della sua bassa concentrazione, svolge ruoli molto importanti per la climatologia e la biosfera del pianeta.

In stratosfera, l'ozono è generato per azione della radiazione solare ultravioletta più energetica sulla molecola d'ossigeno (fotoni di lunghezza d'onda minore di 240 nm): la dissociazione in due atomi e la successiva ricombinazione dell'atomo con una molecola d'ossigeno generano l'ozono, come evidenziato dalle reazioni seguenti (meccanismo di Chapman).



L'ozono della stratosfera rappresenta circa il 90% dell'ozono totale; la sua presenza determina la climatologia di questa parte dell'atmosfera e agisce come filtro nei riguardi della radiazione ultravioletta che raggiunge la troposfera. L'assorbimento dell'ozono elimina i fotoni con

lunghezza d'onda inferiore a 300 nm, cioè quella parte della radiazione solare più nociva per animali e vegetazione, permettendo, di fatto, la vita sulla superficie del pianeta.

In troposfera la radiazione solare incidente non è sufficientemente energetica per poter rompere una molecola di ossigeno e l'ozono si genera per l'ossidazione dei composti atmosferici reattivi del carbonio: ossido di carbonio, metano ed altri idrocarburi (COV, Composti Organici Volatili), in presenza di ossidi di azoto, NO ed NO₂ (considerati solitamente nel loro insieme per il legame stabilito fra i due ossidi dalla fotochimica e indicati con il simbolo NO_x). In troposfera l'ozono agisce come potente gas ad effetto serra (Hansen *et al.*, 1997) ed in superficie le sue proprietà ossidanti ne fanno un inquinante molto tossico per l'uomo, le colture e la biosfera in generale.

Recenti studi sperimentali e modellistici (Lelieveld *et al.*, 2002) hanno messo in evidenza che il Mediterraneo presenta una climatologia estiva del tutto particolare, con livelli di inquinanti fotochimici fra i più alti al mondo. Ad esempio, sono state misurate concentrazioni di diversi inquinanti (formaldeide, acetone e metanolo) da 2 a 10 volte superiori a quelle tipicamente misurate nel

Pacifico settentrionale, preso come riferimento perché uno degli ambienti, a parità di latitudine, meno inquinati dell'emisfero boreale. Nell'alta troposfera il rapporto di mescolamento relativamente alto dell'ossido di azoto (NO), $0.2 \div 0.4 \text{ mcg/m}^3$ (microgrammi per metro cubo), ed il trasporto dalla stratosfera, rendono positiva la produzione di ozono per circa $4 \text{ mcg/m}^3/\text{giorno}$. Viceversa nella bassa troposfera l'ozono, al netto, è distrutto ad una velocità di circa $4 \text{ mcg/m}^3/\text{giorno}$. I modelli (Lelieveld e Dentener, 2000) oggi stimano che, in media, circa il 20÷40 % dell'ozono totale nella troposfera si produce per trasporto dalla stratosfera, il resto è prodotto fotochimicamente *in situ*, di cui, circa la metà, a causa delle emissioni di origine antropica. Nel *boundary layer*, lo strato di atmosfera a diretto contatto con la superficie, circa il 90% dell'ozono è formato *in situ*, con un contributo antropico di circa il 75%. Inoltre, mentre nella stratosfera l'ozono va riducendosi (con episodi di massiccia distruzione temporanea al polo Sud) a causa dell'emissione antropica in atmosfera di idrocarburi alogenati, vi è la chiara evidenza di un aumento della concentrazione dell'ozono nella troposfera (anche se il *trend* non è lineare). All'incremento dei valori medi si accompagnano, durante la stagione estiva, episodi di accumulo nello strato rimescolato (la porzione della troposfera interessata dai fenomeni di rimescolamento turbolento) con concentrazioni di ozono che possono raggiungere anche valori di 200-400 mcg/m^3 .

Il fenomeno presenta un tipico andamento temporale, stagionale e giornaliero, con i massimi della concentrazione dell'ozono nella stagione calda (maggio -settembre) e nel primo pomeriggio.

La climatologia svolge un ruolo fondamentale nel determinare incidenza ed intensità degli episodi di accumulo contraddistinti da periodi di forte insolazione, elevate temperature ed assenza di ricambio delle masse d'aria: la tipologia delle situazioni anticicloniche, inoltre l'insieme dei processi ciclici chimici che alimenta la generazione dell' O_3 trova, nella vasta gamma di idrocarburi ossidati nella bassa troposfera (alcune centinaia di composti), una sorgente di complessità che, unita alle presenza degli ossidi di azoto, ha come risultato una non-linearità fra i flussi dei precursori, NO_x e COV, e l' O_3 generato.

L'interazione fra i processi di propagazione radicalica che generano l' O_3 e quelli di rimozione che arrestano il processo, porta a livelli di O_3 che non sono funzione lineare delle concentrazioni dei precursori, bensì del loro rapporto.

Il risultato di tutti questi contributi si traduce in una marcata variabilità dei livelli dell'ozono troposferico, in senso geografico (latitudine, altezza) e temporale (stagione, ora) (Vingarzan, 2004).

La distribuzione dell'ozono troposferico nell'area Mediterranea

Da quanto detto finora sembrerebbe che l'ozono debba essere presente principalmente dove vi sono grandi insediamenti urbani, dove la produzione di precursori (COV ed NO_x) è elevata. Ciò è solo in parte vero, poiché a causa del trasporto atmosferico (la meteorologia) e della vita media dell'ozono e dei suoi precursori, le aree di maggior incidenza dell'inquinamento fotochimico includono aree rurali o remote, che non si ricollegano intuitivamente a quelle delle sorgenti dei precursori, localizzate anche a notevole distanza dalle prime, inoltre non bisogna pensare che l'ozono presente nella bassa troposfera sia attribuibile solo a sorgenti antropiche: infatti, esiste, ed è ben studiata dalla letteratura, un "ozono di fondo", cioè quella frazione presente in una determinata area non attribuibile a sorgenti antropiche di origine locale. Le sorgenti dell'ozono di fondo (*background*, in inglese) derivano da diverse fonti naturali:

1. trasporto dalla stratosfera,
2. produzione *in situ* da emissioni di metano emesse da paludi e terre umide che reagiscono con gli ossidi di azoto di origine naturale (suolo, fulmini e trasporto di NO dalla stratosfera),
3. produzione *in situ* di ozono da reazioni di VOC naturali con NO_x naturali,
4. trasporto a lungo raggio di ozono da sorgenti inquinanti lontane.

Studi eseguiti su 25 stazioni di rilevamento (Scheel *et al.*, 1997) in aree remote, distribuite su tutta l'Europa per un arco temporale di 4 anni, hanno dimostrato come la concentrazione di ozono nel Mediterraneo dipenda fortemente dalla stagionalità e dalla quota. Si è visto che la concentrazione media di ozono in siti posti a basse altitudini (< 1000m) in inverno è compresa tra 19-27 ppbv (parti per miliardo in volume) con un gradiente Est-Ovest molto accentuato; sul bordo occidentale si arriva a 32 ppbv. In estate, invece, la concentrazione media è compresa tra 39-56 ppb con un gradiente orientato in direzione NordOvest-SudEst. Inoltre, andando a distinguere siti posti nelle zone continentali e siti posti nelle vicinanze del mare, si è osservato che la concentrazione di ozono continentale è minore di quella costiera in inverno (Novembre-Febbraio) e nelle regioni di transizione (Marzo-Aprile e Settembre-Ottobre).

La situazione si ribalta andando a considerare le concentrazioni di ozono nel periodo estivo (Maggio-Agosto): $[\text{O}_3]_{\text{continentale}} > [\text{O}_3]_{\text{costiero}}$. Questo riflette la predominanza del meccanismo di degradazione di ozono in inverno e di produzione fotochimica dello stesso in estate. Andando a dividere le località analizzate in siti posti ad

alta quota e siti posti a bassa quota si è osservato che i primi presentano una concentrazione media di ozono più alta (attribuibile agli scambi con la stratosfera).

Inoltre, i cicli diurni sono pronunciati in superficie e praticamente assenti in quota.

Nella Figura 1 sono riportate le concentrazioni medie misurate dalla rete di monitoraggio EMEP per l'anno 2001, che evidenzia le caratteristiche prima descritte. Le stazioni prese in esame sono 205 e distribuite principalmente nell'Europa centro-settentrionale. Per ogni stazione le misure di ozono vengono eseguite ogni ora e il metodo di analisi è basato sull'assorbimento dei raggi UV. Si noti il gradiente NW-SE e la maggiore concentrazione nelle stazioni alpine di alta quota.

Sul bordo Nord-Occidentale della griglia in esame il clima è di tipo temperato fresco, caratterizzato da estati fresche e piovose (l'anticiclone difficilmente riesce a proteggere queste zone dagli afflussi zonal), per cui l'ossidazione dei composti reattivi del carbonio avviene più lentamente. Invece nell'area Sud-Orientale del bacino del Mediterraneo il clima è di tipo temperato-caldo e le estati sono calde e soleggiate: in queste zone frequentemente in estate l'anticiclone "sale" di latitudine e le protegge da fronti e perturbazioni; si vengono quindi a creare le condizioni ideali per l'accumulo di precursori (assenza di ricambio di masse d'aria) e di ozono.

Il ciclo diurno è praticamente assente nelle stazioni di monitoraggio in quota, mentre è molto accentuato nelle zone pianeggianti. La concentrazione media di ozono nelle zone in quota (> 1500 metri) è mediamente più elevata, come è evidenziato dall'esempio riportato nella Figura 2.

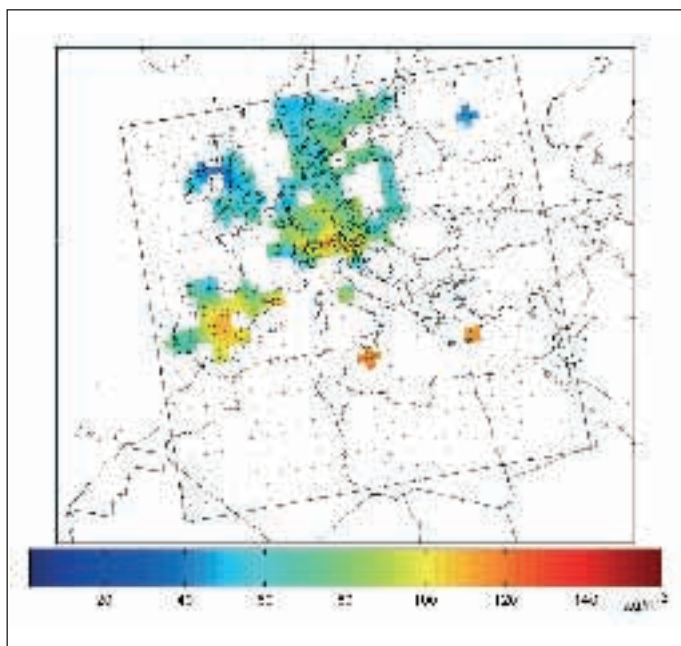


Fig. 1 - Concentrazione media di ozono nell'anno 2001 della rete di monitoraggio EMEP

L'assenza del ciclo diurno nelle stazioni di alta quota suggerisce che gli effetti di superficie hanno scarsa importanza in questa regione dell'atmosfera e che altri meccanismi regolano la concentrazione di ozono (ad esempio gli *input* stratosferici); mentre la concentrazione di ozono più alta in quota è spiegabile attraverso gli scambi tra la "libera troposfera" e la stratosfera, la maggiore abbondanza di radiazione solare ultravioletta e la minore presenza di composti ossidanti emessi dalle attività antropiche.

Le simulazioni delle caratteristiche climatologiche

La simulazione del comportamento dell'ozono in atmosfera è stata effettuata mediante l'uso del modello di qualità dell'aria CAMx, accoppiato al modello meteorologico MM5, utilizzato per simulare le condizioni meteo-climatiche associate al periodo di studio.

L' MM5 integra nel tempo le equazioni di bilancio della quantità di moto, materia ed energia, a partire dalle condizioni iniziali ed al contorno in modo da avere una previsione dello stato dinamico e termodinamico dell'atmosfera.

Il CAMx, invece, simula l'emissione, la dispersione, le reazioni chimiche, la rimozione di inquinanti nella bassa troposfera, risolvendo l'equazione di continuità per ogni specie chimica, su un sistema di griglie tridimensionali innestate.

Il periodo considerato per le simulazioni intercorre tra il 1/6/1997 ed il 30/9/2001 (analizzando, però, soltanto i mesi estivi Giugno - Luglio - Agosto - Settembre). Ciò ha consentito di caratterizzare completamente il periodo estivo e di concentrare l'attenzione sulle trasformazioni fotochimiche alla base della formazione dell'ozono.

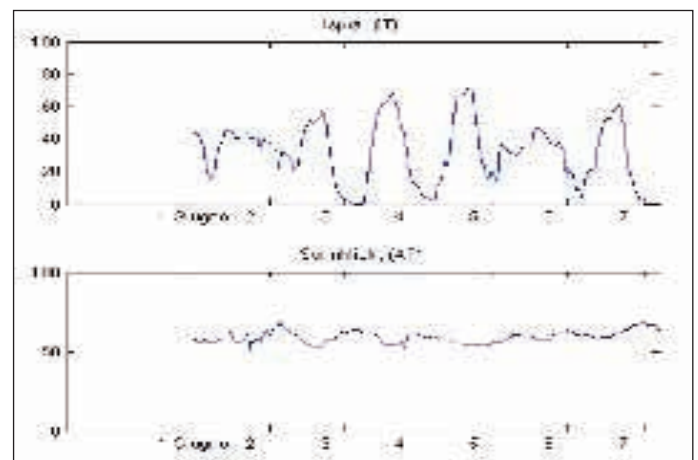


Fig. 2 - Concentrazione media oraria dell'ozono. In alto per la stazione di Ispra, sul lago Maggiore in provincia di Varese, 209 metri ASL (sul livello del mare); in basso per la stazione di Sonnblick in Austria, 3106 metri ASL. Si noti l'assenza del ciclo diurno e la maggiore concentrazione media. Le unità di misura sono espresse in ppbv.

La griglia utilizzata nelle simulazioni è centrata sull'Europa Mediterranea ed ha una risoluzione spaziale di 81x81 km², indicata dal rettangolo interno della Figura 1.

I dati relativi alle emissioni inquinanti sono stati ottenuti dalla rete EMEP, mentre per quelli meteorologici sono stati utilizzati i dati forniti dal Centro Meteorologico di Reading (ECMWF).

Allo scopo di evidenziare la contemporanea presenza delle diverse scale del moto, associate ai diversi fenomeni fisici, è stata effettuata un'analisi basata sulla decomposizione spettrale delle serie temporali. Quest'ultima è stata effettuata con il filtro di Kolmogorov-Zurbenko (KZ) (Hogrefe *et al.* 2000; 2001). Indicato con $X(t)$ il valore della concentrazione di ozono al tempo t , il filtro KZ consiste nell'applicazione della seguente trasformazione

$$Y_r = \frac{1}{m} \sum_{s=-\frac{(m-1)}{2}}^{\frac{(m-1)}{2}} X(t+s)$$

Il filtro KZ, come si nota dall'equazione, non è altro che una media mobile su una finestra di m dati. Se l'applicazione viene iterata k volte per una finestra temporale di m ore di ampiezza, si parla di filtro $KZ_{m,k}$.

In generale è possibile distinguere fra diverse scale di moto, denotate come:

- linea di base
- sinottica
- diurna
- intra-diurna.

Questa distinzione è legata al fatto che le componenti prima definite sono influenzate da fenomeni atmosferici diversi: il livello della serie temporale può variare diversamente, in funzione della scala selezionata; inoltre, in sede di valutazione delle prestazioni del modello, è interessante verificare a quali scale la comparazione sia migliore, in modo da avere una più chiara idea di quali fenomeni fisici sono meglio simulati.

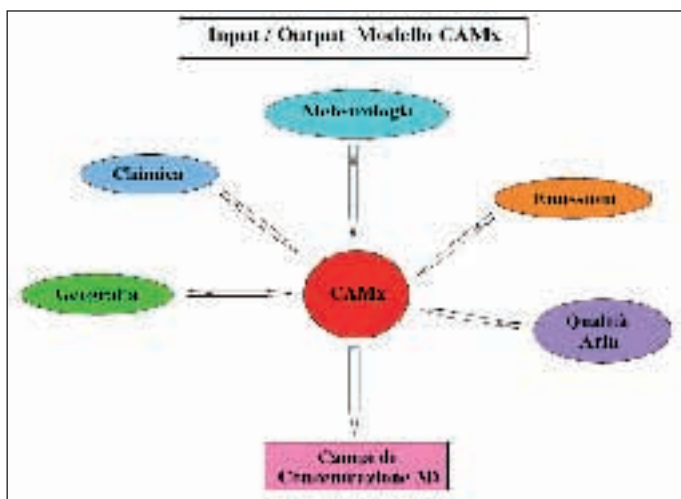


Fig. 3 - Schematizzazione dei dati di input e di output del modello CAMx

Anche se la seguente classificazione è estremamente qualitativa, la componente a breve termine intra-diurna è influenzata da processi che avvengono a livello locale (ad esempio emissioni di composti molto reattivi); la componente diurna è dominata da periodicità legate all'alternanza giorno/notte della radiazione solare (ad esempio da effetti fotochimici indotti dall'azione della radiazione solare); la componente sinottica comprende fluttuazioni relative a cambiamenti delle condizioni atmosferiche (ad esempio passaggio di fronti, cicloni e/o anticicloni), mentre la prima componente rappresenta la parte del segnale a più bassa frequenza, associata a fenomeni stagionali e *trend* interannuali.

In questo lavoro, la scelta dei parametri del filtro è stata basata sulla minimizzazione della covarianza tra le componenti "linea di base" e "sinottica" dalle componenti "diurna" ed "intra-diurna", anche se, per ciascuna componente, la separazione non risulta sempre ottimale, come indicato dalle funzioni di trasferimento rappresentate nella Figura 4.

La funzione di trasferimento rappresenta la frazione di energia (proporzionale all'ampiezza dell'onda) che, ad una data frequenza, viene lasciata passare dall'applicazione del filtro. Per un filtro ideale questa funzione dovrebbe presentare un andamento "a scalino", mentre dalla Figura 4 è possibile notare che esistono delle bande in cui l'energia ad una data frequenza è distribuita fra la componente filtrata e quella non-filtrata; ciò implica una non perfetta separazione fra le componenti del moto. Ad ogni modo, per i parametri del filtro KZ indicati in Figura 4, la separazione fra componenti a bassa frequenza (linea di base e sinottica) e componenti ad alta frequenza (diurna ed intradiurna), è quasi totale.

Andando ad analizzare i risultati ottenuti dal modello e confrontandoli con i dati osservati si è notato che generalmente il CAMx ben si adatta a simulare la concentrazione di ozono su scala Europea e che nei casi in cui

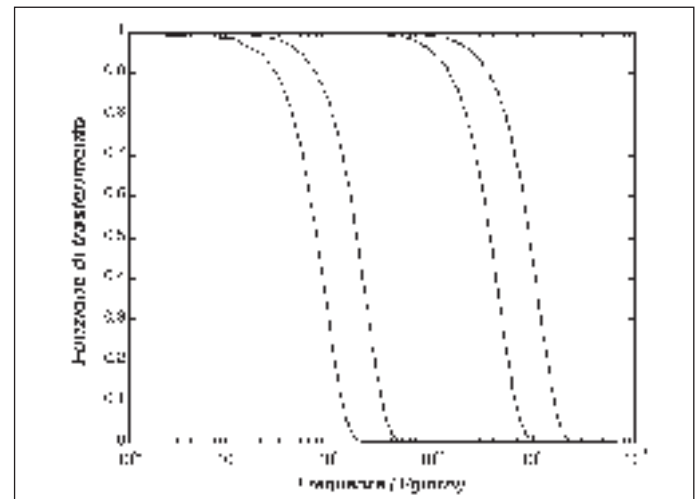


Fig. 4 - Funzioni di trasferimento per i filtri $KZ_{3,3}$, $KZ_{7,3}$, $KZ_{145,3}$, $KZ_{361,3}$.

sovrastimi o sottostimi le concentrazioni di ozono, comunque riesce a seguirne il *trend*, segno che la chimica e la fisica del fenomeno sono adeguatamente simulate. Per valutare in modo quantitativo i risultati del modello, sono stati comparati i risultati per quattro stazioni di monitoraggio, selezionate in base alle seguenti caratteristiche:

1. posizione geografica
2. climatologia del sito
3. quota
4. posizione delle stazioni rispetto alla griglia spaziale del modello.

Precisamente sono state selezionate i risultati relativi alle stazioni di:

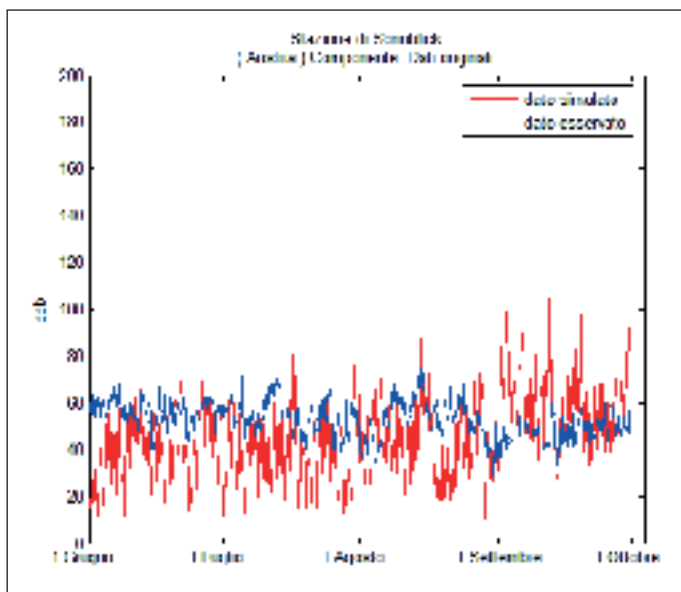


Fig. 5 - Stazione austriaca di Sonnblick. Comparazione fra il valore osservato (linea blu) e quello simulato (linea rossa).

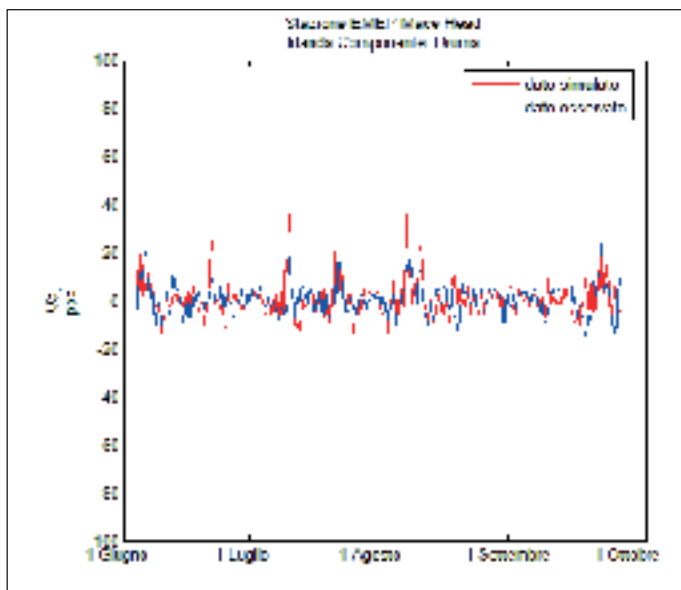


Fig. 6 - Stazione irlandese di Mace Head. Comparazione fra il valore osservato (linea blu) e quello simulato (linea rossa).

1. Sonnblick (Austria, 47° 3' 16'' N, 12° 57' 30'' E, 3106 m ASL)
2. Mace Head (Irlanda, 53° 10' N, 9° 30' W, 15 m ASL)
3. Aliartos (Grecia, 38° 22' N, 23° 5' E, 110 m ASL)
4. Montelibretti (Italia, 42° 6' N, 12° 38' E, 48 m ASL)

Queste stazioni presentano caratteristiche climatologiche molto diverse, permettendo di analizzare in profondità le capacità simulate del modello. A titolo di esempio sono mostrati i risultati ottenuti per l'anno 2001.

Andando a considerare le concentrazioni medie, la prima cosa che si nota (Figura 5) è il livello medio di ozono più elevato per la stazione di Sonnblick. Il modello simula correttamente l'assenza di un ciclo stagionale, ma la periodicità diurna è molto più accentuata di quella

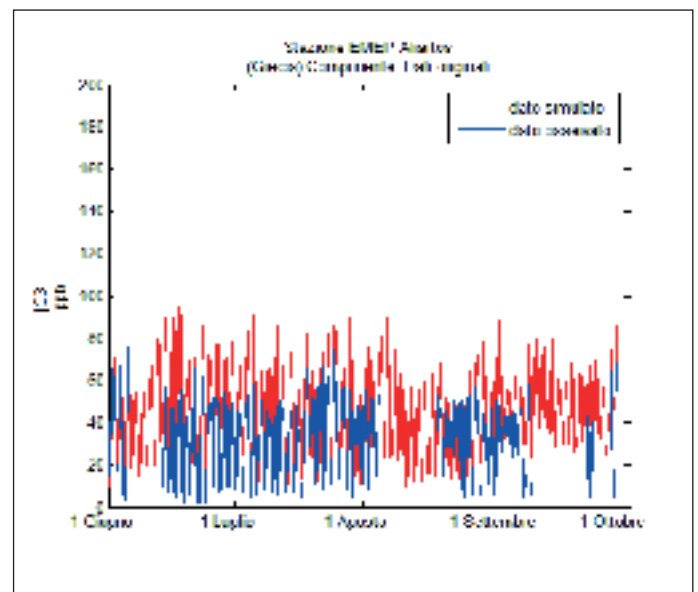


Fig. 7 - Stazione greca di Aliartos. Comparazione fra il valore osservato (linea blu) e quello simulato (linea rossa).

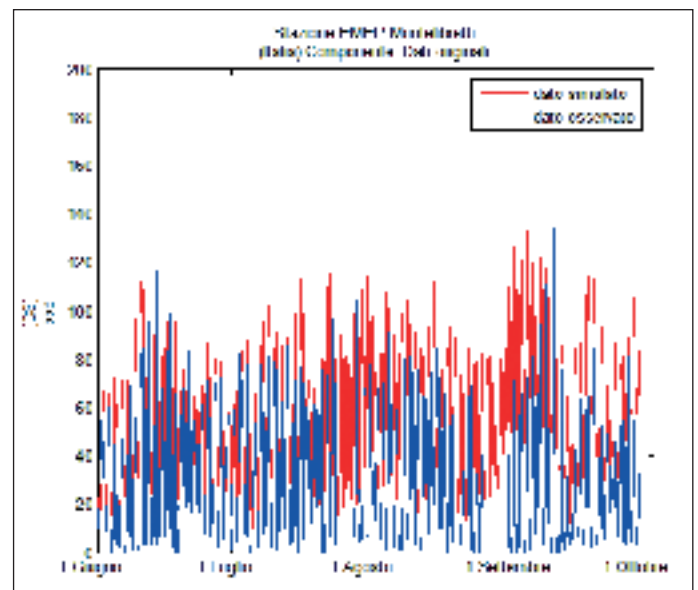


Fig. 8 - Stazione italiana di Montelibretti. Comparazione fra il valore osservato (linea blu) e quello simulato (linea rossa).

osservata, come per una stazione posta in superficie. La spiegazione di questo risultato risiede nel fatto che, a causa della scarsa risoluzione della griglia (81 km per entrambe le direzioni orizzontali), l'altezza delle Alpi non è adeguatamente riprodotta. Infatti, questa stazione viene a trovarsi in una cella ad un'altezza media notevolmente inferiore (~ 1500 m) di quella reale. Inoltre, sempre a causa della bassa risoluzione, i flussi emissivi di sorgenti relativamente lontane vengono "iniettati" in tutta la cella, rendendo l'effetto delle attività antropiche molto più accentuato. Per questo motivo il ciclo diurno risulta amplificato rispetto a quello effettivo.

Andando a considerare la stazione irlandese di Mace Head si nota come questa sia caratterizzata da una concentrazione media di ozono piuttosto bassa, a causa della scarsa quantità di radiazione solare che riceve questa zona e da un modesto ciclo diurno dell'ozono. Il modello riproce in maniera eccellente il trend osservato.

Il sito greco di Aliartos è caratterizzato da una concentrazione media di ozono piuttosto elevata a causa della sua posizione geografica e da un ciclo giornaliero piuttosto accentuato. Il modello, in questo caso, tende a sovrastimare le concentrazioni di ozono, anche se il ciclo diurno è correttamente riprodotto.

Il sito di Montelibretti (in Italia, in prossimità dell'area urbana di Roma) è caratterizzato da un ciclo diurno molto accentuato dovuto sia alla posizione geografica sia alle numerose attività antropiche presenti nella zona. Si noti come la concentrazione osservata durante la notte scenda a valori molto bassi, inferiori a 5 ppb, segno della presenza di un eccesso di ossidi di azoto, emessi dalla vicina area urbana di Roma, che, durante la notte, consumano quasi totalmente l'ozono.

Andando a decomporre spettralmente il segnale si nota ancora una volta come la variabilità diurna del segnale della stazione austriaca di Sonnblick (Figura 9)

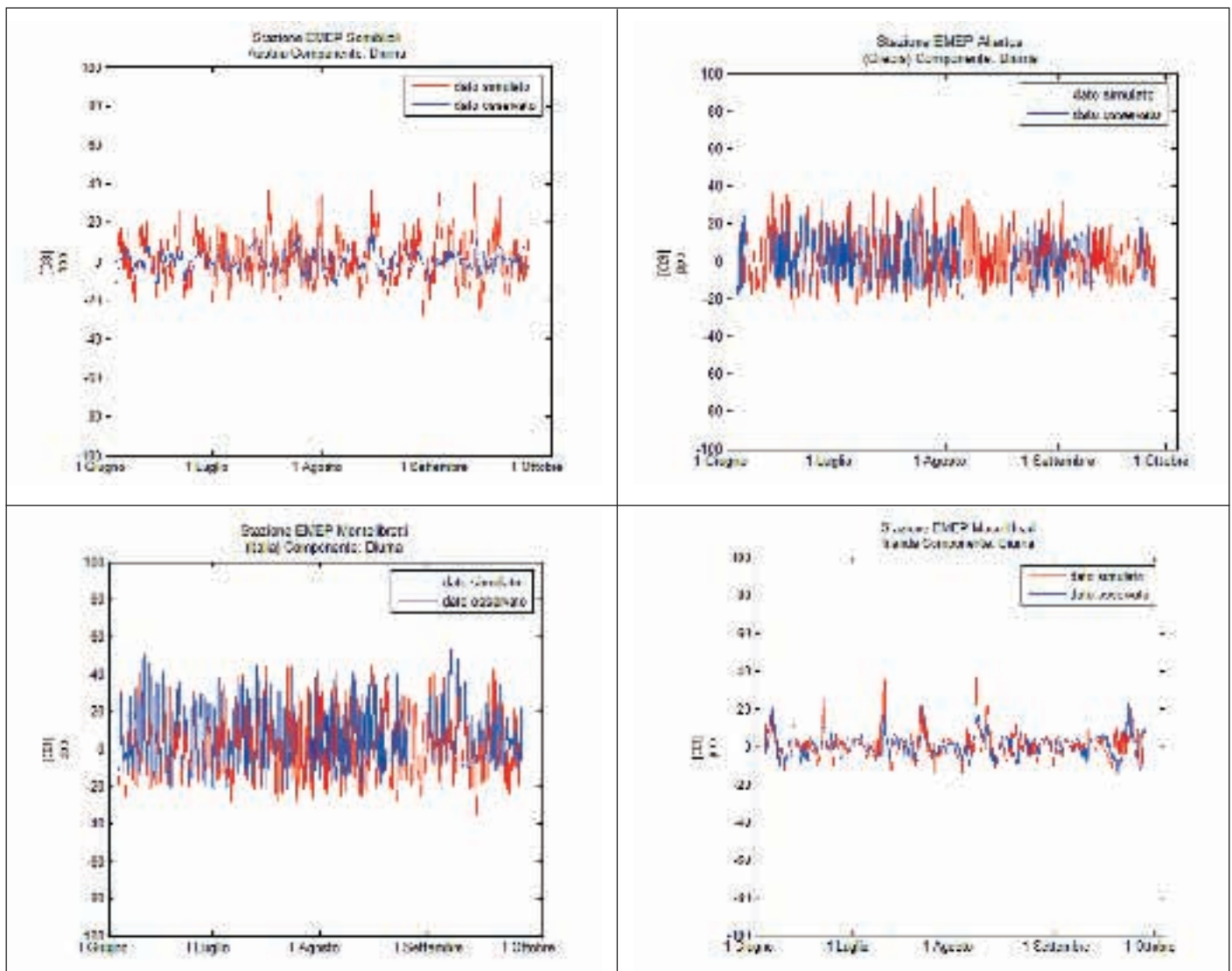


Fig. 9 - Componente diurna della stazione di Sonnblick (in alto a sinistra), Aliartos (in alto a destra), Montelibretti (in basso a sinistra) e Mace Head (in basso a destra). Comparazione fra il valore osservato (linea blu) e quello simulato (linea rossa).

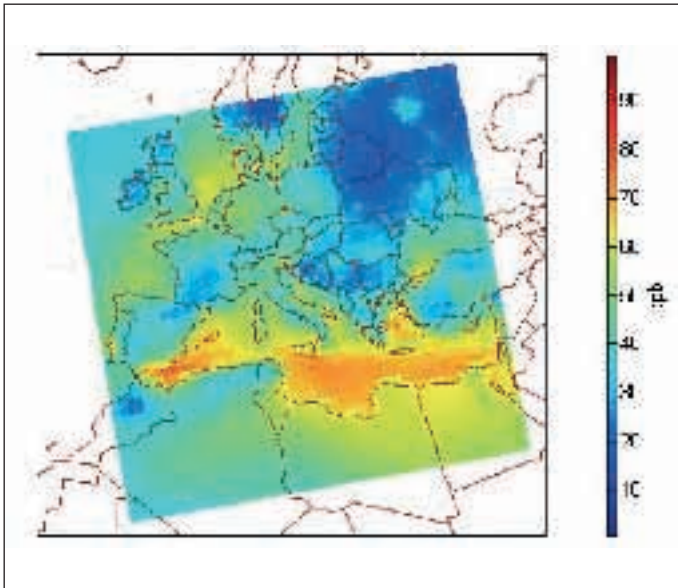


Fig. 10 - Concentrazione media simulata dal modello per la concentrazione di ozono nell'anno 2001. Da confrontarsi con la Figura 1.

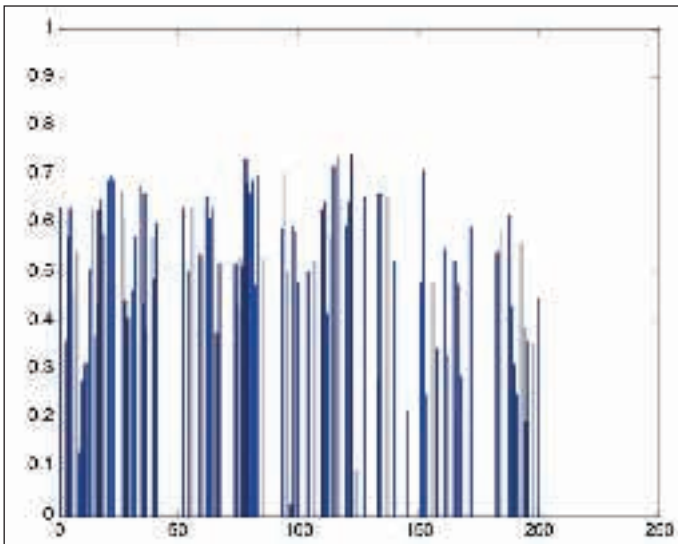


Fig. 11 - Correlazione fra i dati simulati e quelli osservati per l'anno 2001. Sull'asse delle ascisse è rappresentato il numero della stazione. In totale sono rappresentati i valori di correlazione per tutte quelle stazioni che presentavano una frazione di dati mancanti inferiore al 25%.

sia sovrastimata dal modello, presumibilmente a causa degli errori introdotti dalla non sufficiente risoluzione spaziale, come prima spiegato, mentre, in generale, la variabilità per le altre stazioni risulta soddisfacente. Dalla analisi delle concentrazioni medie spaziali simulate per l'ozono (Figura 10) si è notato come il modello rappresenti, in modo realistico, le concentrazioni di ozono nell'area Mediterranea: dai grafici, infatti, si nota la presenza del gradiente Nord-Ovest → Sud-Est. Le concentrazioni di ozono sono significativamente più alte in corrispondenza della superficie marina poiché il tempo di residenza dell'ozono sull'acqua è maggiore a causa della minore velocità di deposizione.

Infine, l'analisi della correlazione fra i dati osservati e quelli simulati (Figura 11), produce risultati molto soddisfacenti: il 50% degli indici di correlazione calcolati tra tutte le stazioni ha un valore superiore a 0.5, segno che i dati sono ben correlati fra loro.

Dal grafico si nota come per talune stazioni i valori non siano riportati, a causa del fatto che i dati osservati sono mancanti, oppure che la stazione di misura cade al di fuori del dominio di simulazione.

Conclusioni

In conclusione si può affermare che il modello di qualità dell'aria ha ben riprodotto le caratteristiche spettrali delle serie temporali osservate, sia per quanto riguarda le componenti a bassa frequenza, associate alle scale sinottiche e alla linea di base, sia per le componenti ad alta frequenza, associate alle scale diurne ed intradiurne.

Bibliografia

- 1) Eskridge Robert E., Jia Yeong Ku, S. Trivikrama Rao, P. Steven Porter, and Igor G. Zurbenko 1997: Separating Different Scales of Motion in Time Series of Meteorological Variables Bulletin of the American Meteorological Society vol. 78 No.7 1473-1483.
- 2) Hansen J., M. Sato, and R. Ruedy 1997: Radiative forcing and climate response. Journal of Geophysical research vol. 102, NO. D6, 6831-6864.
- 3) Hogrefe, C., S. T. Rao, Igor G. Zurbenko, and P. Steven Porter, 2000: Interpreting the information in Ozone Observations and Model Predictions Relevant to Regulatory Policies in the Eastern United States. Bulletin of the American Meteorological Society Vol.81, No. 9, 2083-2106.
- 4) Hogrefe Christian, S. Trivikrama Rao, Prasad Kasibhatla, George Kallos, Craig J. Tremback, Winston Hao, Don Olerud, Aijun Xiu, John McHenry, Kiran Alapaty 2001: Evaluating the performance of regional-scale photochemical modelling systems: Part I meteorological predictions. Atmospheric Environment 35 4159-4174.
- 5) Lelieveld, J., H. Berresheim, S. Borrmann, P. J. Crutzen, F. J. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P. J. Flatau, J. Heland, R. Holzinger, R. Kormann, M. G. Lawrence, Z. Levin, K. M. Markowicz, N. Mihalopoulos, A. Minikin, V. Ramanathan, M. de Reus, G. J. Roelofs, H. A. Scheeren, J. Sciare, H. Schlager, M. Schultz, P. Siegmund, B. Steil, E. G. Stephanou, P. Stier, M. Traub, C. Warneke, J. Williams, H. Ziereis, 2002: Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean, Science, 298, pp. 794-799.
- 6) Lelieveld J. and F. J. Dentener 2000: What controls tropospheric ozone?, Journal of Geophysical Research, vol.105, NO. 3, 3531-3551.
- 7) Scheel, H.E. , H. Areskoug, H Geib, B. Gomiscek, K. Granby, L. Haszpra, L. Klansinc, D. Kley, T. Laurila, A. Lindskog, M. Roemer, R. Schmitt, P. Simonds, S. Solberg, and G. Toupance 1997: On the Spatial Distribution and Seasonal Variation of Lower-Troposphere Ozone over Europe Journal of Atmospheric Chemistry 28 11-28.
- 8) Virgazan R., 2004: A review of surface ozone background levels and trends Atmospheric Environment 38 3431-3442.