

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**С.В. БОРИСОВА**

## **ОЗОН В АТМОСФЕРІ**

Друге видання. Уточнене та доповнене.

Рекомендовано  
міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник для  
студентів вищих навчальних закладів

Одеса, 2011

**ББК 26.23**  
**Б82**  
**УДК 551.510.534**

Гриф надано Міністерством освіти і науки України  
(Лист № 1/11 – 11371 від 14.02.10)

**Рецензенти:**

*Сніжко С.І.*, зав. кафедрою метеорології та кліматології КНУ і ім. Тараса Шевченка, д.г.н., професор.

*Светлічний О.О.*, д.г.н., професор, Одеський національний університет ім. І. Мечнікова МОН України.

*Ситов В.М.*, начальник Гідрометцентру Чорного та Азовського морів, к.г.н., доц.

**Борисова С.В.**

**Б82** Озон в атмосфері. Навчальний посібник – Одеса, 2011. – 113 с.

Навчальний посібник присвячено сучасній проблемі озону в атмосфері. Основні питання: властивості озону, географічний розподіл, часові коливання, утворення та руйнування озону в стратосфері та в тропосфері, методи його вимірювання, вплив тропосферного озону на людину, тварин, рослини тощо, використання в медицині, міжнародне співробітництво щодо захисту озонового шару Землі.

Посібник розраховано на студентів, магістрів, аспірантів гідрометеорологічного, екологічного, географічного профілів. Він може бути також корисним для наукових працівників, які займаються дослідженнями фізики атмосфери, питаннями прикладної екології, курортології та ін.

**ISBN**

## ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник, який пропонується читачеві, є другим, виправленим та доповненим виданням навчального посібника «Озон в атмосфері», який було опубліковано у 2001 році.

За час, що минув після його видання, дослідження багатьох вчених різних галузей наук сприяли тому, що наші знання з проблеми озону, його утворення, руйнування і розподілу в атмосфері значно поповнилися. З'явилися нові методи його вимірювання і набагато зросла мережа станцій з моніторингу за концентрацією тропосферного озону. Змінилися уявлення про процеси, що призводять до зростання вмісту озону в тропосфері. Детальніше і більш багатобічно вивчений вплив  $O_3$  на організми людей і тварин, рослинність, хімічна та технічна дія на матеріали і його внесок в радіаційний режим атмосфери і, як наслідок, у збільшення парникового ефекту.

При написанні посібника автор прагнув відобразити ці найважливіші результати останніх досліджень озонового шару атмосфери.

У навчальному посібнику детальніше висвітлено питання добових змін та вертикального розподілу озону в тропосфері, причини його утворення у граничному шарі, режим  $O_3$  біля поверхні землі та методи його вимірювання. Наведені задачі міжнародної співпраці щодо збереження озонового щита планети, проблем зміни клімату, а також вживання заходів щодо запобігання подальшої негативної антропогенної дії на атмосферу. Міжнародні домовленості з цих проблем зафіксовані в Монреальському і Кіотському Протоколах, які підписано і ратифіковано більшістю розвинених країн планети. Україна увійшла до складу країн, які підписали ці міжнародні домовленості. Постановою Кабінету Міністрів від 04.03.2004 р. №256 Уряд обмежив припустимі викиди озоноруйнуючих сполук на території України стосовно норм, рекомендованих міжнародною угодою.

Навчальний посібник розрахований на студентів, магістрів, аспірантів екологічних та гідрометеорологічних факультетів, а також інших фахівців, що цікавляться цією проблемою.

Висловлюю глибоку подяку доц. кафедри прикладної екології Шаніній Т.П. та доц. кафедри хімії Федоровій Г.В. за допомогу і корисні консультації під час роботи над посібником, а також інженерам кафедри фізики атмосфери та кліматології Куришиній В.Ю. та Яворському Я.Ю. за допомогу при технічній роботі над рукописом.

## ВСТУП

Озон ( $O_3$ ) як хімічну сполуку було відкрито швейцарським хіміком Шенбейном у 1840 році.

Наприкінці XIX століття у 1881 році  $O_3$  був виявлений в атмосфері ірландським хіміком Хартлі як складова частина атмосферного повітря. Але його кількість дуже невелика і складає всього 0,0001% , тому озон називають малою домішкою. Однак ця мала домішка має дуже велике значення для життя на Землі. Сконцентрований головним чином у шарі 15 – 30 км, озон визначає зростання температури у стратосфері та поглинаючи небезпечно ультрафіолетове випромінювання Сонця, захищає життя на нашій планеті.

Вчені підраховали, якщо кількість загального вмісту озону (ЗВО) зменшується, значно зростає кількість ультрафіолетової радіації (УФР). Зазначено, що зменшення озону на 10 % призводить до зростання інтенсивності прямого сонячного випромінювання довжиною хвилі 292,5 нм приблизно в 6 разів, а інтенсивність УФ-радіації довжиною хвилі 287,5 нм зростає в 50 разів, що дуже небезпечно для здоров'я людини [3]. Розрахунки біологів показують, що при зниженні кількості озону на 1 % інтенсивність УФР, що досягає поверхні землі, зростає на 2 %, а захворюваність на рак шкіри – на 8 %. Наприклад, у північній півкулі ЗВО за період 1964-1994 рр. зменшався у середньому на 3,8 % на кожне десятиріччя [10]. Згідно з оцінками Гуціна Г.К. над півднем України у період 1973-1996 рр. кількість озону зменшилася на 5,2 % [35]. За даними досліджень у 1989-1994 рр. тренд на зниження величини  $X$  (ЗВО) склав  $\Delta X = -3,8$  О.Д., середня місячна інтенсивність УФ-радіації у цей період в літні місяці досягала значень більше  $2 \text{ Вт/м}^2$  [22, 21]. За цими умовами в Криму за термін 1975-1999 рр. захворюваність на злоякісні новоутворення шкіри за статистикою клінічного онкологічного диспансеру, зросла на 45 %. Жорстке ультрафіолетове випромінювання ( $< 265 \text{ нм}$ ) руйнує молекули ДНК, може призвести також до раку шкіри, катаракти, меланому, пригнічує імунну систему людини, фотосинтез рослин, негативно впливає на морські екосистеми, руйнує планктон.

У першій половині XX століття спостереження за атмосферним озоном мали більше науковий інтерес. Але в останнє півстоліття, коли людство, не усвідомлюючи наслідків своєї діяльності, поставило озоновий шар під загрозу, це питання набуло практичного значення. Хімічні речовини антропогенного походження руйнують озоносферу і тим самим порушують підтримуваний природою хиткий газовий баланс. Через це кількість озону в атмосфері в деяких районах значно зменшилась, утворились так звані „озонові дірки”. Інформація щодо руйнування озонового шару схвилювала не тільки вчених, а і громадських діячів світу.

Для запобігання негативним наслідкам цього атмосферного процесу необхідно було об'єднання міжнародних зусиль, оскільки атмосфера не має національних кордонів.

Тепер більшість розвинених країн світу бере участь у діяльності Глобальної системи спостереження за озоном (ГССО<sub>3</sub>) Всесвітньої Метеорологічної Організації (ВМО), що є частиною Програми ООН по навколишньому середовищу (ЮНЕП). ВМО постійно забезпечує уряди країн науковою інформацією та консультаціями щодо стану та змін озонного шару атмосфери та клімату Землі.

Під егідою ЮНЕП на основі наукових досліджень вчених багатьох країн було укладено Конвенцію щодо захисту озону, яка є найважливішим досягненням міжнародного співробітництва у ХХ столітті.

# 1 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЗОНУ

## 1.1 Хімічні властивості озону

Цей газ – алотропна видозміна кисню з трьохатомною молекулою  $O_3$ . Вона має вигляд рівностороннього трикутника з довжиною сторін 0,128 нм. Його густина при нормальному тиску 1013 гПа і температурі  $0^\circ\text{C}$  дорівнює  $2,143 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ . При температурі  $-111,9^\circ\text{C}$  озон перетворюється на темно-синю рідину, а при температурі  $-192,7^\circ\text{C}$  – на темнофіолетові кристали. Критична температура озону  $T_{кр} = -12,1^\circ\text{C}$ , а критичний тиск – 54,6 атм. Характерний запах озону відчувається вже при концентрації його в повітрі  $10^{-4} \%$ . Озон – хімічно нестійка сполука, швидко розпадається в присутності окислів нітрогену, хлору, важких металів, а також при підвищенні температури до  $100^\circ\text{C}$ , утворюючи молекулярний і атомарний кисень. У верхній атмосфері озон було виявлено в 1881 році ірландським хіміком Хартлі за допомогою ультрафіолетового випромінювання Сонця. Пізніше, у двадцятих роках ХХ століття було з'ясовано, що основна його кількість знаходиться у стратосфері на висотах 22 – 25 км. Озон дисоціює під дією сонячної радіації. Енергія дисоціації складає 1,1 еВ, що відповідає довжині хвилі  $\lambda = 1,134 \text{ мкм}$ .

До молекули озону можуть входити не тільки атоми кисню  $O^{16}$ , але й важчі ізотопи кисню  $O^{17}$  і  $O^{18}$ .

За деякими оцінками в атмосферному озоні міститься близько 0,21 % молекул  $O^{16} O^{18} O^{16}$  і 0,41% молекул  $O^{16} O^{16} O^{18}$  [63]. За останніми даними, по співвідношенню  $O^{18} : O^{17}$  у складі молекули озону можна судити про його походження, а в деяких ситуаціях збагачення ізотопами  $O_3^{49}$  і  $O_3^{50}$  може змінитися від 7,5 до 12,5 % в порівнянні з їх концентраціями для середніх умов.

Показник заломлення озону залежить від довжини хвиль.

Таблиця 1.1 – Залежність показника заломлення озону від довжини хвилі.

Довжина хвиль, мкм	Показник заломлення
0,480	1,0533
0,546	1,0520
0,671	1,0502

Потенціал іонізації озону складає 12,8 еВ.

Суміш  $O_3$  з киснем, нітрогеном або повітрям близька до ідеальної, і тому густина, в'язкість та інші фізичні параметри цих сумішей лінійно змінюються залежно від концентрації озону.

Внаслідок надмірної енергії молекул [65] озон вибухонебезпечний у всіх агрегатних станах і тому може бути використаний лише у вигляді розбавлених сумішей з іншими газами. Безпечною вважається робота з газовими сумішами, де не більше 15 % озону за масою.

Знаходячись в повітрі в малих кількостях, озон розкладається порівняно повільно. Присутність у повітрі  $NO_2$ ,  $Cl_2$  та інших газів-каталізаторів (за відсутності сонячного світла), а також каталітична дія таких металів як алюміній, мідь, залізо, магній і деякі інші прискорюють розкладання озону.  $O_3$  дуже сильний окислювач металів навіть при звичайній температурі.

## 1.2 Оптичні характеристики озону

Значення стратосферного озону полягає в його оптичних властивостях – здатності поглинати ультрафіолетове випромінювання Сонця з довжиною хвилі менше 300 нм, причому коефіцієнт поглинання  $L_\lambda$  зростає із зменшенням довжини хвилі. Основну смугу поглинання озону було відкрито в 1881 році ірландським хіміком Хартлі, вона простягається від 200 до 300 нм і носить його ім'я. Максимальне значення показника поглинання у цій смузі  $k_\lambda = 132 \text{ см}^{-1}$  на довжині хвилі 253,65 нм (рис.1.1).

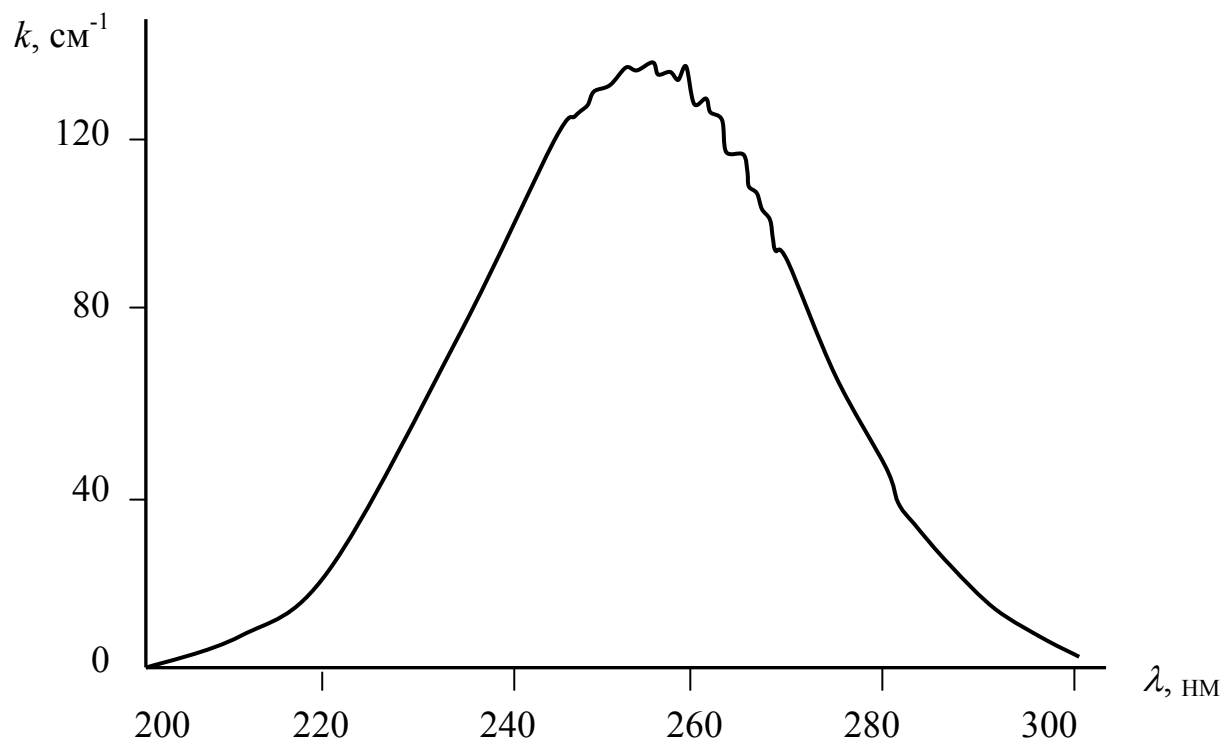


Рисунок 1.1 – Спектр поглинання озону в смугах Хартлі

При такому значенні показника поглинання шар озону товщиною 3 мм (300 Д.О.) при нормальному тиску буде ослаблювати випромінювання в  $10^{40}$  разів [3]. Значення  $k_\lambda$  у смузі поглинання Хиггінса значно менше (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Монохроматичні потоки сонячної радіації на верхній межі атмосфери ( $S_{\lambda_0}$ ) і об'ємний показник поглинання озону при температурі  $-50^{\circ}\text{C}$  ( $k_\lambda$ ) у смузі поглинання Хиггінса [36]

$\lambda$ , нм	300	305	310	315	320	325	330	335	340	341	343
$S_{\lambda_0}$ , Вт/(м <sup>2</sup> ·нм)	0,585	0,574	0,566	0,746	0,831	0,725	1,103	1,067	1,050	1,039	1,076
$k_\lambda$ , см <sup>-1</sup>	4,03	2,11	1,06	0,405	0,245	0,112	0,060	0,022	0,010	0,005	0,00

Ще слабше поглинання характерне для озону у видимій частині спектра, тут є смуга поглинання Шапюї (440 – 850 нм), де значення  $k_\lambda$  см<sup>-1</sup> вимірюється сотими долями (рис.1.2), максимальне  $k_\lambda = 0,059$  см<sup>-1</sup> при  $\lambda = 602$  нм. Це поглинання створює синювате забарвлення краю земної тіні (тіні атмосфери) на східній стороні неба під час вечірніх сутінок.

Ряд смуг поглинання є і в інфрачервоній частині спектра випромінювання Землі, найбільш сильна з них знаходиться біля  $\lambda = 9,57$  мкм. Ця смуга поглинання близька до довжини хвилі, на якій Земля випромінює максимум енергії. До того ж вона знаходиться у так званому атмосферному вікні, у смузі теплового випромінювання Землі, що покидає Землю і майже не поглинається ні водяною парою, ні вуглекислим газом. Поглинання у цій смузі використовується для вимірювання зі супутників загального вмісту озону, а також його вертикального розподілу.

Поглинання озоном ультрафіолетової радіації захищає земну поверхню від біологічно активного випромінювання Сонця у діапазоні 240 - 320 нм, яке руйнує білки та нуклеїнові кислоти, пошкоджує ДНК, пригнічує діяльність імунної системи. Крім того, поглинання ультрафіолетового випромінювання призводить до нагрівання шарів



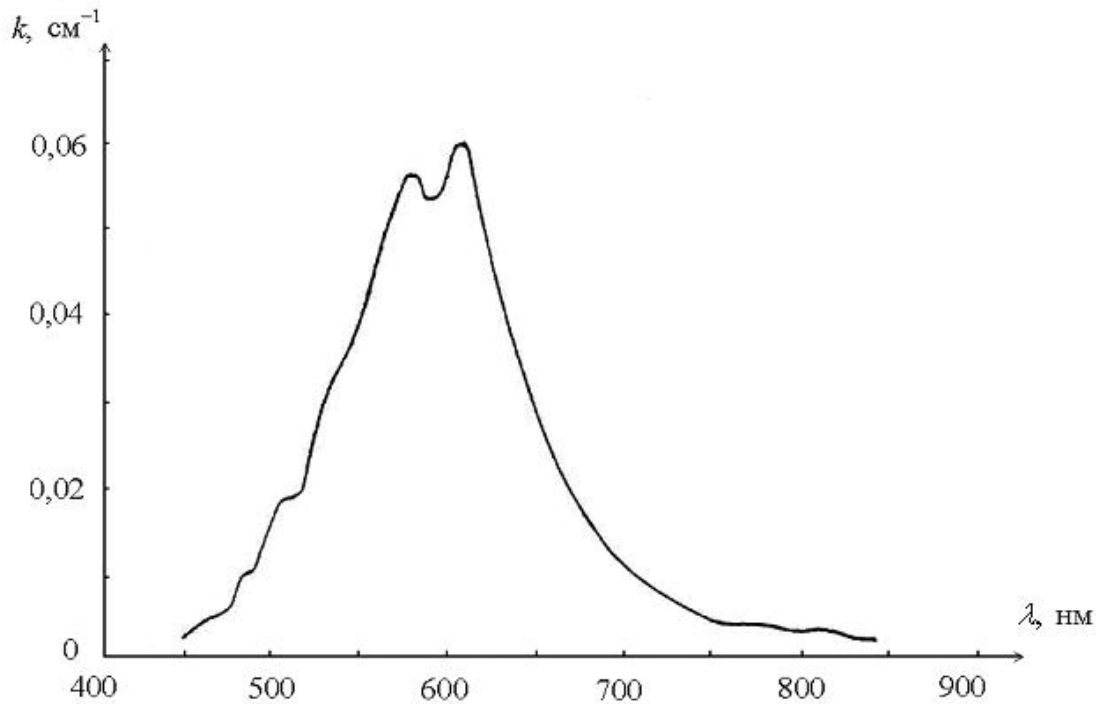


Рисунок 1.2 – Спектр поглинання озону в смугах Шап্পюі

стратосфери, в яких міститься озон. За наближеними розрахунками мала домішка озону підвищує температуру стратосфери майже на  $90^{\circ}\text{C}$ . Це нагрівання є причиною деяких динамічних процесів, що протікають в стратосфері.

### 1.3 Вимірювання озону

Для вимірювання вмісту озону в даному шарі атмосфери або у стовпі повітря в певному місці можуть бути використані наземні засоби вимірювання, до яких відносяться: різні модифікації спектрофотометрів, озонозонди різних конструкцій, які можна підняти радіозондами або встановити на літаках, прилади для вимірювання концентрації озону, які встановлюються на штучних супутниках Землі типу „Метеор-3”, „Nimbus-7” та інш. У сімдесятих роках ХХ століття була створена супутникова система спостережень TOMS, яка кожної доби дає 180000 вимірювань озону на тій стороні земної кулі, що освітлена сонцем [36]. У цей час 6 супутників досліджують стан озоносфери над Землею.

Вертикальний розподіл концентрації озону визначається за допомогою фільтрових ракетних озонозондів, які вимірюють загальний вміст озону (ЗВО) в атмосфері вище від рівня розміщення озонозонду в момент вимірювання.

Для глобальних фонових вимірювань вмісту озону в атмосфері у всьому світі організована велика мережа озонотричних станцій, які обладнані спектрофотометрами Добсона або (на території СНГ) приладами М-124, що зв'язані зі спектрофотометром Добсона-108. У свою чергу, спектрофотометр Добсона-108 приведено до світового озонотричного еталону – спектрофотометра Добсона-83. Крім того, деякі станції оснащені автоматизованим озонним спектрофотометром Брюера.

На цей час на світовій озонотричній мережі для вимірювання загального вмісту озону та для спостереження за його вертикальним розподілом використовуються:

- 1) спектрофотометри Добсона – на 78 станціях (не автоматизовані);
- 2) озонні спектрофотометри Брюера – на 19 станціях (автоматизовані);
- 3) озонметри Гущина М-124 – на 45 станціях (не автоматизовані).

В Західній Європі 280 станцій безперервно спостерігають за концентрацією озону у приземному шарі за допомогою автоматичних датчиків.

Крім того, деякі наукові заклади мають власні прилади, які використовуються для наукових досліджень шару озону.

На деяких сітєвих станціях вимірюють ультрафіолетову радіацію (УФ) і, крім того, УФ-В ( $\lambda$ -255-265 мкм) – еритемну радіацію, тобто ту, яка найбільше впливає на організм людини. Цих станцій небагато, наприклад, в Україні їх три, в Росії – дві, у В'єтнамі – три [85].

За рішенням Всесвітньої Метеорологічної Організації (ВМО) кількість станцій, які вимірюють  $O_3$  у тропосфері і особливо у приземному шарі низьких та середніх широт, повинна зростати. Сьогодні на території Європи таких станцій вже близько 10000 [82], у тому числі і автоматизованих.

В Україні в цей час діють шість озонотричних станцій: у Києві, Львові, Одесі, Феодосії, Богуславі та Борисполі. Але в науковій літературі дуже мало інформації щодо результатів їх спостережень за загальним або приземним озоном. Існують три основні характеристики атмосферного озону, які вимірюються і про які повідомляється станціями Глобальної системи спостережень за озоном [27]:

- 1) загальний вміст озону (ЗВО);
- 2) приземний озон;
- 3) вертикальний розподіл озону.

1. Загальний вміст озону в атмосфері може характеризуватися різними величинами.

1.1. Перша з них – загальний вміст озону (ЗВО) – товщина озонового шару, приведена до нормального тиску – 1013 гПа при нормальній температурі – 0 °С. Ця величина вимірюється в атмосферо-сантиметрах (атм-см) або міліатмосферо-сантиметрах (матм-см). Фізичним

тлумаченням цієї величини і є товщина шару, який би озон утворив в разі приведення до нормальних тиску і температури. Для вимірювання ЗВО використовується одиниця Добсона, вона позначається як Д.О. (у міжнародній літературі – D.U.) і дорівнює 1 матм-см або  $10^{-3}$  см.. Середня товщина озонового шару Землі складає 0,3 матм-см або 300 Д.О., а межі зміни її – 200 – 600 Д.О. Частіше цю величину позначають літерою  $X$ . Одна одиниця Добсона дорівнює  $21.451 \cdot 10^{-6}$  кг/м<sup>2</sup>.

1.2. Друга величина – парціальний тиск озону  $P_3$  – тиск, який мав би озон, якби він один займав об'єм суміші газів при постійній температурі. Вимірюється в міліпаскалях (мПа), іноді нанобарах (нб), (1 мПа = 10 нб).

В останні роки найбільш уживаними одиницями виміру концентрації не тільки озону, а й інших малих домішок в атмосфері, стали відносні одиниці.

1.3. Молярною концентрацією озону  $N_3$  в атмосфері називається відношення числа молекул цього газу до числа молекул повітря в даному об'ємі, тобто

$$N_3 = \frac{M_3 / \mu_3}{M_n / \mu_n} ,$$

де  $M_3$  і  $M_n$  – число молекул озону і повітря відповідно;

$\mu_3$  і  $\mu_n$  – їх молярні маси.

Одиницею молярної концентрації газу є млн<sup>-1</sup> (одна частка на мільйон за об'ємом) або млрд<sup>-1</sup> (одна частка на мільярд), ще дрібніша одиниця – трлн<sup>-1</sup>.

В зарубіжній науковій літературі використовуються аналогічні одиниці виміру молярної концентрації:

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ hhm} = 1 \text{ млн}^{-1}$$

$$1 \text{ ppbm} = 10 \text{ млрд}^{-1}$$

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ млрд}^{-1} .$$

У відповідності із законом Дальтона парціальний тиск газу в суміші дорівнює добутку тиску суміші на молярну концентрацію цього газу. Тоді

$$N_3 = 10^6 \frac{P_3}{P_n} ,$$

де  $P_3$  і  $P_n$  у міліпаскалях, а  $N_3$  в млн<sup>-1</sup> .

1.4. Масова концентрація озону  $r_3$  – відношення маси озону і маси повітря у даному об'ємі. Одиниці вимірювання – млн<sup>-1</sup>, млрд<sup>-1</sup> за масою.

1.5. Вміст озону в даному шарі атмосфери або на даній висоті може характеризуватись відношенням суміші  $r_3^*$  – тобто відношенням густини

озону до густини повітря без озону у даному шарі:  $r_3^* = \frac{\rho_3}{\rho_n}$  і вимірюється в мкг/г.

1.6. Важливою характеристикою вмісту озону є його густина  $\rho_3$  – маса озону в одиниці об'єму повітря. За нормального тиску і температури густина озону

$$\rho_3 = 2,14 \cdot 10^9, \text{ мкг/м}^3$$

або

$$\rho_3 = 2,14 \cdot 10^{-3}, \text{ г/см}^3.$$

Іноді цим терміном визначається товщина шару озону, яка знаходиться у шарі атмосфери товщиною 1 км, якщо її приведено до нормального тиску та температури. Величина шару  $10^{-3}$  см/км дорівнює густині  $21,415 \text{ мкг/м}^3$ . В прилежовому шарі атмосфери, де тиск і температура наближаються до нормальних, існує співвідношення між молярною концентрацією і густиною озону:  $1 \text{ млрд}^{-1} \approx 2 \text{ мкг/м}^3$ . Часто густина  $O_3$  також звать концентрацією.

1.7. Концентрація озону  $n_3$  – кількість молекул озону в одиниці об'єму, виражається в  $\text{см}^{-3}$ . Ця характеристика використовується найчастіше, коли визначається вміст  $O_3$  на даному рівні.

Формули для розрахунку цих характеристик:

$$\begin{aligned} P_3 &= 1,7322 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \rho_3 \text{ (нб);} \\ r_3^* &= 2,8704 \cdot 10^{-3} \cdot (T/P) \cdot \rho_3 \text{ (мкг/г);} \\ N_3 &= 1,7322 \cdot 10^{-3} \cdot (T/P) \cdot \rho_3 \text{ (млн}^{-1}\text{);} \\ N_3 &= 1,2547 \cdot 10^{10} \cdot \rho_3 \text{ (см}^{-3}\text{),} \end{aligned}$$

де  $T$  – температура, К;

$P$  – атмосферний тиск, гПа;

$\rho_3$  – густина озону, мкг/м<sup>3</sup>.

1.8. Зведена маса (товщина) озону  $\Omega$  (см) – являє собою товщину шару озону у вертикальному стовпі одиничного перерізу  $1 \text{ см}^2$  у припущенні гідростатичної рівноваги і вимірюється одиницями довжини – мм або см. Може бути визначена за рівнянням:

$$\Omega = \frac{1}{g} \int r_3^* dP,$$

де  $g = 980,6$  – прискорення вільного падіння,  $\text{м/с}^2$ ;

$P_0$  і  $P$  – тиск біля землі та на верхній межі шару атмосфери,  $\text{гПа}$ ;

$r_3^*$  – відношення суміші озону,  $\text{г/г}$  [53].

2. Приземний озон. Контроль за озоном у поверхні землі дуже важливий, оскільки він є наслідком промислового та міського забруднення повітря. Існує дуже багато методів вимірювання приземного озону, які будуть розглянуто пізніше. Ці локальні значення вмісту озону вимірюються в одиницях парціального тиску ( $\text{мПа}$ ) або відношенням суміші за масою ( $\text{мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) або за об'ємом ( $\text{млн}^{-1}$ ,  $\text{млрд}^{-1}$ ).

3. Вертикальний розподіл озону вимірюється за допомогою озонзондів, з літакового зондування, або визначається методом, який використовує оптичні ефекти, що виявляються, коли вимірюють ультрафіолетову радіацію (УФР) на різних довжинах хвиль. Цей метод – Umkehr – метод (метод звернення) використовується за допомогою спектрофотометра, коли висота сонця змінюється від  $0^\circ$  до  $30^\circ$ . Одиницями вимірювання вмісту озону є, як правило, відносні одиниці.

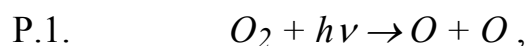
## 2 УТВОРЕННЯ ТА РУЙНУВАННЯ ОЗОНУ

Вперше теоретичне пояснення існування озонового шару в атмосфері дав Сідней Чепмен у 1930 році. Його пояснення стало основою фотохімічної теорії озонового шару.

### 2.1 Фотохімічна теорія утворення озону (кисневий цикл)

За С.Чепменом озон в атмосфері утворюється з молекулярного кисню [3]. Кисень фотосинтезує при поглинанні електромагнітних хвиль певної довжини, а здобутий атомарний кисень рекомбінує з молекулярним, утворюючи озон. Енергія дисоціації кисню 5,515 еВ, що відповідає енергії кванта світла з довжиною хвилі 242 нм. Тому, якщо в стратосферу і мезосферу проникає ультрафіолетова (УФ) радіація з  $\lambda = 242,4$  нм і молекулярний кисень має смуги поглинання в зоні  $\lambda < 242$  нм, в атмосфері повинен утворитись озон. Але озон також дисоціює під дією сонячної радіації, енергія його дисоціації 1,09 еВ, що відповідає енергії кванта світла з  $\lambda \approx 1134$  нм. В результаті дії цих двох протилежних процесів в атмосфері на деяких висотах встановлюється цілком визначена густина озону. Визначається ця густина фотохімічною рівновагою.

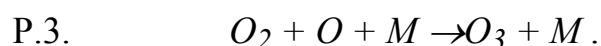
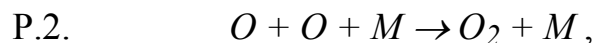
Для формування озону в стратосфері перш за все необхідний атомарний кисень, який утворюється внаслідок фотодисоціації молекули кисню за реакцією 1:



де  $h$  – стала Планка;

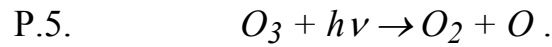
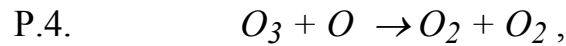
$\nu$  – частота поглинутого електромагнітного випромінювання.

За участю третього тіла – „М”, яким можуть бути присутні в атмосфері молекули кисню або нітрогену, відбуваються дві конкуруючі реакції:



Реакція P.2. домінує на висотах, більших ніж 60 км, де концентрація атомарного кисню висока, внаслідок чого існує велика ймовірність рекомбінації атомів кисню. Реакція P.3., яка веде до утворення озону, домінує на менших (30 – 60 км) висотах. Вона є основним джерелом озону в атмосфері.

Реакції Р.4. і Р.5. призводять до руйнування озону:



Руйнування озону внаслідок фотодисоціації (Р.5.) протікає на всіх висотах, включаючи поверхню Землі. Дія цих процесів призводить до встановлення фотохімічної рівноваги. У стані фотохімічної рівноваги  $O$  і  $O_3$  знаходяться у верхній стратосфері та нижній мезосфері. Нижче 30 км фотохімічний час життя озону стає значно більшим, в середній та нижній стратосфері цей час перевищує добу. Для атомарного кисню, навпаки, фотохімічний час життя зростає з висотою: на висоті 70 км він складає 4 год., 80 км – добу, 100 км – тиждень. Відповідно зростає і концентрація  $O$ : на висоті 20 км  $N_O = 80 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ , 35 км –  $12 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ , 100 км –  $1,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

Рівняння швидкості зміни концентрації атомарного кисню ( $dN_O/d\tau$ ):

$$\frac{dN_O}{d\tau} = 2J_{O_2} \cdot N_{O_2} + J_{O_3} \cdot N_{O_3} - 2k_1 \cdot N_O^2 \cdot N - k_2 N_{O_2} N_O N - k_3 N_O N_{O_3} .$$

Перший доданок в цьому рівнянні здобуто із формули реакції Р.1.:

$N_{O_2}$  – кількість дисоціюючих молекул кисню;

$J_{O_2}$  – кількість квантів енергії, що поглинається, в розрахунку на одну молекулу кисню за 1 секунду ( $J_{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ ).

Множник „2” використовується тому, що в результаті реакції Р.1. виникає 2 атоми кисню.

Другий доданок здобуто із рівняння реакції Р.5.:

$N_{O_3}$  – кількість дисоціюючих молекул озону;

$J_{O_3}$  – кількість квантів енергії, що поглинається, в розрахунку на 1 молекулу озону за 1 секунду ( $J_{O_3} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ).

Внаслідок цієї реакції утворюється один атом кисню.

Третій, четвертий та п'ятий доданки здобуті з реакцій Р.2., Р.3., Р.4., вони мають від'ємний знак, тому що в цих реакціях атомарний кисень зникає.

$k_1, k_2, k_3$  – постійні реакцій Р.2., Р.3., Р.4. відповідно; їх розмірності:  $[k_1] = \text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $[k_2] = \text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $[k_3] = \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Множник „2” у третьому доданку тому, що зникає 2 атоми кисню.

$N_O^2$  – кількість пар атомів кисню, що беруть участь в реакції Р.2.;  
 $N$  – кількість нейтральних молекул М.

У доданках четвертому та п'ятому значення відповідних символів зберігається.

Рівняння швидкості зміни концентрації молекул кисню ( $dN_{O_2}/d\tau$ ):

$$\frac{dN_{O_2}}{d\tau} = J_{O_3} \cdot N_{O_3} + k_1 \cdot N_{O_2} \cdot N + 2k_3 N_{O_3} N_O - J_{O_2} \cdot N_{O_2} - k_2 N_O N_{O_2} N.$$

Перший, другий та третій доданки цього рівняння здобуто з реакцій Р.5., Р.2., Р.4. відповідно, вони обчислюють утворення молекулярного кисню. Dodанки четвертий та п'ятий визначено з реакцій Р.1. та Р.3. – це від'ємна частина рівняння.

Концентрація молекулярного кисню з висотою зменшується і на рівні 130 – 140 км дорівнює концентрації атомарного кисню, а на висоті 200 км складає лише невелику його частину.

Рівняння швидкості зміни концентрації молекул озону ( $\frac{dN_{O_3}}{d\tau}$ ):

$$\frac{dN_{O_3}}{d\tau} = k_2 N_O N_{O_2} N - J_{O_3} \cdot N_{O_3} - k_3 N_O N_{O_3}.$$

Це рівняння має лише три доданки, тому що озон бере участь лише у трьох реакціях. Реакція Р.3. – це реакція створення озону, з цієї реакції визначено перший доданок. Другий та третій – це руйнування озону з реакцій Р.5. та Р.4.

Фотохімічна рівновага настає тоді, коли  $dN_O = dN_{O_3} = 0$ . Швидкості цих реакцій великі і фотохімічна рівновага між концентраціями озону, кисню і атомарного кисню встановлюється за частки секунди.

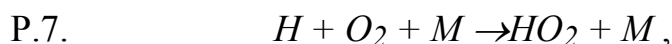
## 2.2 Руйнування озону

Розрахунки вертикального розподілу ЗВО за реакціями Чепмена завжди давали завищені значення цих величин, тому вдалися до припущення, що теорія Чепмена не враховує всіх процесів, які протікають в атмосфері за участю озону [90]. Руйнування озону виникає не тільки за кисневим циклом, який був врахований Чепменом в реакціях Р.4 і Р.5, але і в реакціях з іншими газами і сполуками. Як було пізніше підраховано, частка кисневого циклу в глобальному стоці (тобто руйнуванні) стратосферного озону складає лише 17 % , решта припадає на інші реакції.

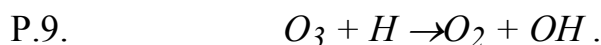


### 2.2.1 Гідрогенний цикл

У верхній стратосфері та нижній мезосфері дуже швидко протікає процес загибелі непарного кисню –  $O$ ,  $O_3$  – за рахунок їх участі в реакціях з гідрогенними сполуками. Із 35 таких реакцій суттєву роль в утворенні і руйнуванні озону і атомарного кисню відіграють 9 із них [90]. Це, у першу чергу, реакції каталітичного циклу:

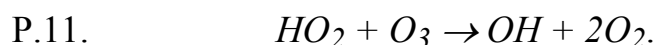
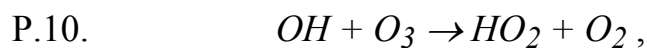


або після реакції P.6.,



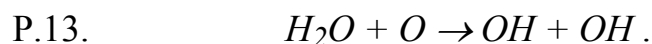
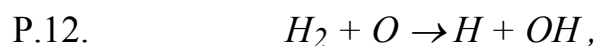
В результаті цих реакцій відбувається загибель непарного кисню ( $O$ ,  $O_3$ ), а частинка  $OH$  весь час відновлюється. Ці реакції найбільш характерні для висот 50 – 80 км.

У районі тропопаузи головним є процес взаємодії гідрогенних радикалів із озоном за схемою:



Це найбільш ефективний каталітичний цикл руйнування озону.

В середній та верхній стратосфері всі ці реакції є суттєвими, крім P.9. Головну роль в реакціях стоку непарного озону у гідрогенному циклі відіграють гідроксил  $OH$  і атомарний гідроген. Джерелом цих частинок у стратосфері є реакції водяної пари й молекулярного гідрогену із збудженими атомами кисню:



Збуджені атоми кисню утворюються, як відомо, при фотодисоціації молекулярного кисню.

Гідрогенні радикали, гідроксил ( $OH$ ) і пергідроксил ( $HO_2$ ) – реакційно активні сполуки. Гідроксил у реакціях з озоном утворює пергідроксил, а пергідроксил у реакціях з озоном знову відновлює

гідроксил. ОН треба розглядати як ключову сполуку із ряду гідрогенних радикалів для хімічних процесів у атмосфері.

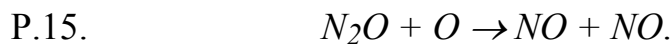
В реакціях гідроксилу з пергідроксидом утворюються молекули води:



Всього у гідрогенному циклі руйнується 9 – 11 % озону.

### 2.2.2 Нітрогенний цикл

У 1970 році П. Крутцен [90] розглянув вплив окислів нітрогену, що містяться у стратосфері, на озон. Джерелом окису ( $NO$ ) і двоокису ( $NO_2$ ) нітрогену в стратосфері є, в першу чергу, закис нітрогену  $N_2O$ , який утворюється у ґрунті і переноситься до стратосфери, не вступаючи на своєму шляху в реакції, оскільки є інертним газом. За деякими оцінками з поверхні земної суші в атмосферу надходить 50 Мт закису нітрогену на рік. В стратосферу щорічно надходить близько 24 Мт закису нітрогену, який утворює близько 3,4 Мт активного окису нітрогену на висотах 20 - 40 км. Збуджені атоми окисгену вступають в реакцію з інертним закисом нітрогену, утворюючи 2 молекули  $NO$  за реакцією:



Окис нітрогену в реакції з озоном утворює двоокис нітрогену, який в свою чергу, сполучаючись з атомарним окисгенем, знову утворює окис нітрогену:



Ці реакції нітрогенного каталітичного циклу – циклу окисів нітрогену – призводять до руйнування близько 70% озону.

Крім вже названого основного джерела окислів нітрогену в стратосфері є й інші. Другим за значенням джерелом активного нітрогену в атмосфері є дисоціація молекулярного нітрогену під дією жорсткого ультрафіолетового випромінювання Сонця, космічних променів, які складаються в основному з протонів, електронів і позитронів, корпускулярного випромінювання Сонця – протонів з енергіями до 200 МеВ і електронів з енергією до 100 МеВ. Максимальна швидкість утворення  $NO$  у біосферній гілці перенесення нітрогену досягається в шарі

25 – 35 км. Космічні промені є другим за значенням джерелом активного нітрогену в стратосфері на широтах, більших ніж  $50^{\circ}$ , і в шарі 10 – 20 км. Протони з енергією 100 МеВ дають максимальну швидкість утворення  $NO$  на висоті близько 40 км, а з енергією 10 МеВ – на висоті близько 70 км. Метеорити також є постійним джерелом  $NO$  за рахунок високотемпературних реакцій вище 80 км [2]. В результаті іонізації атмосфери перенесення утвореного окису нітрогену донизу проходить за рахунок циркуляції, яка має місце в зимовій нічній півкулі на широтах  $60 - 70^{\circ}$ .

Антропогенними джерелами активного нітрогену є: продукти згоряння двигунів дозвукових і надзвукових літаків, виробництво і використання нітрогенних добрив, спалювання вугілля, мазуту, газу і нафти, ядерні вибухи тощо. Всі вони можуть дати внесок в баланс  $N_2O$ , порівняний із внеском природних його джерел. Під час ядерного вибуху утворення окислів азоту проходить за рахунок температурних ефектів, на які припадає третина енергії вибуху. За оцінками різних авторів кількість окислів нітрогену, що утворилася під час вибуху потужністю 1 Мт, складає 1 - 12 тис. тон. За 20 років, коли проводилися випробування ядерної зброї в атмосфері (з 1952 по 1971 рр.), загальна потужність вибухів склала 520 Мт, що відповідає щорічному викиду в атмосферу 130 тис.тонн окислів нітрогену.

Внаслідок згоряння палива в двигунах літаків типу „Боїнг-707”, „Боїнг-727”, „Трайдент”, „Каравелла”, „Ту-154” утворюється від 4 до 5,5 г окису нітрогену ( $NO$ ) на 1 кг витраченого палива, а в двигуні літака „Конкорд” – 18 г/кг [4]. З точки зору забруднення стратосфери важлива не тільки кількість окислів нітрогену, але і висота їх викиду в атмосферу, оскільки окис і двоокис нітрогену в тропосфері є безпечними бо вони швидко видаляються вимиванням.

Кількісна оцінка впливу внесених у ґрунт нітрогенних добрив, виробництво яких з кожним роком збільшується, не визначена. По-перше, невідомо, яка частина зв'язаного нітрогену переходить у закис, а яка – в молекулярний нітроген, по-друге, суперечливі дані щодо здатності ґрунту бути стоком для закису нітрогену.

Утворення закису нітрогену від спалювання вугілля і газу за одними даними складає 3,5 млн.т закису нітрогену щорічно, за другими – 2,8 млн.тонн. Концентрація  $N_2O$  в атмосфері в середньому збільшується на 0,2 % на рік.

Спроба знайти зв'язок між збільшенням концентрації  $N_2O$  і зменшенням озону в стратосфері виявилася невдалою. Не вдається також визначити роль наземних джерел закису азоту (згоряння палива, внесення нітрогенних добрив, побутові відходи), оскільки невідомий до кінця

механізм утворення  $N_2O$  при згорянні палива, ненадійні оцінки часу існування закису нітрогену в тропосфері.

Більш надійно можна розрахувати збільшення концентрації окислів нітрогену в результаті ядерних вибухів.

Найбільша кількість ядерних випробувань проводилася в 1961 - 62 рр., але зменшення ЗВО в 60-і роки не сталося. Після ядерних вибухів, проведених Францією в 1972 році (1 Мт 30 травня і 4 Мт 4 липня), також не виявлено ніяких помітних просторово-часових змін концентрації озону, хоча для цього використовувалися спостереження із супутника „Німбус-IV”. Отже, з цього можна зробити висновок, що або в стратосфері існують невідомі нам швидкі стоки окислів нітрогенів, або переоцінюється утворення їх при ядерних вибухах, а також вплив їх на руйнування озону.

За даними модельних розрахунків під час вибуху потужністю 1 Мт до моменту стабілізації ядерної хмари концентрація озону в центрі хмари (на висоті  $\sim 1$  км) буде на 30 % меншою ( $2,15 \cdot 10^{12}$  мол/см<sup>3</sup>), ніж середня концентрація зовні хмари на даній висоті ( $2,8 \cdot 10^{12}$  мол/см<sup>3</sup>). За тими ж розрахунками після вибуху потужністю 10 Мт через 12 діб відбувається майже повне відновлення зруйнованого озону [49].

### 2.2.3 Хлорний цикл

В 1974 році було доведено, що сполуки хлору, присутні в стратосфері, також впливають на вміст озону. З чисельного ряду сполук хлору активними складовими є  $Cl$  і  $ClO$  [66]. Атом хлору реагує з озоном, в результаті чого утворюється оксид хлору  $ClO$ :



Реакція оксиду хлору з атомарним киснем відновлює хлор:

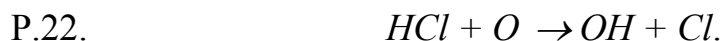


Реакція з оксидом нітрогену також відновлює хлор:



Остання реакція здійснює взаємодію між хлорними та нітрогенними циклами; перші дві – це каталітичний цикл руйнування непарного кисню ( $O_3$  і  $O$ ). Крім цих швидких процесів хлорного циклу проходять й інші, більш повільні, результатом яких є утворення соляної кислоти.  $HCl$

утворюється в реакціях атомарного хлору з метаном, воднем та іншими водневмісними сполуками. Руйнування її в реакціях з  $\text{OH}$  і  $\text{O}$  знову вивільнює атом хлору:



Фотодисоціація молекул  $\text{HCl}$  під дією випромінювання з  $\lambda < 220$  нм також приводить до утворення атомарного хлору:



Соляна кислота легко розчиняється у воді і вимивається із тропосфери з опадами.

Час життя атомарного хлору на висотах, менших ніж 40 км дуже малий, але зростає з висотою і на рівні 100 км досягає 1 доби. Відносна концентрація його на висоті менше 30 км складає  $10^{-13}$ , але швидко зростає з висотою. Оксид хлору ( $\text{ClO}$ ), утворений в результаті руйнування озону атомарним хлором, гине при реакціях з атомарним киснем і оксидом нітрогену, крім того, він гине, фотодисоціюючи. Оксид хлору досягає найбільшої концентрації на висоті 38 – 40 км, де його відносна концентрація складає  $10^{-9}$ . За результатами вимірювань мінливість вмісту  $\text{ClO}$  складає 30 – 60 %, причому збільшення концентрації спостерігається взимку. Крім того, виявилось, що вміст  $\text{ClO}$  в атмосфері має добовий хід з максимумом у денний час, а мінімум - у передранковий.

Хлористий водень  $\text{HCl}$  є основним хлорвмісним компонентом стратосфери, у шарі 10 – 25 км на його частку припадає  $\sim 90$  % загального вмісту хлору. Джерела його є у тропосфері та стратосфері. До природних джерел відносяться: аерозолі, утворені в результаті розбризкування морської води, які дають  $\text{HCl}$ , взаємодіючи з  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  і  $\text{NaCl}$ ; вулканічні виверження; взаємодія  $\text{OH}$  з  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , який утворюється морськими водоростями. При великому виверженні в атмосферу може надійти 40 - 180 тис.тонн  $\text{HCl}$ , при цьому хмара газів досягає висоти 50 км. Антропогенні джерела  $\text{HCl}$  – це в першу чергу процеси горіння: – 69 %  $\text{HCl}$  утворюється при спалюванні вугілля, 23 % – побутових відходів, 8 % - нафти. Деяка кількість  $\text{HCl}$  утворюється під час виробничих процесів.

Час життя  $\text{HCl}$  складає декілька діб. Глобальне антропогенне надходження  $\text{HCl}$  в атмосферу за даними 1975 року оцінювалося, як  $3,7 \cdot 10^6$  т/рік.  $\text{Cl}_2$  надходить в атмосферу в процесі виробництва хлору (60%) і в процесі інших хімічних і промислових виробництв (40 %). За

1 рік в атмосферу надходить  $3,2 \cdot 10^5$  т  $Cl_2$  в результаті виробничої діяльності людини. Деяка кількість хлору надходить в атмосферу під час польотів космічних кораблів багаторазового використання. При 50 польотах на рік це складає 5000 тонн хлору. Під час абляції метеорів близько тисячі тонн хлору може надійти до верхньої мезосфери. Додатковим значним джерелом хлору в атмосфері є хлорофторовуглеводні.

#### 2.2.4 Хлорофторовуглеводні (міжнародне позначення – CFCs)

Той факт, що хлорофторовуглеводні можуть викликати руйнування озону, вперше встановили вчені Каліфорнійського університету М. Моліна і Ф. Роуланд в 1974 році [18]. Ці вчені, а також П. Крутцен з Німеччини в 1996 р. були відзначені Нобелівською премією за встановлення причин зниження концентрації стратосферного озону [108].

Хлорофторовуглеводні (ХФВ) широко використовуються в побуті як пропеленти (розпилювачі) в аерозольних сумішах, як піноутворювачі у вогнегасниках, при хімічному чищенні одягу, у виробництві пінопластів і особливо в холодильній техніці. Найбільш прийнятними для цієї мети виявилися хлорофлуоропохідні метану, етану, циклобутану. Ці сполуки одержали технічну назву фреони (холодоагенти), деякі фірми випускають їх під своїми торговими назвами (фратеон, арітон, фріген тощо). Фреони у свій час замінили аміак і сірчаний газ – токсичні та вогнебезпечні речовини. Оскільки фреони негорючі, майже не мають запаху, малотоксичні, вони розглядалися як ідеальні речовини для застосування у побутових холодильниках та кондиціонерах, як розпилювачі й ін. Найбільше застосування одержали найменш токсичні сполуки. Серед них фреон-12 (Ф-12), дихлородифторометан ( $CF_2Cl_2$ ), фреон-13 (Ф-13), трифторохлорометан ( $CF_3Cl$ ), фреон-11 (Ф-11), трихлорофторометан ( $CFCl_3$ ), фреон-22 (Ф-22) хлородифторометан ( $CHF_2Cl$ ) і найменш токсичний – Ф-С318 октафтороциклобутан ( $CF_2$ )<sub>4</sub>. Встановлені гранично допустимі концентрації (ГДК) цих сполук в повітрі: для Ф-11 –  $200 \text{ мг/м}^3$ , Ф-12 –  $6000 \text{ мг/м}^3$ , Ф-22 –  $3000 \text{ мг/м}^3$ , для найбільш токсичного Ф-253 –  $1 \text{ мг/м}^3$ . На долю Ф-11, Ф-12, Ф-22 припадає 90% всього світового виробництва фреонів. В атмосферу фреони потрапляють у незмінному вигляді, причому, з аерозольних упаковок відразу ж з холодильників, кондиціонерів, при аваріях, зіпсуваннях по закінченню терміну служби. За деякими оцінками в 1975 році з вироблених  $3,43 \cdot 10^6$  тонн Ф-11 в атмосферу надійшло  $2,93 \cdot 10^6$  тонн, з  $5,98 \cdot 10^6$  тонн Ф-12 –  $4,41 \cdot 10^6$  тонн та з  $0,75 \cdot 10^6$  тонн Ф-22 – в атмосферу потрапило  $0,3 \cdot 10^6$  тонн.

Фреони не розпадаються у тропосфері, вони переносяться в стратосферу, де підпадають під дію ультрафіолетового випромінювання, і вище 15 – 18 км їх концентрація швидко зменшується (рис. 2.1). Фреони інертні в тропосфері, де середній час їх життя триває десятиріччя, а в стратосфері вони розпадаються.

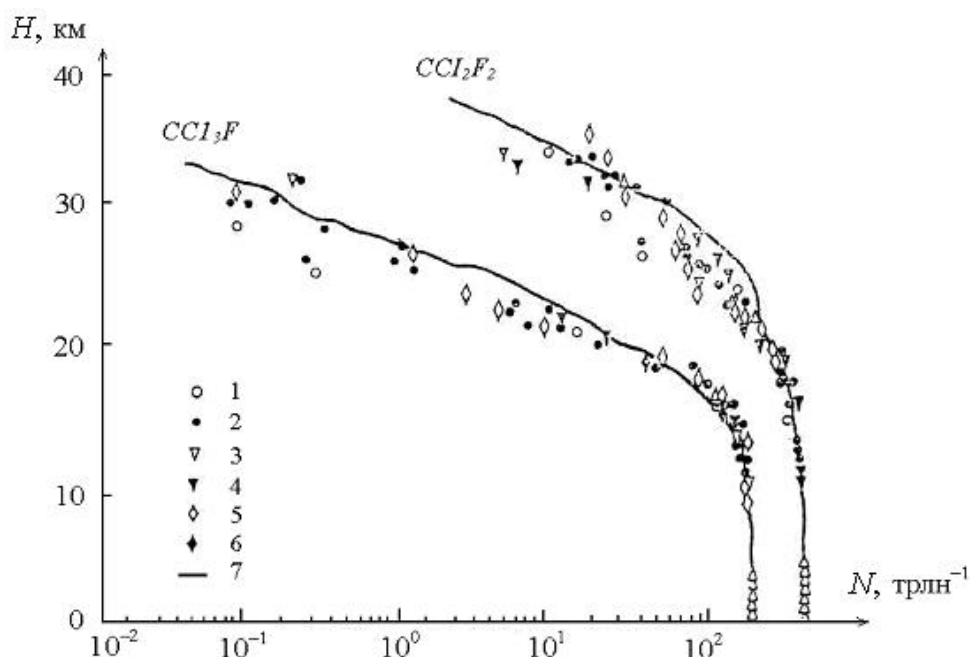
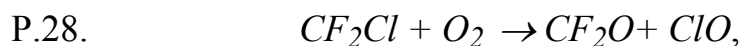
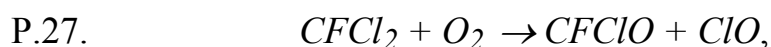


Рисунок 2.1 – Вертикальний розподіл  $CCl_3F$  (фреон-11) і  $CCl_2F_2$  (фреон-12) у середніх широтах північної півкулі за матеріалами спостережень різних авторів

Фотолітичний розпад ХФВ з виділенням активних атомів хлору проходить під дією УФ-радіації з довжиною хвилі 147 – 213 нм [4]:



Радикали, які при цьому утворилися, швидко реагують з молекулярним киснем:



а з оксиду хлору, як відомо, за реакцією (Р.19) відновлюється хлор. В результаті фотодисоціації однієї молекули фреону утворюються 2 активних атоми хлору, які руйнують стратосферний озон. Хлорний цикл руйнування стратосферного озону включає близько 80 реакцій.

Вимірювання концентрації фреонів в атмосфері показує тенденцію до зростання їх кількості в повітрі з року в рік.

За період з 1971 по 1975 роки щорічний приріст концентрації Ф-11 складав 13 – 15 %. В 1977 році в пресі була піднята кампанія щодо можливості руйнування озону під впливом фреонів, що призвело до різкого зниження випуску аерозольних упаковок. Так в США у 1977 році випуск аерозолів для особистого користування зменшився на 51,8 % порівняно з 1973 роком.

Регулярні вимірювання кількості фреонів в атмосфері почалися з 1973 року на фонових станціях м. Барроу (Аляска), м. Мататула (Самоа), Мауна Лоа (Гаваї) і Адригола (Ірландія) [3]. Ці вимірювання дають значну амплітуду мінливості вмісту фреонів, що призводить до невизначеності при обчисленні фонових концентрацій. Змінність концентрації фреонів обумовлена надходженням до місця вимірювання повітряних мас з індустриальних і густонаселених регіонів. У розрізі по меридіану чітко виділяється широтний хід концентрації фреонів – вона різко падає з півночі на південь. Так на 60<sup>0</sup> північної широти концентрація Ф-11 у 21 раз вища, ніж на 60<sup>0</sup> південної широти. В той же час у штаті Вашингтон ( $\varphi = 47^0$  півн.ш), концентрація цього фреону всього на 21 – 22 % більша, ніж в Антарктиці [99]. Крім хлорофторовуглеводних є й інші галогеновуглеводні сполуки, які негативно впливають на шар озону. Це речовини, які містять бром ( $CH_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ) і речовини, які містять йод –  $CH_3I$ . Ці сполуки мають природні та антропогенні джерела. Найбільш небезпечним з них для озонового шару є бромистий метил –  $CH_3Br$ . Ця сполука використовується як дезинфікуюча речовина при карантинній обробці деяких продуктів міжнародної торгівлі і як домішка до транспортного палива.

В цей час крім 30 – 50 тис.тонн  $CH_3Br$  із природних джерел в атмосферу за рік викидається 60 – 80 тис.тонн бромистого метилу антропогенного походження. Внаслідок фотохімічної дисоціації атоми бромову вивільняються, вони руйнують озон каталітично, відщеплюючи один атом кисню від молекул озону. В порівнянні з хлором бром має у 30 - 60 разів більшу руйнівну дію для озону [18].

Протягом довгого часу припускалося, що тільки живучі довго форми бромову, наприклад, метил бромід та інші галогени можуть досягти стратосфери, але відповідно до спостережень за бромом, його сполук в стратосфері більше ніж кількість тих галогенів, що мають довгий строк



життя. Це доводить, що й ті форми бромю, час життя яких коротший, також досягають стратосфери.

Непрямим підтвердженням існування природних джерел галогеноуглеводнів можуть бути результати досліджень повітря газових бульбашок у кризі Антарктики.

У пробах антарктичного льоду, вік якого 1100-2600 років, було знайдено  $CFCl_3$  у кількості 4 – 17 трлн<sup>-1</sup> (за об'ємом). В повітрі над вулканами о. Кунашір у 1985 році також були знайдені галогеноуглеводні, в тому числі Ф-11, Ф-12 в концентраціях більш високих – до 1000 трлн<sup>-1</sup>. За даними Першої антарктичної експедиції України у зразках льоду, вік якого близько 1000 років, знайдені: фреон-12 (5 трлн<sup>-1</sup>), хлорфторетилен (15 трлн<sup>-1</sup>), дихлористан (120 трлн<sup>-1</sup>) й інші хлорофторовмісні органічні сполуки [30]. Останні дані свідчать про можливість нетехногенного утворення галогеноуглеводнів, які є потенційними руйнівниками шару озону. Сьогодні вплив йоду і флуору на глобальний баланс озону невизначений, а частка хлорного циклу складає близько 4 %.

В табл.2.1 наведений внесок оксигенних, гідрогенних та хлорних сполук в руйнування озону на різних висотах в стратосфері.

Таблица 2.1 – Внесок різних сполук в руйнування озону (в %)

Висота	O	HO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	ClO <sub>x</sub>	Висота	O	HO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	ClO <sub>x</sub>
15	0.0	79.0	21.0	0.0	35	7.2	2.5	84.0	5.6
20	1.8	33.5	64.2	0.3	40	13.8	4.3	76.0	5.4
25	3.9	8.4	84.0	3.5	45	24.8	10.3	62.0	2.7
30	4.3	3.4	84.0	4.9	50	33.0	24.0	42.0	1.0

Нижче наводиться таблиця озоноруйнуючої здатності деяких речовин (табл. 2.2).

Озоноруйнуюча здатність – це відносна величина, яка носить оціночний характер. За одиницю прийнята руйнуюча здатність фреонів ХФВ-11 і ХФВ-12.

Озоноруйнуючу здатність було запропоновано для оцінки небезпеки регульованих речовин, тобто речовин антропогенного походження – регульованих Монреальським Протоколом, в якому перелічені ці озоноруйнуючі речовини (їх більше 90 найменувань) і список ще не закритий.

Таблиця 2.2 – Озоноруйнуюча здатність регульованих речовин

№	Речовина	Формула	Озоноруйнуюча здатність
Фреони (хладони)			
1	ХФВ-11	$CFCl_3$	1.0
2	ХФВ-12	$CF_2Cl_2$	1.0
3	ХФВ-113	$C_2F_3Cl_3$	0.8
4	ХФВ-114	$C_2F_4Cl_2$	1.0
5	ХФВ-115	$C_2F_5Cl$	0.6
Галогени (галони)			
6	галон	$CF_2BrCl$	3.0
7	галон	$CF_3Br$	10.0
8	галон	$C_2F_4Br_2$	6.0

Гідрохлорофторовуглеводні (ГХФВ – міжнародне позначення *HCFC*) також включені в перелік регульованих речовин, хоча вони мають озоноруйнуючу здатність на два – три порядки менше, ніж галони та фреони.

Однак на проблему руйнування озону в результаті реакцій з хлором є альтернативний погляд [16]. Автори роботи стверджують, що традиційно пояснення утворення антарктичних «дірок» та визначення озонового шару за рахунок ХФВ та продукту їхнього розкладу  $ClO$  набагато перебільшено. За даними балонного озонового зондування на японській станції Сьова за період з 28.08 по 27.09.1987 р. розрахункове зменшення концентрації озону на рівні  $P=50$  мПа становило  $4,8 \cdot 10^{12}$  молекул·см<sup>-3</sup>, а реальна середня швидкість зменшення за 30 діб дорівнює  $1,85 \cdot 10^6$  молекул·см<sup>-3</sup>. В період експерименту циркумполярний вихор був стійко зональним і зробив п'ять повних обертів. Порівняння розрахункових та спостережуваних швидкостей зменшення озону в цей період було завищеним у багато разів. Автори за результатами досліджень надали пояснення цьому факту, що і молекули озону і молекули  $HCl$  при зіткненні з частинками полярних стратосферних хмар (ПСХ) гинуть. Ймовірність ПСХ зростає, коли ця поверхня активована під дією сонячного випромінювання. Таким чином, домінуюча роль окису хлору у явищі весняних антарктичних озонових аномалій перебільшена. Руйнування озону в цілому зумовлено гетерофазними реакціями при зіткненні озону з частинками ПСХ.

### 2.2.5 Вплив аерозолів

Руйнування озону на аерозолях залежить від природи цих домішок. Аерозолі мають складну будову. Основними компонентами твердих аерозолів є вулканічний попел, кристалики льоду, морська сіль, сульфати амонію, оксиди металів. Коефіцієнт розкладу озону на аерозолях ( $\gamma$ ) показує частку молекул озону, що розпалися при зіткненні з поверхнею аерозолів. Як показали дослідження, коефіцієнт  $\gamma$  зростає із зменшенням концентрації озону в об'ємі. При великих концентраціях ці аерозолі, наприклад, вулканічний попел, малоактивні та в залежності від концентрації  $O_3$   $\gamma$  можуть змінюватися на декілька порядків. Аналогічна залежність зберігається і для таких аерозолів як лід, сульфат амонію, морська сіль. Для оксидів металів - нікелю, кобальту, заліза, золота – коефіцієнт розкладу не залежить від концентрації озону.

Для деяких аерозолів, таких як вулканічний попел, коефіцієнт розкладу озону зростає із зростанням температури, для сульфату амонію і для льоду температурної залежності немає. У табл.2.3 наведені значення коефіцієнта  $\gamma$  для різних домішок в атмосфері при заданій концентрації озону. Концентрації наближені до тих, що спостерігаються в атмосфері.

Таблиця 2.3 – Коефіцієнт розкладу озону ( $\gamma$ ) різними домішками в атмосфері при заданій концентрації  $O_3$

Речовина	Концентрація $O_3$ , молекул/см <sup>3</sup>	$\gamma$
$(NH_4)_2SO_4$	$(5,8-11) \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-7}$
Морська сіль	$(225-0,1) \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{-9} - 8,1 \cdot 10^{-7}$
Вулкан. попел	$(41,8-2,75) \cdot 10^{13}$	$3,1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$
Лід	$(8,6-1,1) \cdot 10^{12}$	$2,2 \cdot 10^{-7} - 9,8 \cdot 10^{-7}$
$NiO$	$(0,75-7,5) \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$Co_3O_4$	$(0,75-6,2) \cdot 10^{16}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
$Fl_2O_3$	$(5-7,5) \cdot 10^{16}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$
$CuO$	$(5-7,5) \cdot 10^{16}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$

Аерозолі з коефіцієнтами розкладу  $\gamma \geq 10^{-5}$  мають суттєвий вплив на руйнування озону. При цьому аерозольний цикл розкладу озону сумірний за швидкістю з оксигенним циклом.

Є й інші погляди на причини руйнування озонового шару Землі [70]. Автори цього дослідження підрахували, що за останні 20 років кількість

озону над Україною зменшилася на 5,6 %, але основною причиною цього є, на їх думку, підвищення температури, а не ті фреони, що позначені у списку регульованих речовин у Монреальському Протоколі. Більш небезпечними вони вважають випробування ядерної зброї, стратегічну авіацію, ракетно-космічну техніку і, як наслідок, «нагрівання повітря при польотах літака або ракети, коли відбувається термічна іонізація молекул кисню й азоту» внаслідок чого створюється оксид азоту  $NO$ , а «швидкість його окиснення збільшується не з підвищенням температури, а з її зниженням. Це і робить оксид азоту  $NO$  сильним фактором руйнування ОЗЗ (озонового шару Землі)».

### 3 РОЗПОДІЛ ОЗОНУ У ПРОСТОРИ ТА ЧАСІ

Найбільш точно в атмосфері Землі визначається загальний вміст озону (ЗВО). Його вимірювання регулярно проводяться з 1957-1958 рр. на досить великій мережі станцій, а також за допомогою супутників. ЗВО ( $X$ ), як вже згадувалося вище, це товщина шару озону, призведеного до нормальних тиску і температури. За рішенням Кіотського Протоколу по Віденській Конвенції в поняття загальний вміст озону входить озон, який розташований вище граничного шару атмосфери. Кількість його нижче цієї межі дуже мінлива у просторі та часі [105]. Величина  $X$  є сумарною або інтегральною кількісною характеристикою шару озону, іноді замість неї використовують зведену товщину шару озону ( $\Omega$ ). Вона дуже залежить від географічних координат місця спостереження, сезону, часу доби і багатьох процесів, які відбуваються в атмосфері.

#### 3.1 Широтний розподіл озону

Результати спостережень показують, що  $X$  дуже залежить від широти місця. Воно велике в полярних широтах обох півкуль і поступово, але нерівномірно, спадає до низьких широт [77]. У березні – червні максимум  $X$  спостерігається в полярних широтах Північної півкулі. У період з серпня по лютий максимальні значення ЗВО відмічені в широтному поясі  $50^{\circ}$  -  $60^{\circ}$  півн.ш., де середньорічні величини  $X$  досягають 356 Д.О. На південь  $X$  поступово убуває, а на межі тропічної широтної зони, яка коливається між  $28^{\circ}$  і  $25^{\circ}$  півн.ш., виникає розрив значень, на південь від цієї межі  $X$  різко зменшується, але стає більш стійким у часі.

Розподіл  $X$  в тропічній зоні ( $30^{\circ}$  півн.ш –  $30^{\circ}$  півд.ш) досить рівномірний і складає близько 266 Д.О., змінюючись протягом року на 2 - 7 % (табл. 3.1).

В Південній півкулі з широти  $25 - 30^{\circ}$  ЗВО зростає до широти  $\sim 60^{\circ}$  півд.ш. і досягає максимуму у смузі  $50 - 60^{\circ}$ , де його середньорічне значення складає 340 Д.О.

В межах широтних поясів  $X$  також нерівномірний, він суттєво залежить від місцевих умов. Навесні зони підвищеного вмісту озону простежуються над Північною Азією і над Канадою. До літа область Сибірського максимуму  $O_3$  зміщується на Тихий океан, а канадський гребінь слабшає.

Область низьких значень озону (западина) навесні спостерігається над Північною Африкою та Індією, тут значення ЗВО дуже малі – 208 Д.О. Влітку глибокий мінімум спостерігається над Середньою Азією.

Таблиця 3.1 – Частка (%) атмосферного озону, який знаходиться в різних широтних поясах півкуль

Широтний пояс, °	Півкуля		Широтний пояс, °	Півкуля	
	Північна	Південна		Північна	Південна
0 -10	14,5	15,1	50-60	11,8	11,8
10-20	14,7	14,4	60-70	8,7	7,7
20-30	14,1	15,2	70-80	5,6	4,7
30-40	15,0	15,4	80-90	1,8	1,5
40-50	13,9	14,3			

Розрізняються значення  $X$  в середині широтних поясів над сушею і океаном, особливо влітку, коли над континентом зменшення вмісту озону досягає 20 і більше Д.О, порівняно з океанічними станціями (рис. 3.1).

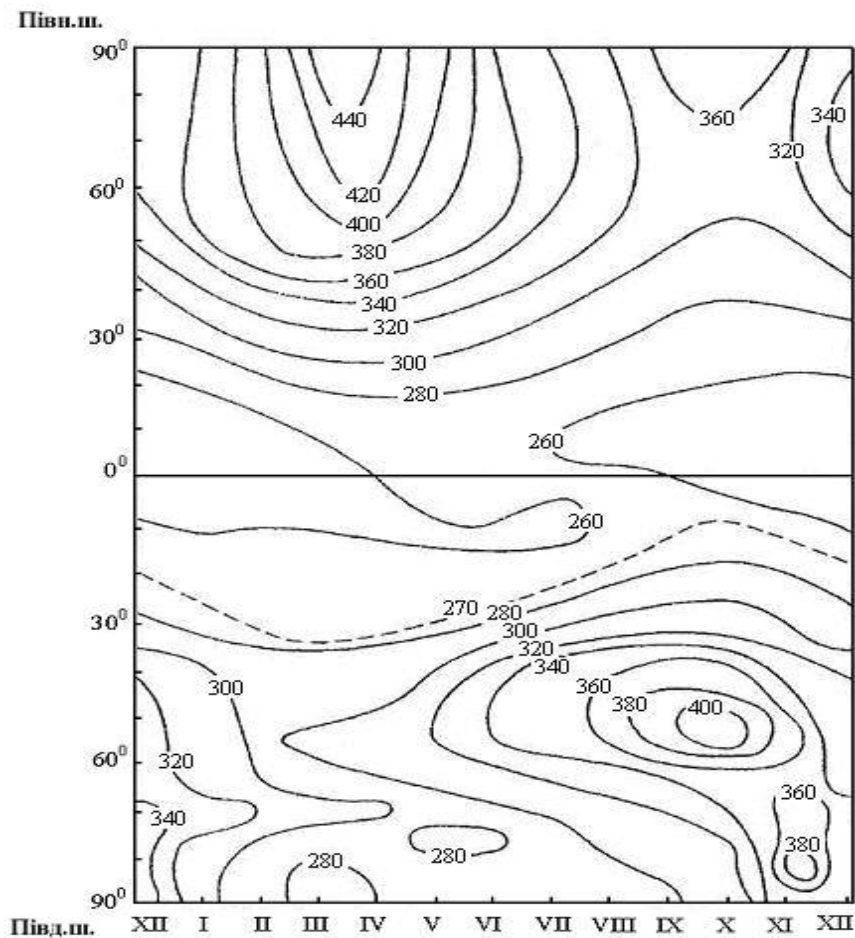


Рисунок 3.1 – Зміни ЗВО (в Д.О.) протягом року у різних широтах обох півкуль

Інформація про середній вміст озону в широтних поясах Землі дозволяє обчислити  $X$  як по окремих зонах, так і по півкулях. Так, у середньому за рік у Північній півкулі  $X = 301$  Д.О., у Південній – 292 Д.О., а по всій Земній кулі – 296,9 Д.О. На тропічну зону через її більшу площу припадає близько 45% всього озону, не дивлячись на менший вміст озону в одиничному за площею стовпі повітря. В цій області озон мало змінюється по сезонах, його шар порівняно високо розміщений в атмосфері. Тут знаходиться основний і постійний резервуар озону для всієї атмосфери.

За розрахунками Г.У. Дютша з врахуванням швидкості протікання оксигенного, гідрогенного і нітрогенного циклів утворення і руйнування озону у середній стратосфері тропічних широт постійно утворюється надлишок озону. Але кількість озону, яка тут спостерігається в дійсності, значно менша від розрахункової. Озон покидає цю область і поширюється у високі широти внаслідок меридіонального переносу.

Низхідні рухи переносять озон у нижню стратосферу, а потім у тропосферу (табл. 3.2). Область джерела озону, з якої він постійно розтікається, займає по широті близько  $45^{\circ}$ , що складає приблизно 38% поверхні Землі.

Таблиця 3.2 – Середня величина відтоку озону з тропічної області у високі широти ( $\Delta X$  в Д.О.)

Місяці	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Рік
$\Delta X$	14,8	14,5	13,6	8,7	11,6	16,2	20,1	24,3	21,1	18,1	15,2	14,6	192,8

Середня меридіональна швидкість течії в стратосфері, яка забезпечує поданий у табл. 3.2 глобальний перенос, складає близько 0,4 м/с, а низхідні рухи – 0,1 см/с.

Системою загальної циркуляції атмосфери озон переноситься у горизонтальному і вертикальному напрямках, при цьому міжширотний обмін лише в незначній мірі пояснюється існуванням меридіональної циркуляції. Основним механізмом обміну є макротурбулентне перенесення у вихорах синоптичного масштабу [77].

В тропосфері, як відомо, панує західне зональне перенесення. З висотою, оскільки горизонтальний градієнт температури в стратосфері змінює знак, швидкість зонального вітру слабшає, і влітку з рівня близько 20 км вітер змінюється на східний. В цей час над полюсом встановлюється антициклон і можливість міжширотного обміну, а тобто і перенесення озону у високі широти досить обмежене. Внаслідок цього на початку осені вміст озону у високих широтах зменшується і у вересні – жовтні в Північній півкулі (а у березні – квітні в Південній) в річному ході

спостерігається мінімум вмісту озону [5]. Взимку над полюсом в стратосфері встановлюється циклонічний вихор і швидкість західного вітру лише зменшується під тропопаузою, а потім знову зростає, досягаючи максимуму на висотах 50 – 60 км. Приплив повітря з низьких широт збільшується, а разом із ним і приплив озону, що призводить до збільшення  $X$  у високих широтах в березні – квітні у Північній півкулі, а в жовтні – в Південній. За даними наземних та супутникових спостережень максимальні значення ЗВО над Україною настають у першу половину квітня [51]. Час перебудови поля загальної циркуляції може бути зсунутий в той чи інший бік, а це спричиняє порушення річного ходу ЗВО в помірних і високих широтах.

Звичайно, крім цих макромасштабних процесів на розподіл озону в атмосфері впливають й інші процеси, більш дрібного масштабу.

Мінливість середньодобових значень  $X$  в залежності від широти може досягати 150 % від середнього значення.

Зміни середньомісячних величин ЗВО в зоні 50 – 80° Південної півкулі показані на рис.3.2.

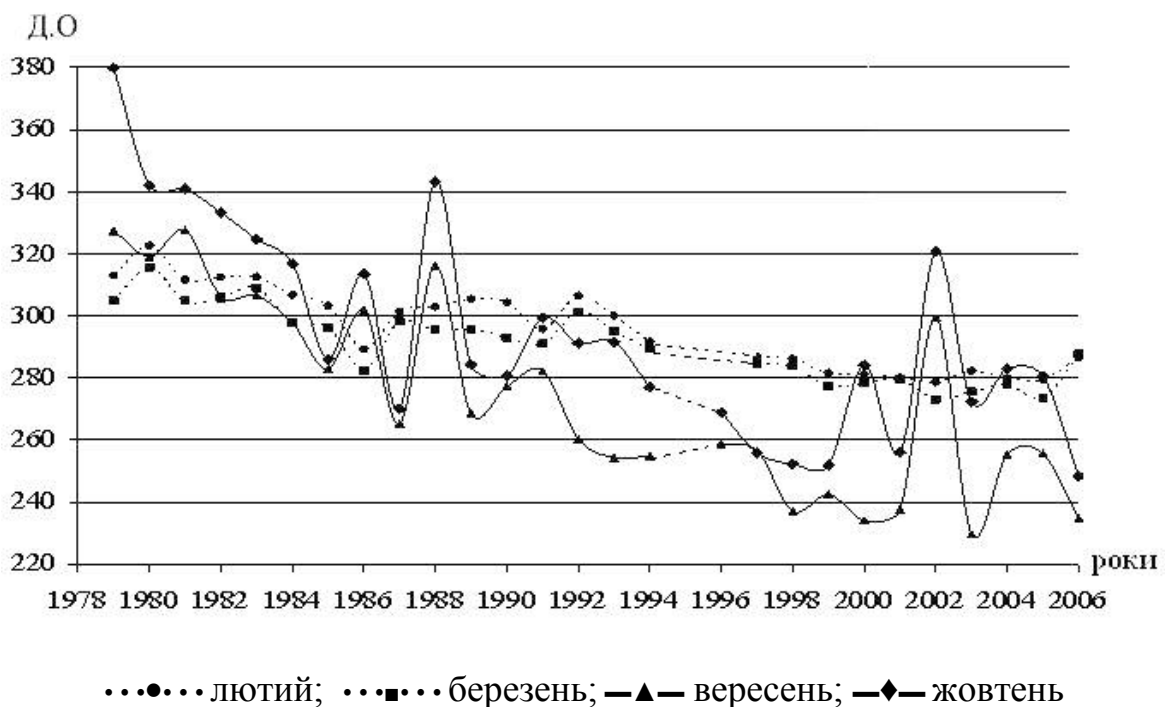


Рисунок 3.2 – Багаторічний хід середньомісячних значень ЗВО в поясі широт 50 – 80° півд.ш. навесні та восени

Стійке зменшення  $X$  протягом 28 років спостерігається і восени (лютий – березень), і навесні (вересень – жовтень).



Найбільші значення амплітуди річних коливань характерні для весняного періоду, проте негативний тренд кількості озону у високих широтах Південної півкулі відзначається протягом всіх років і місяців, що досліджувалися.

В табл.3.3. окремо для трьох широтних смуг розраховані зміни середньомісячних значень  $X$  у вересні та жовтні, коли в цій зоні повинна спостерігатися найбільша кількість озону за рік, але відзначається стійке падіння величини  $X$ .

Таблиця 3.3 – Аномалії середньомісячних величин загального вмісту озону  $X$  (Д.О) у вересні та жовтні у широтних смугах Південної півкулі

Південна широта	Вересень			Жовтень		
	1978 р.	2006 р.	$\Delta X$	1978 р.	2006 р.	$\Delta X$
50-60°	367	318	-49	405	326	-121
60-70°	333	223	-110	396	252	-144
70-80°	282	163	-121	339	166	-173

За п'ятирічний період на кількох станціях Північної півкулі ЗВО за добу змінювався 61 раз більше ніж на 120 Д.О, і 112 разів міждодова зміна становила від 80 до 120 Д.О. Найчастіше такі зміни  $X$  відбуваються у зоні широт 30° – 40° у весняні місяці.

У змінах ЗВО простежуються коливання і більш довгоперіодні, ніж річні, наприклад, квазідворічні цикли з періодом близько 26 – 30 місяців, які співпадають з квазідворічними змінами температури і напрямку вітру в атмосфері тропічних широт. Хвиля змін ЗВО, поширюючись від екватора до полюса, запізнюється на 1 місяць відносно зміни напрямку вітру у стратосфері.

### 3.2 Вертикальний розподіл озону (ВРО)

ВРО визначити значно складніше, ніж  $X$ , який визначається стаціонарними, розміщеними в різних точках земної поверхні станціями протягом десятків років та супутниками.

Розподіл густини озону по осі  $Z$  можна визначити за допомогою озонозондів, які піднімаються на балонах або за допомогою ракет. Ці прямі методи вимірювання густини або парціального тиску озону досить дорогі та обмежені в застосуванні. Крім того, озонозонди, як правило, не піднімаються вище 30 – 35 км. Непрямими називаються методи визначення ВРО за спостереженнями з поверхні Землі. Одним з найбільш поширених є метод вимірювання за ефектом зворотності. Ефект зворотності було відкрито у 1929 році Гетцем, а у 1934 році Гетц, Добсон і Мізам

запропонували використати це явище для вимірювання вертикального розподілу озону [63].

Профіль озону на підставі методу зворотності (Umkehr) можливо визначити наземними приладами. Результати вимірювання сонячного УФ-випромінювання у зеніті в термін сутінок за допомогою спектрофотометрів Добсона або Брюера дозволяють це зробити.

Явище ефекту зворотності полягає у наступному: крива залежності логарифму відношення потоків розсіяного від зеніту світла двох довжин

хвиль від висоти Сонця  $h_{\odot}$   $f(h_{\odot}) = \lg \frac{i_{\lambda_1}}{i_{\lambda_2}}$  (де  $\lambda_1$  – довжина хвилі, яка

значною мірою послаблюється озоном;  $\lambda_2$  – довжина хвилі, яку озон майже не поглинає) спочатку опускається із зменшенням висоти, а починаючи з  $h_{\odot_1} \approx 4^{\circ}$ , має зворотний хід, тобто піднімається вгору (Umkehr effekt) (рис. 3.3) і (рис.3.4).

В озонотрії використовують кілька спеціально обраних пар хвиль (табл.3.4). Частіше за все використовується пара „С”.

Таблиця 3.4 – Пари довжин хвиль (нм), що використовуються при озонотричних спостереженнях

Пари хвиль	Середня довжина короткої хвилі, $\lambda_1$	Середня довжина довгої хвилі, $\lambda_2$	Коефіцієнт поглинання озону ( $\text{cm}^{-1}$ ) на відповідних хвилях			Оптична товщина ідеальної атмосфери для відповідних $\lambda$		
			$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_1 - \beta_2$
А	305,5	325,4	1,882	0,120	1,762	0,491	0,375	0,116
В	308,8	329,1	1,287	0,064	1,223	0,470	0,357	0,113
С	311,4	332,4	0,912	0,047	0,865	0,453	0,343	0,110
Д	317,6	339,8	0,391	0,017	0,374	0,416	0,312	0,104
С'	332,4	453,6	0,047	0,000	0,047	-	-	-

Ефект зворотності Гетц пояснює, виходячи з поняття про шари максимального розсіювання. Висота шару максимального розсіювання залежить від довжини хвилі світла  $\lambda$ , яка розсіюється, і від висоти Сонця  $h_{\odot}$ . Чим коротша довжина хвилі  $\lambda$  і чим менша висота Сонця, тим вище знаходиться шар, який надсилає від зеніту найбільшу кількість розсіяної радіації з відповідною довжиною хвилі  $\lambda$ .

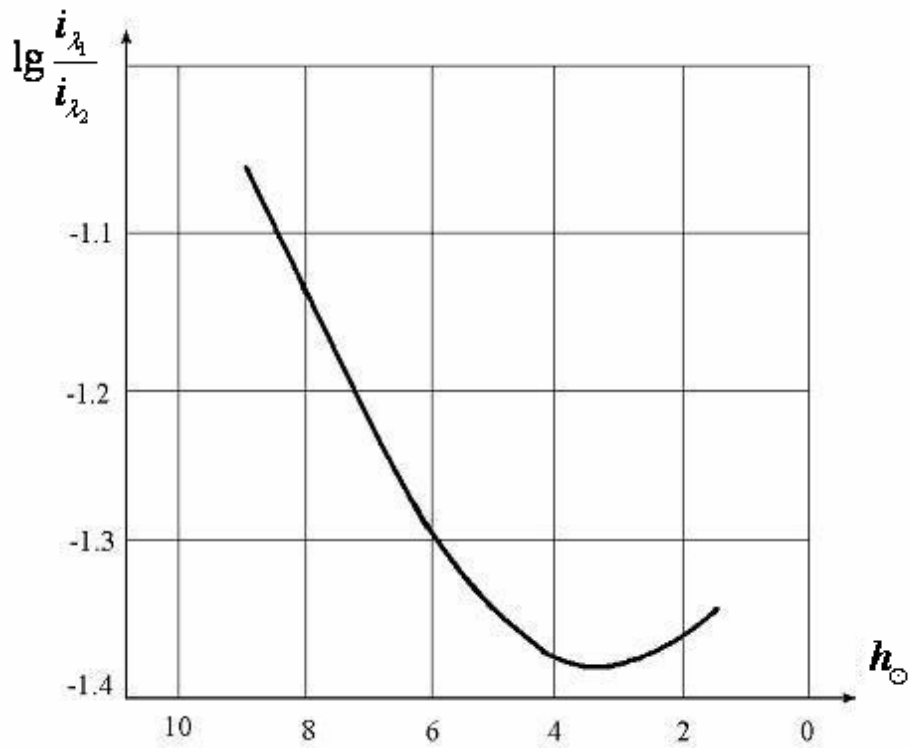
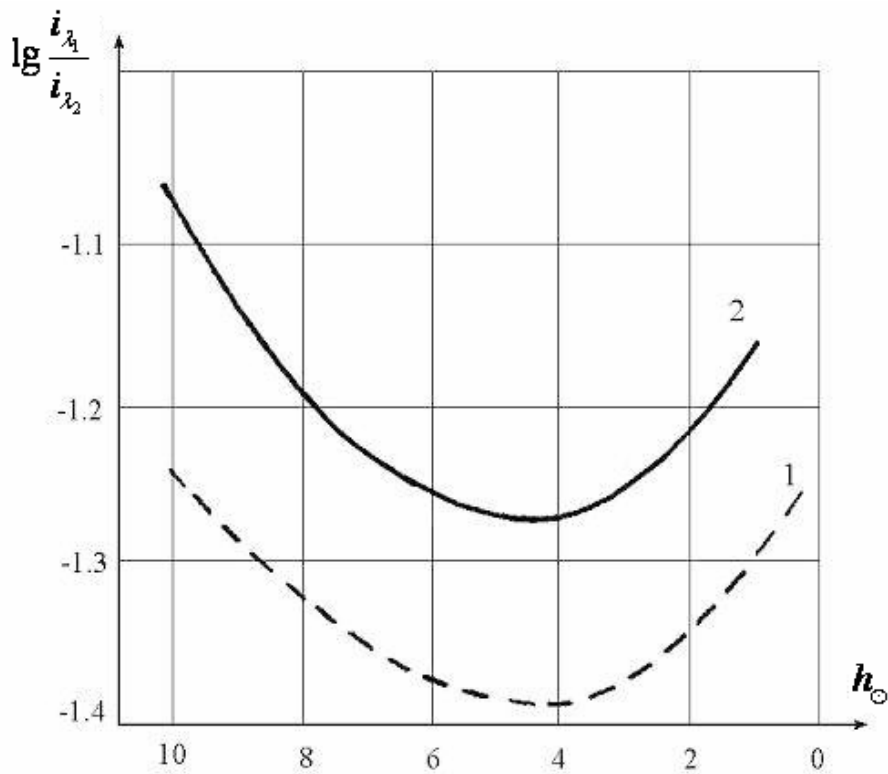


Рисунок 3.3 – Загальний вигляд кривої зворотності



1 – експериментальна крива (ст. Ароза X=340 Д.О.),  
 2 – розрахункова крива для чистої атмосфери (ст. Ароза X=322 Д.О.)

Рисунок 3.4 – Фрагменти кривої зворотності

Основною причиною зворотності кривої є те, що шар озону досить різко зменшується вище рівня 30 км і на висоті більше ніж 50 км практично відсутній.

Тому за умови малих висот Сонця шар максимального розсіювання для короткої хвилі  $\lambda_1$  підіймається вище шару з великою концентрацією озону, а для довгої хвилі шар максимального розсіювання залишається всередині основної частини озонового шару.

Якщо  $90^\circ > h_\odot > 4^\circ$ , інтенсивність розсіяного у zenіті світла з довжиною хвилі  $\lambda_1 = 311$  нм швидко зменшується із зменшенням висоти Сонця внаслідок поглинання його озonom, оскільки шар максимального розсіювання хвиль  $\lambda_1$  лежить у діапазоні висот 10 – 30 км, де, як відомо, концентрація озону найбільша.

Для  $h_\odot \leq 4^\circ$  основна частина потоку з  $\lambda_1 = 311$  нм розсіюється у шарі між 40 – 60 км. На цих висотах концентрація озону і густина повітря досить малі, тому потік розсіяного світла, що йде від zenіту, майже постійний і дуже мало залежить від висоти Сонця.

Потік з більшою довжиною хвилі  $\lambda_2 = 332$  нм розсіюється у більш густинних шарах, що знаходяться нижче від рівня 30 км, тому його інтенсивність безперервно зменшується із зменшенням висоти Сонця, причому тим швидше, чим менша  $h_\odot$ . Логарифм відношення  $\lg(i_{\lambda_1}/i_{\lambda_2})$  з цієї причини спочатку зменшується при зменшенні висоти Сонця, оскільки  $i_{\lambda_1}$  падає швидше, ніж  $i_{\lambda_2}$ , а потім починає зростати, тому що для  $h_\odot \leq 4^\circ$

знаменник дроби  $\frac{i_{\lambda_1}}{i_{\lambda_2}}$  зменшується швидше ніж чисельник. Таким чином,

хід кривої зворотності безпосередньо пов'язаний із вертикальним розподілом озону і може бути використаний для його обчислення.

У рівнянні розрахунку вертикального розподілу озону по кривій зворотності не враховані:

- 1) вторинне і багаторазове розсіювання;
- 2) присутність аерозолів;
- 3) альbedo земної поверхні (воно прийнято за 0);
- 4) рефракція світла.

Останній фактор дійсно не відіграє суттєвої ролі, оскільки для розрахунків використовуються промені, які проходять крізь атмосферу під кутом та на висотах більших, ніж 10 – 15 км. Функція кривої зворотності залежить від використаних пар довжин хвиль, випромінювання, висоти Сонця і розподілу густини озону по висоті.

За знайденою кривою обчислюють вертикальний розподіл озону за допомогою відомих довжин хвиль і висот Сонця.

Вторинне розсіювання озону (ВРО) і присутність аерозолів враховують введенням поправок. Крім того, вводяться поправки на температурну залежність коефіцієнта поглинання озону.

Результати вимірювань ВРО різними методами дають інформацію про різні характеристики розподілу озону, наприклад, про висоту максимальної його концентрації або про середню висоту вмісту озону. Метод ефекту зворотності дає кліматологічно достовірну інформацію щодо стратифікації озонового шару, але він не може визначити більш тонку структуру шару та його часові пульсації. Цей метод особливо корисний при дослідженні тих особливостей ВРО, які неможливо одержати без тривалих безперервних рядів спостережень. Завдяки цьому методу ми зараз знаємо профілі розподілу парціального тиску озону.

В останні роки значного поширення набули методи дослідження вмісту і вертикального розподілу озону за допомогою спектрометрів міліметрового діапазону радіохвиль [73]. Дистанційне зондування озоносфери у міліметровому діапазоні радіохвиль дозволяє цілодобово слідкувати за розподілом озону в стратосфері і мезосфері на висотах, що перевищують 27 км, і до верхньої межі озоносфери, в той же час озонозонди, як відомо, підіймаються на висоту не більше ніж 30 – 35 км.

Ультрафіолетове випромінювання Сонця, яке поглинається озоном, призводить до нагрівання шарів у стратосфері та мезосфері, а це викликає відповідну зміну інфрачервоного випромінювання молекул озону. Спостереження з поверхні землі за змінами спектрів теплового випромінювання озону в міліметровому діапазоні радіохвиль на відповідних рівнях дозволяє оперативно реєструвати вертикальний профіль вмісту озону одночасно у стратосфері і мезосфері по його тепловому радіовипромінюванню у будь-який час за всякої погоди, в тому числі за метеорологічних умов, несприятливих для спостережень оптичними методами. Основні зміни вмісту озону проходять у шарі 12 - 24 км,  $\frac{3}{4}$  від загальної зміни озону припадає на цей шар. Початком шару служить рівень озонопаузи  $H_o$  – висоти, з якої різко починає зростати парціальний тиск озону  $P_3$ . Це зростання припиняється на висоті  $H_m$  – висоті максимального значення  $P_3$ ; вище цього рівня кількість озону поступово спадає і приблизно з 35 км його падіння досить точно записується експоненціальним законом.

У верхній атмосфері (це стратосфера вище 35 км та мезосфера) концентрація озону визначається, в основному, хімічними процесами [95]. Тут високі швидкості реакцій за участю озону і швидко встановлюється фотохімічна рівновага між ним і атомарним та молекулярним киснем. На вміст озону тут посередньо впливають динамічні процеси, оскільки

саме вертикальний перенос (конвекція або турбулентний обмін) контролює концентрацію домішок, які довго живуть і забруднюють атмосферу. Взаємодіючи з ними, озон руйнується.

Озон особливо активно руйнується на висотах 30 – 50 км [74]. Вплив динамічних причин на розподіл непарного кисню ( $O_3$ ,  $O$ ) посилюється при стратосферних потепліннях, збільшенні амплітуд планетарних хвиль та інших динамічних збуреннях у стратосфері. Рівень, на якому зменшується вплив динамічних процесів, означає перехід до області, де постійна часу фотохімічних процесів менша за характерний час процесів переносу. Вище цього рівня перенос повітряних мас практично не впливає на вертикальний розподіл озону. У більш низьких шарах стратосфери час життя непарного кисню великий порівняно з постійною часу динамічних збурень, тому тут більш важливу роль у розподілі озону відіграє горизонтальний перенос повітряних мас.

Під дією усіх цих процесів формуються різні вертикальні профілі озону (рис 3.5).

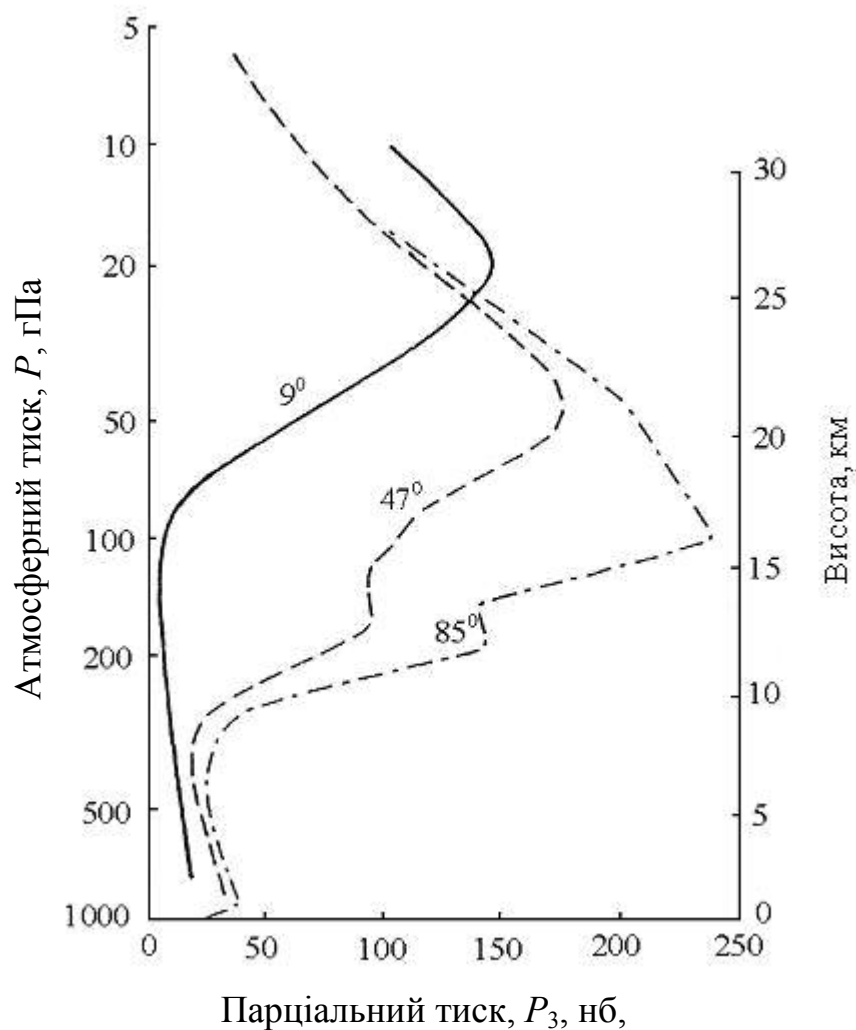


Рисунок 3.5 – Середній вертикальний розподіл парціального тиску озону в низьких ( $9^\circ$ ), середніх ( $47^\circ$ ) і високих ( $85^\circ$ ) широтах

В широтному розподілі виділяють три основних типи вертикального розподілу озону.

Тропічний тип (тип А). Озонопауза розміщена дещо вище тропопаузи на висоті 17 – 19 км. Висота максимальної концентрації  $H_m \approx 26$  км, парціальний тиск  $P_3 = 13$  мПа, вертикальний розподіл озону тут стійкий у часі і майже не змінюється з дня на день. Приведена товщина  $\Omega \cong 2,60$  мм, тобто  $X=260$  Д.О.

Тип В – розподіл озону в помірних широтах. Озонопауза пролягає нижче тропопаузи ( $H_{on} \sim 10 - 11$  км), максимум на висоті 20 – 22 км, величина максимуму парціального тиску залежить від сезону. Розподіл озону по висоті в цих широтах більш мінливий, що пов'язано із змінною циркуляцією атмосфери, адвекцією повітря більш або менш багатого на озон. Середнє значення  $X \approx 340$  Д.О.

Тип С – полярний. Шар озону розміщений досить низько і дуже мінливий. Висота озонопаузи опускається до 6 – 7 км, а в Антарктиці іноді навіть до 5 км. Висота максимуму озону також коливається у широкому діапазоні 13 – 18 км, а іноді до 20 км, максимальні значення парціального тиску озону  $P_3$  можуть досягати 20 мПа і навіть більше (рис 3.4).

Іноді виділяють ще четвертий комбінований тип ВРО, який спостерігається у полярних широтах, коли у вертикальному профілі озону відзначаються 2 максимуми, перший на висоті близько 20 км, вторинний – на висоті 11 – 13 км, причому парціальний тиск у вторинному може бути більшим, ніж у першому [53].

Якби вдалося встановити однозначний зв'язок ЗВО з 11-річним циклом сонячної активності, це допомогло би перевірити сучасну теорію утворення і руйнування озону. При зниженні сонячної активності майже вдвоє зменшується потік жорсткого УФ-випромінювання з довжиною хвилі менше ніж 260 нм, яке призводить до фотодисоціації молекулярного  $O_2$ , тоді як більш довгохвильове випромінювання практично не змінюється. Тому в роки низької сонячної активності ЗВО повинен бути мінімальним, бо знижується швидкість утворення атомарного кисню за реакцією Р.1., а руйнування озону довгохвильовим випромінюванням зберігається (реакція Р.5.). Але на практиці така закономірність поки що не підтверджується. Ймовірно, що це пов'язано із зміною динаміки стратосфери в разі зміни сонячної активності. ЗВО при цьому великий і досягає 660 Д.О., вертикальний розподіл концентрації озону змінюється не тільки в географічному вимірі, він має також значні коливання.

На різних висотах вони спричиняються різними процесами. В стратосфері це в основному сезонні зміни фотохімічних процесів, послаблених у зимовий час і більш інтенсивних влітку. В нижній стратосфері ці зміни можуть досягти 50 – 60 %.

У тропосфері і тропопаузі роль фотохімічних процесів в утворенні озону значно більша, ніж вважалося раніше. Тут варіації концентрації озону обумовлені не тільки локальними, але й планетарними, синоптичними і мезомасштабними геофізичними процесами.

Струминні течії (СТ) збурюють і вертикальний розподіл концентрації озону, і його загальний вміст. Через збільшення за рахунок температурних контрастів швидкості вітру з висотою, під тропопаузою у нижній стратосфері і в зоні найбільших градієнтів температури в середній тропосфері виникають вузькі зони великих швидкостей вітру, які досягають 80 м/с і більше. Ці зони характеризуються великими вертикальними і горизонтальними градієнтами швидкості вітру і називаються струминними течіями (зона із швидкостями вітру вздовж осі більшими ніж 30 м/с вже вважається струминною течією). Розміри СТ – одиниці по вертикалі, сотні за шириною і тисячі км за довжиною.

В лівій частині за напрямом руху струменю спостерігається максимальний вміст озону, у правій частині – знижений. Різниця значень складає від 20 % до 100 % від середнього для даного періоду.

Струминна течія, як правило, супроводжується розривом тропопаузи, крізь який в тропосферу із стратосфери переноситься повітря з великою кількістю озону. Збурююча дія струменю поширюється на відстань по горизонталі до 1000 км від її осі. Найбільш помітне збільшення концентрації озону у лівій частині СТ на висотах 8 – 20 км.

Винесення повітря, багатого на озон, у тропосферу можливе і у фронтальних розділах. Такі випадки траплялись неодноразово, наприклад, у Каліфорнії концентрація озону після проходження холодного фронту зросла біля Землі у 10 разів. Збільшення приведеної маси озону ( $\Omega$ ) у струминних течіях і у високих фронтальних розділах пояснюється сильно розвинутим тут турбулентним обміном, із збільшенням якого зростає потік озону із стратосфери у тропосферу. Поряд із турбулентним обміном вертикальні рухи визначають перерозподіл кількості  $O_3$  з висотою і часові його зміни.

Над Україною також була зроблена спроба визначити зв'язок загального змісту озону ( $X$ ) з характером тропосферної циркуляції [57]. Мета роботи – досліджувати можливість прогнозування загального змісту  $O_3$  залежно від розташування баричних утворень. Підсумки даного дослідження дозволили авторам зробити наступні висновки: дефіцит  $X$  над територією спостерігається, якщо над нею розташована східна периферія високого антициклону; надлишку відповідає південна периферія обширної області низького тиску. Аномальним ЗВО вважалося, якщо його кількість перевищувала значення  $2\sigma$ .

Аналіз середніх добових значень загального вмісту озону в Криму в день проходження холодного фронту та за ним, а також у день проходження теплого фронту і перед ним показав, що за вторгненням



холодного повітря  $X$  збільшується у всі сезони року в середньому на 43 Д.О. [22]. У зимово-весняний сезон, коли спостерігаються максимальні значення озону в його річному ході,  $X$  зростає на 55 Д.О. У літні та осінні місяці зростання озону за холодним фронтом у середньому складає 35 Д.О. Перед теплим фронтом ЗВО знижується на величину, близьку до 20 Д.О. (за даними А. Божкова – на 21 Д.О.).

#### 4 ГЛОБАЛЬНІ ЗМІНИ ВМІСТУ ОЗОНУ В АТМОСФЕРІ ЗЕМЛІ

До початку 70-х років ХХ століття ніхто не припускав, що озоновому шару загрожує небезпека руйнування. Створення глобальної мережі станцій спостереження за озоном у зв'язку з проведенням у 1957 році міжнародного геофізичного року мало спочатку виключно наукову мету. Аналіз накопичених за перші 10 – 15 років матеріалів спостережень показав, що кількість озону в стратосфері зменшується і виникло припущення, що причиною цього є виробнича діяльність людини.

В 1975 році ВМО скликала експертів для підготовки заяви під назвою „Зміна озонового шару в результаті діяльності людини і деякі можливі геофізичні наслідки” [18]. У заяві містилося перше попередження про зменшення кількості озону і пов'язаними у зв'язку з цим небезпечними наслідками. З того часу проблема моніторингу за станом озонового шару в центрі уваги ВМО і Глобальної служби атмосфери (ГСА). Зменшення кількості озону особливо помітне над холодним Антарктичним континентом. Так звані „озонові дірки” були вперше помічені тут. У вертикальному напрямі озон найбільше руйнується у нижній стратосфері.

За останні десятиріччя зменшення вмісту озону спостерігається у всій стратосфері і не тільки у Південній півкулі, але у північних широтах. Метеорологічні умови над Арктикою і Антарктикою неоднакові. Глибокий дефіцит озону в Антарктиці пов'язаний із блокуючим впливом циркумполярного вихору, який перешкоджає меридіональному переносу озону із низьких широт. В Арктиці навколополярний циклон менш стійкий, особливо у перехідні сезони, тому загальний вміст озону тут вищий. До того ж температура стратосфери над Арктичним басейном вища, ніж над Антарктичним континентом, а низькі температури (нижче  $-80^{\circ}\text{C}$ ) сприяють появі полярних стратосферних хмар, в яких накопичуються сполуки нітрогену, що впливають на руйнування озону у весняний період.

Є й інші причини, що призводять до руйнування озонового шару над Арктикою і Антарктикою. Втім, загальна кількість озону в обох півкулях зменшується. У табл. 4.1 наведено зменшення вмісту озону за тридцятирічний період (1964-1994 рр.) в обох півкулях [18].

Зважаючи на те, що над тропічним поясом загальний вміст озону досить стабільний, зменшення кількості озону над середніми і полярними широтами наближається до 10 %. На зимово-весняний період припадає 6 - 7 % за десятиріччя, на літньо-осінній – у 2 рази менше. З часом темпи руйнування озону зростають приблизно на 1,5 – 2 % у період 1981-1991 рр.

порівняно з попереднім десятиріччям (1970-1980 рр.) і, за нашими даними ця тенденція продовжується.

Таблиця 4.1 – Зменшення вмісту озону (у % за десятиріччя  $\pm 2\sigma$ ) із січня 1964 р. по березень 1994 р.

Регіон	Період			
	XII, I, II, III	V, VI, VII, VIII	IX, X, XI	Рік
1. Північна півкуля в цілому	4,0 $\pm$ 1,1	1,9 $\pm$ 1,1	1,6 $\pm$ 0,9	2,6 $\pm$ 0,9
2. Помірні широти (35 <sup>0</sup> -65 <sup>0</sup> півн.ш.)	5,8 $\pm$ 1,7	2,6 $\pm$ 1,5	2,5 $\pm$ 1,0	3,8 $\pm$ 1,2
3. Південна півкуля в цілому	2,7 $\pm$ 1,0	3,4 $\pm$ 0,8	6,6 $\pm$ 1,5	3,9 $\pm$ 0,8
4. Помірні широти (35 <sup>0</sup> -65 <sup>0</sup> півд.ш.)	3,6 $\pm$ 1,2	4,9 $\pm$ 1,3	7,3 $\pm$ 2,0	5,0 $\pm$ 1,0

Протягом останніх десяти років глобальний середній рівень озону знизився до 296 Д.О. з 306 Д.О. у 1964-1980 рр., тобто приблизно на 3%. Але, якщо не брати до уваги тропічний пояс, показник цього зниження зростає до 6 – 7 %. Від 75<sup>0</sup> півд.ш. до Південного полюсу зменшення загального вмісту озону у жовтні за період 1984-1993 рр. склало найбільшу величину – майже 35 % (порівняно з жовтнем 1964-1980 рр.), а в 2006 році середнє значення ЗСО в цьому поясі широт у вересні та жовтні досягли 240-250 Д.О.

#### 4.1 Озонові „дірки” над Антарктикою

Вперше про аномальний вміст озону в атмосфері над Антарктикою повідомив у 1984 році на симпозиумі Комісії по озону С.Чубачі – представник Японської метеорологічної служби. За даними вимірювань на станції Сьова (69<sup>0</sup> південної широти) протягом багатьох днів навесні 1982 року спостерігався дуже малий вміст озону – близько 200 Д.О. Тоді цей факт не привернув уваги вчених. Про нього згадали, коли у 1985 році було оприлюднено дані з англійської антарктичної станції Хейлі-Бей. Вони свідчили про суттєве зменшення  $X$  – справжньої „дірки” в озоновому шарі, яка утворюється кожену весну з початку 80-х років.

В наш час під озоною „діркою” розуміють стійке зменшення загального вмісту озону біля полюсної зони у вересні-жовтні, а також більш пізнє настання весняного максимуму [1].

Весняний максимум в Антарктиці відмічається звичайно у листопаді-грудні після руйнування зимового навколополюсного (циркумполярного) стратосферного вихору і збільшення меридіонального обміну повітрям між навколополюсною і субполярною зонами. З початку 80-х років руйнування вихору починалося пізніше, лише у грудні. До того ж зниження  $X$  реєструвалося у зоні максимуму загального вмісту озону в Південній півкулі ( $50^{\circ} - 60^{\circ}$  півд.ш.). Ці факти дали початок швидкому розвитку експериментальних і модельних досліджень цього незвичайного і незрозумілого на той час явища. Більшість вчених зробили висновок, що це перший сигнал про руйнування захисного озонового шару, причиною якого є вироблені людиною хлорофторовуглеводневі сполуки (ХФВ).

Причиною особливо помітного зменшення кількості озону над холодним континентом, крім навколополярного вихору, є і шар полярних стратосферних хмар двох типів:

- 1) хмар, що складаються із  $HNO_3 \cdot 3H_2O$  при температурі менше ніж  $-77^{\circ}C$ ;
- 2) вододільних з більш великими частинками при температурі менше ніж  $-85^{\circ}C$ .

Частота появи стратосферних хмар над Антарктикою у вересні-жовтні тісно пов'язана з температурою нижньої стратосфери – із зменшенням температури вона збільшується, особливо в непарні роки у відповідності з фазою квазідворічного циклу. Осідаючи із швидкістю близько 2 км за тиждень, елементи хмар переходять в тропосферу, витісняючи із шару 15 - 25 км багато сполук, які брали участь у фотохімії озону. Це, в першу чергу, такі сполуки як  $ClONO_2$ ,  $BrONO_2$  і  $HCl$ . З початком весни ці сполуки під дією сонячних променів перетворюються на активні види хлору і броду, що ефективно руйнують молекули озону. В листопаді-грудні потепління стратосфери призводить до руйнування полярного вихору, процеси хімічного руйнування озону внаслідок випаровування полярних хмар слабшають і озонові „дірки” заповнюються повітрям із середніх широт з нормальним вмістом озону.

У наступному непарному році (після 1985 р.) – 1987 р. концентрація озону над Антарктикою у жовтні знизилася до половини її нормального рівня (за 1957-1978 рр.), розмір озонової „дірки” досяг розміру Європи. Як показали дані озонозондів на станції Мак-Мурдо зменшення концентрації озону виникає в основному на висоті 12 – 24 км, тобто у шарі максимуму концентрації. В окремі дні озонозонди показували повну відсутність озону на деяких рівнях у шарі 15 – 20 км. Природно, що це зменшення концентрації озону супроводжувалося і зниженням температури повітря на цих висотах. На деяких станціях на рівнях 20 – 24 км середнє зменшення температури складало 18 – 20 К. В окремі дні навесні 1987 р. спостерігалася досить значна і швидка зміна  $X$ . Так за даними

спутникових спостережень 5.09.87 р. над Антарктичним півостровом на площі близько 3 млн.км<sup>2</sup>  $X$  зменшився на 25 Д.О. за 24 години і досяг значень, менших за 200 Д.О. Ця озонова „дірка” зберігалася до 16 вересня, а потім вона злилася з двома іншими областями низького вмісту озону біля Південного полюсу.

У 1988 р. навколополюсний мінімум ЗВО не знижувався нижче ніж 180 – 200 Д.О. і був зсунутий на західну Антарктику. Температури нижньої стратосфери над Південним полюсом у жовтні 1988 р. були вищі, ніж у жовтні 1987 р., на 5 – 10 К, значення ЗВО в центральній частині континенту на 40 – 50 Д.О. вищі, ніж у 1987 р., а на берегових станціях – на 100 – 120 Д.О. Але припущення щодо закінчення озонової „дірки” в Антарктиці не справдилися. Зменшення кількості озону в наступні роки продовжувалося і відбувалося швидкими темпами. Були зареєстровані екстремальні значення:

1. Рекордно низьке значення ЗВО – 92 Д.О. на станції Південний полюс у 1998 р.(дефіцит 70 %).

2. Найбільша озонова „дірка” площею  $27,3 \cdot 10^6$  км<sup>2</sup>, яка охоплювала навіть о. Вогняної Землі та південь Чилі.

3. Область часткового руйнування озону піднялася до 24 км.

4. Загальний дефіцит озону у весняний період перевищив 40 %.

У 90-х роках в період кінець вересня – жовтень озон над Антарктикою практично зникав на висотах між 13 і 20 км, як це видно з графіка вертикальних профілів озону на станції Сьова у 1992 р. (рис 4.1).

Спостережуване явище антарктичної озонової „дірки” є результатом багатьох атмосферних процесів – хімічних, динамічних, радіаційних. В особливих умовах зимової і весняної антарктичної стратосфери процеси різного походження, взаємодіючи один з одним, визначають просторові і часові варіації ЗВО. Але розрахунки переносу і концентрації озону на підставі розв’язків повної системи рівнянь гідродинаміки для приполярних районів не пояснюють різкого зменшення озону у весняний період в Антарктиці. Деякі факти дозволяють припустити, що важливим фактором, не врахованим у моделях, є стік озону у тропосферу [10].

Як відомо, тропопауза є перешкодою для проникнення озону в тропосферу. Але в зимово-весняний період в полярних районах спостерігається так зване зникнення тропопаузи, внаслідок чого озон під дією турбулентності або низхідних потоків проникає донизу. Помічено, що зменшення озону в нижній стратосфері Антарктики у весняний період супроводжується синхронним збільшенням озону в тропосфері. Подібні явища спостерігалися і в полярних широтах Північної півкулі. Збільшення озону в тропосфері у цих випадках відбувається стрибками – через 1 - 2 доби після зникнення тропопаузи концентрація озону зростає в 2 - 3 рази.

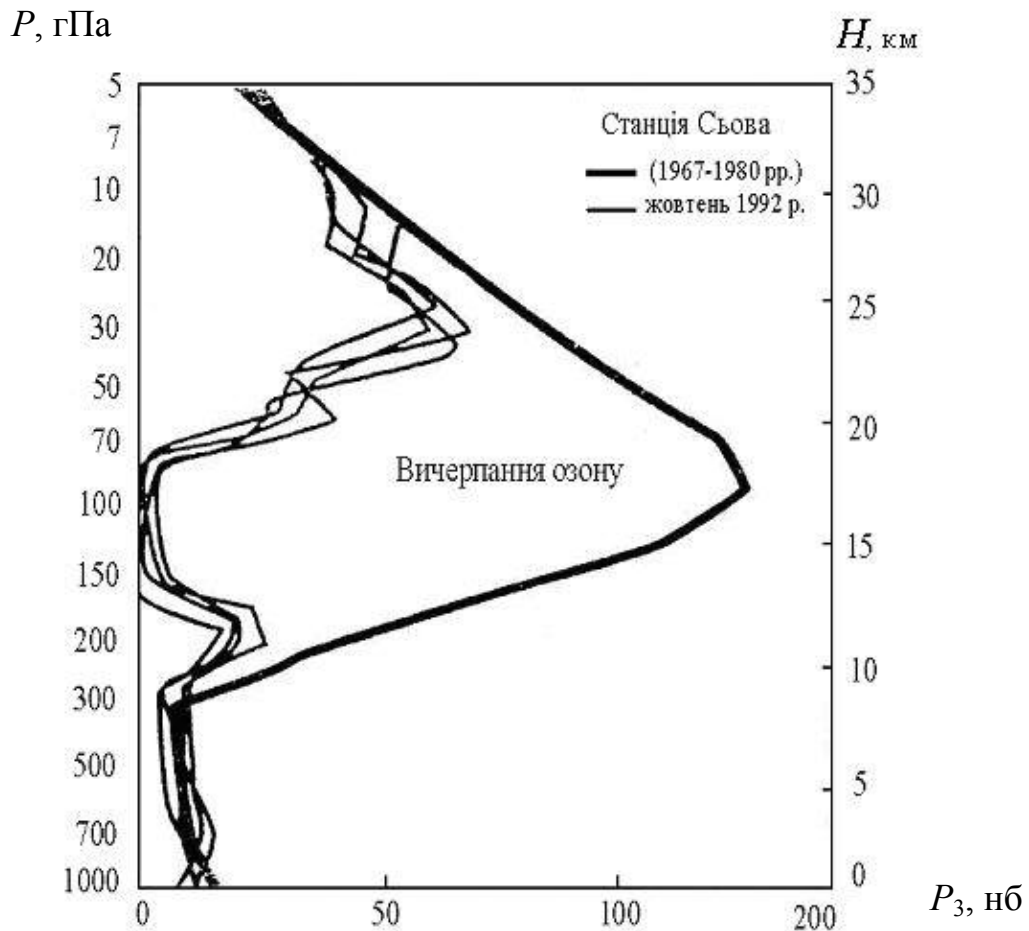


Рисунок 4.1 – Вертикальні профілі озону на станції Сьова (69° півд.ш.) у жовтні 1992 р. і середній профіль  $O_3$  за 1967-1980 рр.

Зменшенню озону в стратосфері Антарктики сприяє також охолодження нижньої стратосфери. З 1979 р. по 1987 р. на деяких станціях у шарі 20 – 24 км середня  $\Delta T$  у жовтні досягала -18 – -20 К. Таке похолодання частково можна пояснити зниженням радіаційного нагрівання через падіння вмісту озону. Зниження температури сприяє більшій стійкості стратосферного полярного циклону. Оскільки при цьому збільшуються горизонтальні градієнти температури, то прискорюється зональний потік повітря навколо полюса (термічний вітер), що перешкоджає міжширотному обміну повітрям і, в свою чергу, не дозволяє озону проникнути із більш низьких широт у центр вихору в антарктичній зоні. Крім того, стійкість вихору збільшує тривалість антарктичної зими.

Дані супутникових вимірювань показують, що частота появи полярних стратосферних хмар (ПСХ) у вересні – жовтні тісно від’ємне корелює з температурою стратосфери, тобто із збільшенням кількості цих хмар температура нижньої стратосфери спадає. В останні роки інтенсивність зимових планетарних збурювань із квазідворічною періодичністю у тропосфері і стратосфері Південної півкулі зростала.

Пов'язані з цим явищем планетарні хвилі, як відомо, сприяють розвитку полярних стратосферних хмар, а отже і зниженню температури в антарктичній стратосфері. Таким чином, динамічні процеси у разі посилення або ослаблення циркуляції хвильових рухів через температуру стратосфери впливають на хімічні процеси і на ЗВО в атмосфері.

Теоретичний опис впливу ХФВ на озоновий шар дуже проблематичний, оскільки необхідно розглядати одночасно декілька сотень рівнянь, що описують низку хімічних реакцій для яких часто коефіцієнти не досить добре відомі. До цього потрібно додати такі чинники як вплив УФ радіації Сонця, турбулентність, циркуляційні процеси, а також вплив стратосферних хмар, в яких протікають гетерогенні реакції за участю нітрогенних і хлорних сполук, і стає зрозумілим, що чисто теоретичні розрахунки не зможуть надійно прогнозувати поведінку озонового шару. Не випадково не виправдалися прогнози багатьох учених про значне зниження на початок 90-х років концентрації озону і про катастрофічні наслідки зростання антарктичної «озонової дірки».

З погляду деяких фахівців, дії, які застосовуються за рішенням міжнародних угод – Віденської Конвенції, Монреальського та Кіотського протоколів – необхідні, але недостатні.

Група вчених під керівництвом академіка РАН А.В. Гуревича пропонує провести експериментальне дослідження з використанням індивідуальної іонізованої області, утвореної за допомогою потужних пучків електромагнітних хвиль, які перетинаються на висоті 20 – 30 км від наземних джерел [107]. В області їх перетину виникає газовий розряд, тобто виникає індивідуальна іонізована область, котра, як і в озонаторах, буде ефективним джерелом озону. Цей надвисокочастотний розряд наносекундної тривалості в умовах стратосфери (низький тиск і температура) створює інтенсивну генерацію озону і при цьому не супроводжується зростанням концентрації оксидів нітрогену. Експериментально доведена також можливість ефективної генерації озону в допробійних електричних полях.

## **4.2 Зміни атмосферного озону у Північній півкулі**

Починаючи з 80-х років, зменшення озону стало помітним і в Північній півкулі [79]. Від'ємні відхилення від норми ЗВО [ $\Delta X$ ] помічалися в період максимальних значень у високих і середніх широтах Європи, Азії, Америки і на Тихому океані. Так в Америці у лютому 1983 р.  $\Delta X$  в середньому складав -36 Д.О., в Європі у березні 1983 р. аномалія досягла -50 Д.О. і зберігалася в окремих районах до травня. На Далекому Сході і в Індії  $\Delta X = -30$  Д.О., навіть на Гавайських островах із грудня по березень  $\Delta X$

дорівнювало близько -20 Д.О. В окремі періоди (впродовж кількох діб) зменшення озону перевищувало 100 Д.О.

У 1985 р. середньомісячне значення  $\Delta X$  в Європі у лютому-березні складало -29 Д.О., в Америці  $\Delta X = -41$  Д.О., на Гаваях -24. Загальна тенденція зменшення озону зберігалася і в 90-і роки. Найбільше падіння ЗВО спостерігалось взимку 1992-1993 рр. і в 1995 р. В середніх і високих широтах значення ЗВО було на 9 – 20 % нижче від середньорічної норми, в період з грудня по березень це відхилення перевищило 30 %.

Узагальнення даних щодо  $X$  за 1973-1995 рр. над Північною Європою показало, що в усі сезони спостерігаються статистично значущі від'ємні тренди цієї величини. Із збільшенням широти швидкість зменшення ЗВО зростає. Так над північним заходом Росії на станціях Мурманськ, Архангельськ, С-Петербург, Печора швидкість падіння озону у 2 рази перевищує аналогічний показник для широтного поясу  $50^0 - 65^0$  півн.ш. Над північчю Центральної Європи виявлено удвічі більше зниження  $X$  за останні 8 років (на 50 Д.О.) порівняно з попереднім восьмиріччям, ніж над півднем Європи.

Аналіз змін ЗВО за даними спостережень в Арозі, де є найтриваліший ряд безперервних спостережень (з 1926 р.), дав тренд для середніх річних за 10 років, з 1970 р. –  $2,3 \pm 0,6\%$ , із січня по березень більше – 4% за ті ж роки.

Тенденцію зниження вмісту озону в атмосфері Північної півкулі можна досить чітко простежити на прикладі даних вимірювань на ст. Хохенпейссенберг ( $48^0$  півн.ш.) (рис 4.2). На цій станції регулярні спостереження за вертикальним розподілом озону проводяться з кінця 60-х років. У шарі 19 – 21 км над станцією за останні 25 років парціальний тиск озону зменшився на 30 нб, що відповідає приблизно 20 % норми. Причини стійкого зниження вмісту озону у Північній півкулі в загальних рисах аналогічні причинам утворення озонових „дірок” в Антарктиці.

Основним динамічним фактором, як і в Південній півкулі, є стійкість циркумполярного вихору. Розраховані для широт  $50 - 70^0$  півн.ш. зміни індексу зональної циркуляції ( $\Delta I_3$ ) були додатними у періоди аномалій озону. Коефіцієнти кореляції між  $\Delta I_3$  і  $\Delta X$  склали -0,41 в Європі і -0,44 в Америці. Зростання індексу циркуляції затримував перенос озону із зони його утворення в тропіках у високі широти. Висхідні потоки у стратосферному баричному гребені при затоці тропічних повітряних мас є ще одним фактором, який знижує концентрацію озону у нижній стратосфері. За даними спостережень області низьких значень озону супроводжуються областями низьких температур в середній стратосфері. Ці низькі значення температур є наслідком адіабатичного охолодження висхідних потоків.



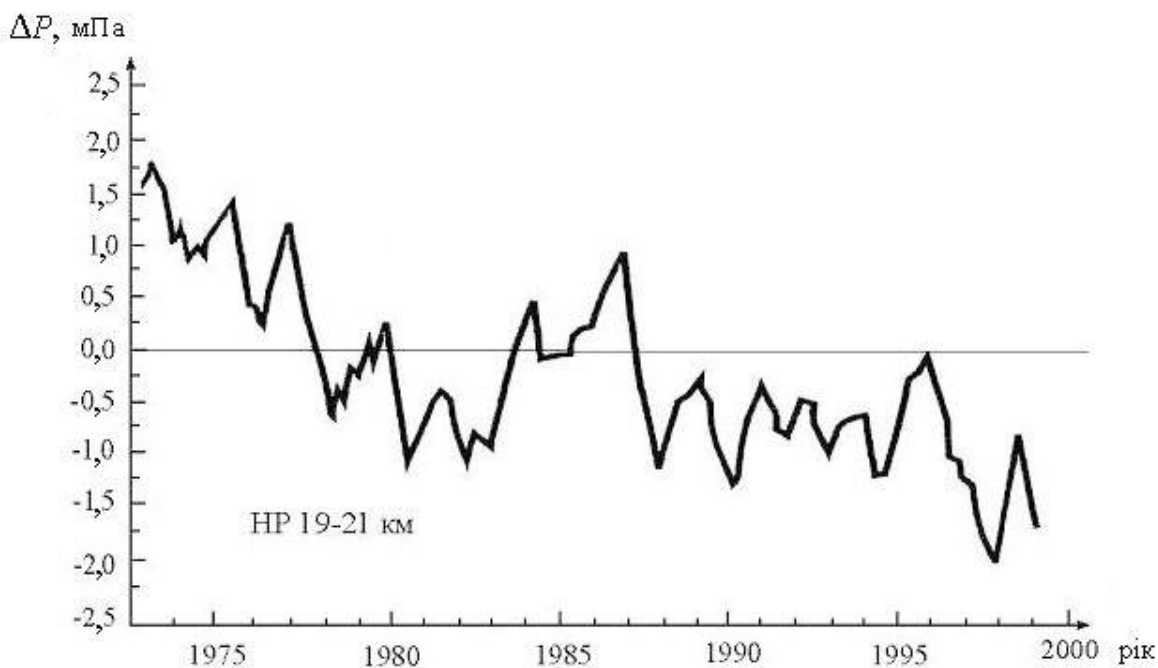


Рисунок 4.2 – Середньорічні відхилення значень парціального тиску озону в шарі 19-21 км над Хохенпейсенбергом

За розрахунками вертикальні рухи із швидкістю 2 см/с зумовлюють зменшення  $X$  приблизно на 5% за добу, за 2 доби це становить 30 Д.О. Стійкі зональні потоки призведуть до зменшення ЗВО у смузі широт  $50 - 70^{\circ}$  півн.ш. за той же період на 50 Д.О.

Руйнування озону над Арктикою протікає не так активно, як в південних полярних широтах в основному з трьох причин:

1. Арктичний циркумполярний вихор менш стійкий, ніж антарктичний, і зазвичай руйнується наприкінці зими раніше, ніж сонячні потоки зможуть викликати великомасштабні хімічні та фотохімічні процеси, які активізують хлор і розкладають озон.

2. Внаслідок орографічних особливостей південної полярної зони планетарні хвилі там слабкіші. Тому антарктична стратосфера приблизно на 10К холодніша за арктичну. В Арктиці великі варіації озону пов'язані з особливостями динаміки атмосфери Північної півкулі. Більша хвильова активність, яка призводить до переміщення повітря у низькі освітлені широти і назад, створює умови для більш раннього руйнування озону. Низькі значення озону можуть спостерігатися навіть у січні, хоча Сонце з'являється тільки у кінці лютого.

3. В арктичній, більш теплій стратосфері, рідше і менше утворюються планетарні стратосферні хмари.

Співвідношення між динамічними та хімічними змінами ЗВО важко оцінити, проте це було зроблено за допомогою теоретичної моделі, яка враховує ці та інші фактори.

Аналіз зниження озону в Арктиці у 1997 р. з використанням полів вітру і температури дозволив розрахувати хімічні втрати  $X$  у центрі полярного вихору, які у різний час складали від 60 до 120 Д.О. Сума обох ефектів давала зниження ЗВО на 130 – 190 Д.О. порівняно із значеннями 70-х років, коли рівень антропогенного хлору в стратосфері був низький.

Таким чином, загальні втрати озону не можна віднести лише за рахунок природних процесів. Факти свідчать про те, що важливою причиною є дія на озон галогеновуглеводнів антропогенного походження. Визначити, якою мірою процес руйнування озонового шару можна пояснити виробничою діяльністю людини, важко у зв'язку з великою природною мінливістю вмісту озону над Арктикою.

Аномалії озону під дією природних чинників носять тимчасовий характер і відновлення рівноваги – це питання часу. Антропогенна дія на атмосферу має лише один напрям – до порушення рівноваги. Без охоронних заходів цей процес необоротний, він призводить до потепління тропосфери через викиди парникових газів і до похолодання стратосфери як наслідок викидів озonoактивних речовин. Потужність антропогенних джерел хлору і броду в стратосфері перевищує потужність природних [9].

Динамічні впливи самі по собі не можуть викликати зміни глобального вмісту озону, вони лише перерозподіляють озон над Земною кулею. Залежність хімічних джерел і стоків озону від температури дає можливість динаміці впливати на глобальний озон через цю залежність. Наприклад, флуктуації температури, спричинені планетарними хвилями, дають значний внесок у руйнування озону на аерозолях і планетарних стратосферних хмарах з температурою близько 200 – 210К. У 90-х роках до вже названих причин додалися інші фактори, які знижують вміст озону в стратосфері Північної півкулі. Початок 90-х років характеризувався відносно холодною стратосферою, що стимулювало утворення полярних стратосферних хмар і хімічне руйнування озону на їх поверхні. Крім того, зменшення кількості озону могло бути пов'язане з наявністю аерозолів вулканічного походження після виверження вулкану Пінатубо у червні 1991 р.

Другим фактором, що призвів до зменшення вмісту озону в 1993 і 1995 рр., був квазидворічний цикл (чергування східного і західного напрямів вітру у стратосфері над тропічним поясом з періодичністю 24 - 30 місяців), який у ці роки знаходився у фазі західного напрямку. Під час західних потоків, як правило, над субполярними широтами спостерігається дефіцит озону в 6 – 8 %, а під час східних – аналогічний надлишок.

Пошаровий розподіл величин зменшення концентрації озону у середніх широтах півкулі наведено у табл.4.2. Ці тривалі тренди вмісту озону розраховані за період 1980-1996 рр.[61].

Як видно із табл.4.2, у вертикальному профілі трендів два максимуми. Перший на висоті 15 км, пов'язаний із руйнуванням озону хлорними складовими, які переносяться донизу з полярними стратосферними хмарами. Другий максимум на висоті 40 км також пов'язаний з хлорним циклом руйнування озону, але у гомогенних реакціях. Виміри, проведені із супутника НАСА для вивчення верхньої атмосфери, показали наявність високих концентрацій *ClO* у повітряних масах, які переміщувалися з Арктики на південь, у смузі широти 45<sup>0</sup> - 65<sup>0</sup> півн.ш.

До зміни вмісту озону не тільки в помірних, а і в більш низьких широтах можуть призвести планетарні хвилі. Їх поява збільшує хвильову активність в атмосфері і особливо в стратосфері у зимово-весняний період, коли ці хвилі проникають у стратосферу. Енергетичне джерело планетарних хвиль пов'язане із змінами температури поверхні океанів, які мають довгоперіодні коливання.

Таблиця 4.2 – Середні (в % за 10 років) тренди концентрації озону на різних висотах у середніх широтах Північної півкулі

Висота, км	Тренд	$\sigma$	Висота, км	Тренд	$\sigma$
2,5	-1,87	2,48	20	-5,12	0.92
5,0	-1,55	1,99	25	-3,12	0.45
7,5	-0,23	2,62	30	-2,01	0.91
10	-3,33	1,84	35	-4,99	0.86
12,5	-6,40	1,96	40	-7,42	0.98
15	-7,34	2,28	45	-6,08	1.63
17,5	-6,81	1,68	50	-4,50	3.28

Міжрічні та десятирічні варіації температури поверхні океанів можуть створювати і періодичні зміни динамічної активності в атмосфері. Наприклад, незвичайно сильну дію на озоновий шар Землі, особливо у тропічних широтах, спричинило явище Ель-Ніньо у 1997-1998 рр., одне із найінтенсивніших за всю історію спостережень. Терміном „Ель-Ніньо” спочатку називали теплу течію вздовж північного узбережжя Південної Америки, яка щорічно виникала у районі Перу наприкінці грудня – на

початку січня. Зараз цим терміном називають значні додатні відхилення від норми температури води в екваторіальній зоні східної частини Тихого океану. Такі аномалії, як правило, відмічаються при від’ємних значеннях індексу Південного колювання, що спостерігається квазірегулярно кожні 2 - 7 років (Південне колювання – це одна із колювальних систем атмосферної циркуляції, в якій проходять переміщення повітряних мас між індонезійським екваторіальним центром низького тиску і субтропічним південним тихоокеанським антициклоном) [31].

При додатковому індексі Південного колювання температура води у східній зоні Тихого океану нижча від норми і це явище називається „Ла-Нінья” або іноді „Ель-Вієго”. „Ель-Ніньо” є теплою, а „Ла-Нінья” – холодною фазами Південного колювання.

Обидва ці явища призводять до зменшення ЗВО над екваторіальними широтами. Основні райони від’ємних аномалій озону розміщуються над центральною і східною частинами Тихого океану і поблизу Гринвіцького меридіану. Площі цих аномалій колюються від кількох сотень до кількох тисяч км<sup>2</sup>, а тривалість – кілька днів. Мінімальні значення ЗВО у цих екваторіальних областях складають 200 – 225 Д.О.

За інформацією Європейської екологічної комісії над Європою товщина озонового шару істотно зменшилася з початку 80-х років і продовжує знижуватися кожні 10 роки на 4 – 5%.

Шар озону над Європою в середньому в березні 1997-2001 років був на 7 % менше, ніж в 1979-1981 роках (рис. 4.3).

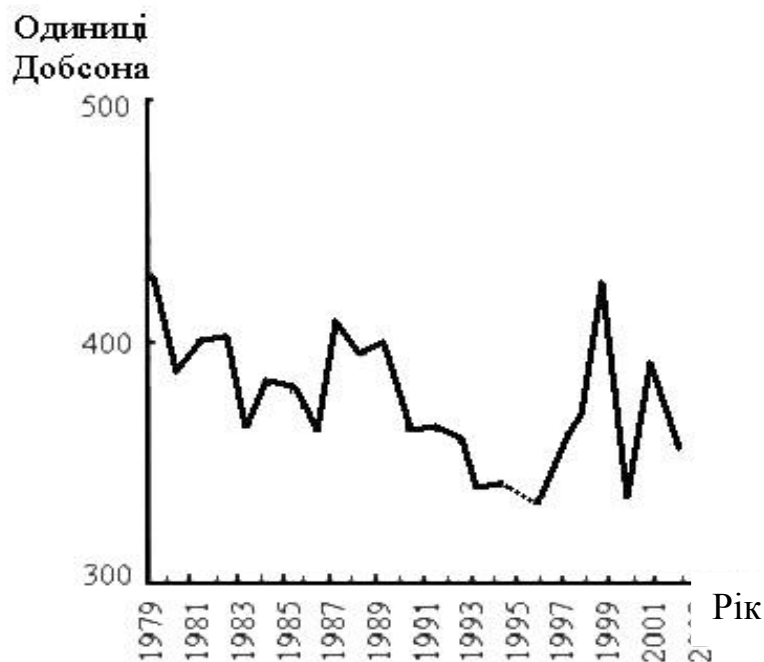


Рисунок 4.3 – Середній стовп озону над Європою в березні 1979-2002 рр. в полісі довгот 11,2°W до 21,2°E і між широтами от 35°N до 70°N

Це зниження за даними ВМО (2003 р.) більше середнього показника (приблизно 4%) в середніх північних широтах в зимово-весняний період, коли, як відомо, в річному ході повинен відзначатися максимум озону в цій смузі широт.

Проте поступове зниження озоноруйнуючих речовин, що потрапляють в стратосферу з тропосфери, показує, що міжнародна політика контролю викидів озоноруйнуючих речовин, про яку докладніше йдеться нижче, приносить результати.

Виробництво, збут і споживання озоноруйнуючих речовин в порівнянні з 1989 роком значно зменшилися. Проте тривалий життєвий цикл цих речовин в атмосфері означає, що озоновий шар, можливо, повністю не відновиться навіть після 2050 року (ВМО, 1999 р.). За деякими показниками загальна концентрація хлору в тропосфері знизилася, в порівнянні з 1994 р. завдяки значному зниженню концентрації метилхлороформу. Концентрація деяких ХФВ продовжує знижуватися, в той же час росте концентрація гідрохлорофторвуглеводнів (ГХФВ), що використовуються для заміни ХФВ. Зміни концентрації озоноруйнуючих речовин в стратосфері відображають зміни концентрації її в тропосфері із затримкою на три-п'ять років.

Загальна потенційна концентрація бромів в тропосфері всупереч прогнозам продовжує підвищуватися через збільшення концентрації галонів.

Підсумковий висновок такий: ще впродовж багатьох десятиліть кожен весну над північними полярними районами і восени над південними спостерігатиметься значне виснаження озонового шару.

Стійкі «озонові дірки» в арктичній частині Землі поки не спостерігаються. Проте в 1997 р. з кінця березня до середини травня зареєстровано аномально низький (на 30 % менше норми) вміст озону. «Озонова дірка» мала діаметр близько 3000 км [108]. В 1970-1980 рр. зниження ЗВО над Арктикою відбувалося епізодично. Як правило, в січні над Скандинавією і Північним Заходом Росії воно було на 20 – 25 % менше, ніж над східною частиною Північного Льодовитого океану і Північно-Східним Сибіром. З початку 90-х років зниження ЗВО над цією частиною Арктики почало носити стійкий характер в зимові місяці.

Час від часу з'являються повідомлення про чергові «озонові дірки», наприклад, над Швейцарією або над озером Іссик-Куль.

З причин, пов'язаних з динамікою, арктичне поле озону істотно відрізняється від антарктичного, і ознаки хімічного виснаження озону важко виявити.

Для визначення втрат озону, пов'язаних з антропогенною дією в мінливій атмосфері Арктики, було запропоновано Match-метод [56]. Цей метод розроблений для точного вимірювання швидкості хімічного виснаження озону, оскільки порівняння вимірної швидкості втрати озону

з результатами модельних розрахунків істотно різняться, і, як вважається багатьма дослідниками, необхідно, безумовно, більше враховувати як кінетичні параметри, що впливають на зміст озону, так і його втрати за допомогою точнішої хімічної моделі.

Для того, щоб поліпшити кількісне уявлення про процес втрати озону і створити міцнішу базу для модельних прогнозів майбутнього озонового шару, в Антарктиці в рамках Міжнародного полярного року (МПР 2007 – 2008) проведено додаткову Match-компанію [109].

Вміст озону над окремою полярною станцією постійно змінюється за рахунок процесів перенесення, особливо мінливих над арктичними районами. Такі динамічні флуктуації маскують антропогенні хімічні втрати та їх важко відокремити від інших хімічних причин руйнування озону. Match-метод заснований на Лагранжевих вимірюваннях. Основна ідея полягає в тому, щоб вимірювання проводилися в окремих повітряних масах в міру того, як вони переміщуються і наближаються до однієї з численних полярних станцій, що вимірюють озон.

Перевага цього методу полягає в тому, що адвективні причини, які переважають в Ейлерових рамках вимірювання озону, зникають в Лагранжевому формулюванні рівняння нерозривності.

Вплив дифузії в Лагранжевому варіанті можна обмежити ретельним відбором спостережуваних повітряних мас на основі властивостей потоку. У такому разі зміни концентрації озону в проміжку між двома вимірюваннями можуть бути наслідком хімічного виснаження. Провівши статистичний аналіз великого числа таких пар вимірювань, можна оцінити антропогенне хімічне виснаження озону.

Вимірювання за Match-методом провадяться за допомогою озонозондів, що запускаються з багатьох полярних і приполярних станцій. Для арктичної зими 1991-1992 рр. було запущено 1200 озонозондів. Починаючи із зими 1994-1995 рр., Match-події визначалися за рахунок виконання декількох сотень зондувань за зиму при координаті запусків в реальному часі.

Під час Match-експерименту запускають від 300 до 600 озонозондів з 30 станцій в Північній півкулі або з 9 станцій в Антарктиці. Всього Match-компанії провадилися 10 разів взимку в Арктиці, в Антарктиці в 2003 році і в МПР – 2007-2008 рр.

Автори методу визначили, що в останні 40 років в арктичній стратосфері спостерігається тенденція значного похолодання в зимові періоди. Теплі й холодні зими в арктичній стратосфері пов'язані з внутрішньою мінливістю кліматичної системи, а похолодання в стратосфері сприяє істотній втраті озону. Особливо це помітно з початку 90-х років.

Міжрічна зміна хімічних втрат озону в Арктиці в цей же період значно перевищує вплив змін хлорного і галогенного навантаження.

Автори вважають, що мінливість втрати озону спричинена, головним чином, значною мінливістю метеорологічних умов, а також важливістю неоднорідних реакцій в полярних стратосферних хмарах, що було описано в розд.4.1. При сучасній галогенній концентрації можна чекати додаткової втрати озону близько 15 одиниць Добсона на один градус охолодження стратосфери Арктики.

Зниження температури стратосфери пов'язують з підвищенням концентрації парникових газів в атмосфері, а також з багаторічною внутрішньою мінливістю клімату десятирічного масштабу.

## 5 ОЗОН У ТРОПОСФЕРІ

Кількість озону у тропосфері невелика і складає близько 8,5% від загального вмісту озону в атмосфері. В одиницях маси ця кількість дорівнює  $11 \cdot 10^8$ т.

Однак на фоні тенденції зменшення вмісту стратосферного озону кількість його у тропосфері протягом останніх 2-х – 3-х десятиліть зростає. За даними озонметричних станцій Північної півкулі це зростання щорічно складає 1%. Якщо відслідкувати зміну концентрації озону біля поверхні Землі у середніх широтах Північної півкулі, то виявляється, що за останні 100 років вона зросла більше ніж удвічі. Зростання вмісту озону у середній і верхній тропосфері дещо менше ніж у нижній. У табл. 5.1 наведено середній вертикальний розподіл відхилень парціального тиску озону на різних рівнях у тропосфері і нижній стратосфері [79]. У розрахунках враховувалися дані зондувань не тільки в Європі, але й у Північній Америці. Значення парціального тиску озону порівнювалися із середніми багаторічними. В останньому рядку таблиці наводяться середні аномалії загального вмісту озону  $\Delta X$  за відповідний місяць.

Таблиця 5.1 – Середній вертикальний розподіл аномалій озону  $\Delta P_3$  (нб)

Атмосфер- ний тиск, гПа	Висота, км	1983 р.			1985 р.						1987 р.		
		січень	лютий	березень	січень		лютий		квітень	травень	січень		лютий
					$\Delta X < 0$	$\Delta X > 0$	$\Delta X < 0$	$\Delta X > 0$			$\Delta X < 0$	$\Delta X > 0$	
900	1,0	13	14	3	10	4	9	4	18	-	15	4	8
700	3,1	7	10	8	5	6	13	12	11	12	12	8	10
500	5,8	6	6	7	4	5	8	10	6	9	11	7	10
300	9,2	-3	1	-2	-4	9	-1	-2	-9	0	6	19	-1
200	11,8	-16	-19	-31	-16	44	-35	0	-20	9	-5	27	-20
150	13,6	-33	-16	-28	-17	34	-22	12	-3	-19	-10	16	-31
100	16,5	-41	-18	-56	-32	30	-31	64	-16	-2	-33	15	-32
70	18,5	-29	-39	-49	3	9	-22	10	-58	-27	-34	-2	-18
50	20,6	-70	-28	-48	-12	-1	-35	0	-31	-29	-34	-2	3
30	24,0	-6	-2	-21	-4	4	-7	-7	-5	-9	-23	-5	-11
Середнє	$\Delta X$ , Д.О.	-43	-53	-62	-30	37	-53	33	-52	-17	-54	28	-62



У період, коли в річному ході загальний вміст озону повинен зростати, він, як свідчать дані таблиці, зменшувався у стратосфері і зростав у тропосфері. У січні – лютому 1985 р. і в січні 1987 р. в окремі дні  $X$  був значно більшим від норми ( $\Delta X > 0$ ), а в інші – меншим ( $\Delta X < 0$ ). Підсумкові значення зміни загального вмісту озону в атмосфері від'ємні (крім січня 1985 р). Зростання концентрації озону у тропосфері, по-перше, не компенсує його зменшення у стратосфері і, по-друге, може призвести до небезпечних наслідків, особливо в приземному шарі, оскільки  $O_3$  є токсичною речовиною першого класу безпеки.

У великих концентраціях озон сильно пригнічує життєдіяльність рослин і негативно діє на людський організм.

Тривалість існування цього газу в тропосфері (від декількох днів до декількох місяців) та інтенсивні лінії поглинання випромінювання збільшують його роль в парниковому ефекті [13].

За оцінками деяких учених його внесок перевищує 8% загального нагрівання повітря, обумовленого поглинанням довгохвильового випромінювання парниковими газами. Пізніші оцінки показують, що величина цього внеску може бути більшою.

Різноманіття можливих негативних наслідків від збільшення концентрації  $O_3$  в тропосфері як для людини, так і для навколишнього середовища вимагає підвищеної уваги до тенденцій зміни вмісту озону, особливо в приземному шарі, бо саме просторово-часова мінливість тропосферного озону вивчена гірше, ніж стратосферного.

Зростання концентрації тропосферного озону за останніми даними в першу чергу визначається фотохімічними процесами, в яких беруть участь метан, вуглеводні сполуки, оксиди нітрогену та ін., джерелом яких є промислове виробництво і автомобільний транспорт та природні процеси [75].

Крім того, слід зазначити й іншу сторону тропосферного озону, тобто, його основні властивості можуть бути не тільки шкідливими, але і корисними для людства [46].

Поки концентрація озону в тропосфері вважалася невисокою і, отже, безпечною, контроль здійснювався на невеликій кількості станцій.

В останні 30 років, коли небезпека збільшення вмісту озону в тропосфері і особливо в приземному шарі стала очевидною, кількість пунктів спостережень стала стрімко зростати, і почали інтенсивно розроблятися нові методи його вимірювання.

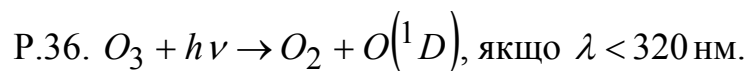
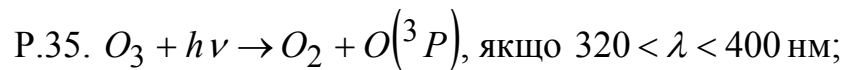
Контроль за вмістом озону системою супутникового моніторингу малоприматний, оскільки внесок тропосферного озону в його загальний вміст невеликий, а супутники вимірюють саме загальний вміст озону. Це по-перше.

По-друге, оскільки довгий час вважалося, що основна частина тропосферного озону надходить із стратосфери і вже звідти в приземний шар, вивчалось перенесення озону через тропопаузу.

По-третє, вважалося, що просторово-часова мінливість озону в тропосфері обумовлена в основному динамічними процесами, а фотохімічні процеси відіграють другорядну роль. Дослідження останніх років показали, що тільки 20 – 25% озону в тропосфері має стратосферне походження.

За даними [96] 80 % тропосферного озону утворюється в тропосфері внаслідок фотохімічних реакцій одразу.

У чистому повітрі, якщо нема домішок антропогенного походження, механізм утворення тропосферного озону починається з його фотолізу під дією УФ-радіації [12]:



Швидкість фотодисоціації озону розраховується за формулою [2]:

$$I = \int_0^{\infty} F_{\lambda} \sigma_{\lambda} \varphi_{\lambda} d\lambda, \quad (5.1)$$

де  $I$  – коефіцієнт фотодисоціації;

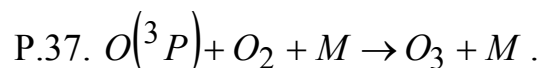
$F_{\lambda}$  – спектральна щільність потоку випромінювання;

$\sigma_{\lambda}$  – переріз поглинання молекулами випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$ ;

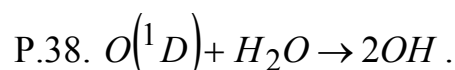
$\varphi_{\lambda}$  – ймовірність дисоціації молекули  $O_3$  після поглинання кванта світла з хвилею  $\lambda$ ;

$\lambda$  – довжина хвилі УФ-радіації.

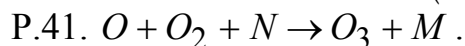
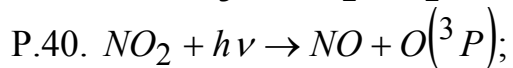
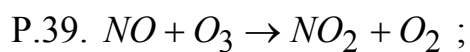
Приблизно 90 % атомів  $O(^1D)$  з реакції P.36 в повітрі перетворюється в основний атом  $O(^3P)$  атомарного кисню і витрачається на відновлення озону:



Останні 10 %  $O(^1D)$  витрачається на утворення гідроксилу:

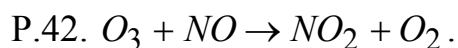


Якщо в атмосфері відсутні оксид вуглецю та вуглеводні в граничному шарі атмосфери, встановлюється фотохімічна рівновага між оксидами нітрогену та озоном:



Рівновага порушується, якщо в повітрі присутні оксид вуглецю та вуглеводні. Тоді гідроксил  $OH$ , який утворюється в реакції P.38, стає основним діючим реагентом. Коли концентрація  $NO$  перевищує  $15 \text{ трлн}^{-1}$ , утворюються цикли реакцій, внаслідок яких генеруються молекули  $O_3$ . При концентрації  $NO < 10 \text{ трлн}^{-1}$  в атмосфері реалізуються цикли реакцій, які руйнують озон.

Головним хімічним стоком озону (за відсутністю сонячного сяйва вночі) є реакція:



Таким чином, в промислових містах та в більшості сільських районів, де у повітрі багато оксидів вуглецю та вуглеводнів, фотохімічна рівновага між оксидами нітрогену та озоном порушується, що необхідно враховувати при здійсненні системи моніторингу озону у приземному шарі [17].

Це відкриття потребує розробки нових, точніших сучасних методів вимірювання  $O_3$  в тропосфері і визначення джерел утворення озону в приземному шарі.

## 5.1 Методи вимірювання тропосферного озону

На цей час розроблено і застосовується велике число методів визначення концентрації озону в тропосфері [14]. Всі методи можна розділити на декілька груп: хімічні, фізичні, фізико-хімічні. Деякі з них відносяться до абсолютних методів, що відразу дозволяють оцінити величину концентрації  $O_3$ , інші – відносні – дозволяють виміряти величину, що є функцією озону, за значенням якої можна визначити вміст  $O_3$  в повітрі.

Можна розділити методи за принципом безпосередніх, тобто контактних вимірювань і вимірювань дистанційних, тобто таких, які відбуваються на віддаленні від вимірювального приладу.

### 5.1.1 Контактні методи вимірювання озону

До контактних методів відносяться, по-перше, хімічні та електрохімічні вимірювання озону, найбільш поширений з них – йодометричний. Цей метод достатньо трудомісткий, потребує тривалої та копіткої роботи.

Електрохімічні методи засновані на визначенні концентрації озону за допомогою газоаналізаторів, які вимірюють величину граничного струму, залежну від інтенсивності реакцій, що протікають за участю озону [55].

Одним з найпоширеніших є хемілюмінесцентний метод вимірювання, він оперативний і високоточний. Суть методу полягає в тому, що при взаємодії озону з певними речовинами енергія виділяється у вигляді випромінювання, пропорційного концентрації озону.

Оптичні методи вимірювання озону засновані на законі Ламберта – Беєра

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} e^{-\sigma_{\lambda}(O_3)l},$$

де  $I_{0\lambda}$  і  $I_{\lambda}$  – інтенсивність випромінювання на довжині хвилі  $\lambda$  на вході і виході з вимірювальної кювети, в якій знаходиться поглинаюча газова суміш (з озоном);

$\sigma_{\lambda}(O_3)$  – переріз поглинання молекули озону на довжині хвилі  $\lambda$ ;

$l$  – довжина оптичного шляху поглинаючої суміші.

У озону багато широких смуг поглинання, особливо в ультрафіолетовій частині спектра, але на практиці найчастіше використовується смуга Хартлі. Концентрація озону в газовій пробі визначається інтенсивністю світла з довжиною хвилі 0,254 мкм, яка поглинається при проходженні через аналізовану пробу в оптичній кюветі. Метод УФ – поглинання не спотворює фізико-хімічні характеристики середовища і дозволяє проводити порівняння з іншими методами, при цьому підвищується достовірність отриманих експериментально даних.

Найстаріший метод, який використовується декілька десятків років, це метод забору проб повітря на станціях, оснащених пасивними датчиками контролю озону та забруднювачів повітря. В цей час він широко застосовується при моніторингу якості повітря в забруднених містах, в житлових приміщеннях, на робочих місцях і для визначення дозової дії на рослинність.

Принцип роботи такого забірника – хімічна або фізична абсорбція домішки у фільтрі приладу. Таке вимірювання дає інтегральний вміст газу за певний інтервал часу. Конструкцій таких забірників багато. Поглиначем озону в них служить група етилену (етилен, діетилен, піріділетилен), індиго, індигокармін, нітрати, йодистий калій, різні метали, каучук.

Для приладу, що працює за принципом абсорбції, потік досліджуваного газу через газ-носії, записується рівнянням Фіка

$$F_1 = -D_{12} \frac{dN_1}{dZ} ,$$

де  $F_1$  – потік газу, моль/(см<sup>2</sup>·с);

$D_{12}$  – коефіцієнт дифузії одного газу в іншому, см<sup>2</sup>/с;

$N_1$  – концентрація одного газу в іншому, моль/см<sup>3</sup>;

$Z$  – шлях зміщення.

Кількість газу  $Q$  (моль), що пройшов за час  $t$  (с) крізь циліндр радіусу  $r$  визначається за формулою

$$Q_1 = F_1(\pi r^2)t$$

або

$$Q_1 = \frac{-D_{12}(N_1 - N_0) \cdot t}{Z} ,$$

де  $N_0$  – концентрація на поверхні абсорбенту;

$\frac{N_1 - N_0}{Z}$  – градієнт концентрації в циліндрі довжиною  $Z$ .

Для забірника, що працює на адсорбції, співвідношення ще простіше [89]:

$$N = \frac{M}{V_a t} ,$$

де  $M$  – маса, поглинена адсорбентом, мг;

$V_a$  – швидкість адсорбції нг/хв за хвилину;

$t$  – час експозиції, хв.

Швидкість адсорбції:

$$V_a = \frac{(DA)}{L} ,$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії в повітрі, см<sup>2</sup>/с;

$A$  – площа перерізу, в якому відбувається дифузія газу, см<sup>2</sup>;

$L$  – довжина шляху, на якому відбувається дифузія, см.

Позитивна якість методу – в його відносній простоті і низькій собівартості при достатньо високій чутливості. Недоліки – визначення лише усереднених за час  $t$  концентрацій і досить велика похибка.

Крім описаних існують ще багато контактних методів, наприклад, колориметричний, радіоактивної сітки, деструкції гуми, метод індикаторних трубок та інші.

### 5.1.2 Дистанційні методи вимірювання озону в тропосфері

Ці методи отримали найбільшого розвитку останніми роками, для них характерні висока точність, чутливість, вибірковість і відсутність впливу на досліджуваний об'єкт. Позитивною якістю цих установок є те, що їх можна розмістити на різні платформи: супутник, ракету, літак, потяг, автомобіль [14]. Вони дозволяють одержувати інформацію про просторово-часові коливання концентрації озону від поверхні Землі до верхньої атмосфери по всій Земній кулі.

Дистанційні методи можна розділити на дві великі групи: пасивні (щодо оцінки прозорості стовпа повітря, величини теплового випромінювання, розсіяної та відбитої радіації) і активні, які засновані на використанні лазерного випромінювання.

Обширна інформація по застосуванню оптичних даних вимірювання озону є в роботах [101, 104].

Одним з пасивних методів вимірювання озону є дистанційна оптична спектроскопія абсорбції (ДОАС).

Цей метод також базується на законі Ламберта-Бєєра:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \exp\{-[\sum n_i \sigma_i(\lambda) + K_r(\lambda) + K_m(\lambda)]l\},$$

де  $I_{\lambda}$  – виміряна інтенсивність випромінювання, що пройшло оптичний шлях  $l$ ;

$I_{0\lambda}$  – сонячна стала;

$n_i$  і  $\sigma_i$  – концентрація і перетин поглинання  $i$ -й компоненти;

$K_r(\lambda)$  – коефіцієнт молекулярного розсіяння;

$K_m(\lambda)$  – коефіцієнт аерозольного розсіяння;

Для методу ДОАС важливо виключити не пов'язані із спектром поглинання вимірюваних газів варіації сигналу, тому використовують або швидке сканування спектра, або одночасну реєстрацію всіх спектральних компонент обраного діапазону. Метод потребує використання як мінімум двох довжин хвиль, одна з яких вибирається в центрі інтенсивної лінії поглинання даного ( $i$ -го) газу, а друга  $\lambda_2$  за можливістю ближче до цієї довжини хвилі, але поза контуром поглинання.

Тоді

$$\ln\left(\frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda}\right) = \sum n_i \sigma_{diff,i}(\lambda)L,$$

де  $\sigma_{diff,i}$  – відмінності коефіцієнтів поглинання на довжинах хвиль  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$ .

Поріг виявлення для окремих газів коливається від 0,1 до 1,0 млрд<sup>-1</sup>.

Метод дозволяє вимірювати одночасно декілька газових компонентів, час одного вимірювання складає 2-3 хвилини. При цьому немає потреби у відборі проб і використанні витратних матеріалів.

До пасивних методів відносяться і супутникові методи вимірювання. У них використовуються різні схеми вимірювання: метод прозорості, метод розсіяної радіації, метод теплового випромінювання.

Методи прозорості та розсіяної радіації використовуються в діапазоні від ультрафіолетового до інфрачервоного (до 3–4 мкм) випромінювання.

На практиці найчастіше застосовують спостереження зворотнього ультрафіолетового розсіяння Сонця і власного випромінювання озону в смузі 9,6 мкм, а також інфрачервоні методи.

З активних методів вимірювання озону найбільшого поширення набув лазерний метод.

Імпульс лазерного випромінювання, що розповсюджується в атмосфері, взаємодіє з нею. Ця взаємодія може виражатися у вигляді розсіяння світла в шарах атмосфери, або у вигляді поглиненої радіації, яка відразу випромінюється атомами і молекулами у вигляді світлової енергії або у вигляді зміненої частоти випромінювання (за рахунок ефекту Доплера, або ефекту комбінаційного розсіяння), а також у вигляді втраченої енергії внаслідок її поглинання.

Для вимірювання озону найчастіше застосовують метод диференціального поглинання (DIAL).

За рахунок зміни коефіцієнта молекулярного резонансного поглинання і постійності коефіцієнта нерезонансного розсіяння поглинання у вузькій ділянці спектра практично не змінюється, що дозволяє виділити залежність відношення даних зондування від однієї причини – резонансного поглинання по трасі зондування.

Оскільки межі контура селективної лінії поглинання газу задаються за принципом  $\lambda_0$  в центрі лінії поглинання газу, а  $\lambda_1$  – на її крилі, визначити концентрацію можна для будь-якого газу, зокрема для озону. Цей метод можна застосувати до досить протяжних трас зондування, при цьому траса може бути горизонтальною або направленою по заданій локаційній схемі.

У НДІ фізики Санкт-Петербурзького університету розроблена технологія дистанційного зондування атмосфери Фур'є – спектрометрами [26]. Ця технологія дозволяє визначати вертикальні профілі не тільки температури і вологомисткості, але і малих газових складових, таких як озон ( $O_3$ ), метан ( $CH_4$ ), закис нітрогену ( $N_2O$ ). Бортовий інфрачервоний Фур'є – спектрометр встановлюється на полярно-орбітальному метеосупутнику «Метеор-3М» №2. Передбачається і вже частково підтверджено експериментальними порівняннями, що метод спектрометрів дає вище тимчасове розв'язання і поліпшення точності характеристик отримуваної інформації порівняно з існуючими технологіями космічного моніторингу.

Аналогічний метод пропонується застосовувати і з наземної установки. Наземний метод набуває особливого значення у разі дослідження розподілу малих газових складових в тропосфері, оскільки, як відомо, інформативність космічних методів для цієї області низька.

У приземному шарі останні десятиріччя регулярно вимірюють концентрацію озону за допомогою таких приладів як ультрафіолетовий фотометричний аналізатор, а також контрольно – вимірюване приладдя типу DASIBI. Ці прилади вимірюють вміст озону на підставі фотометрії поглинання УФ-випромінювання у діапазоні довжин хвиль 0,5 – 1 нм [27].

### 5.1.3 Визначення вертикального розподілу озону у тропосфері

Основними вимірниками озону в атмосфері на різних рівнях в тропосфері є прилади, які встановлюються на літаках або піднімаються за допомогою озонозондів [14].

Озонозондові вимірники діляться на оптичні та хімічні. Оптичні вимірюють загальну кількість озону в шарі, розташованому над приладом в даний момент часу, тобто над висотою  $z$ , яку досяг прилад в момент вимірювання.

Ці озонозонди дають мало корисної для досліджень тропосферного озону інформації.

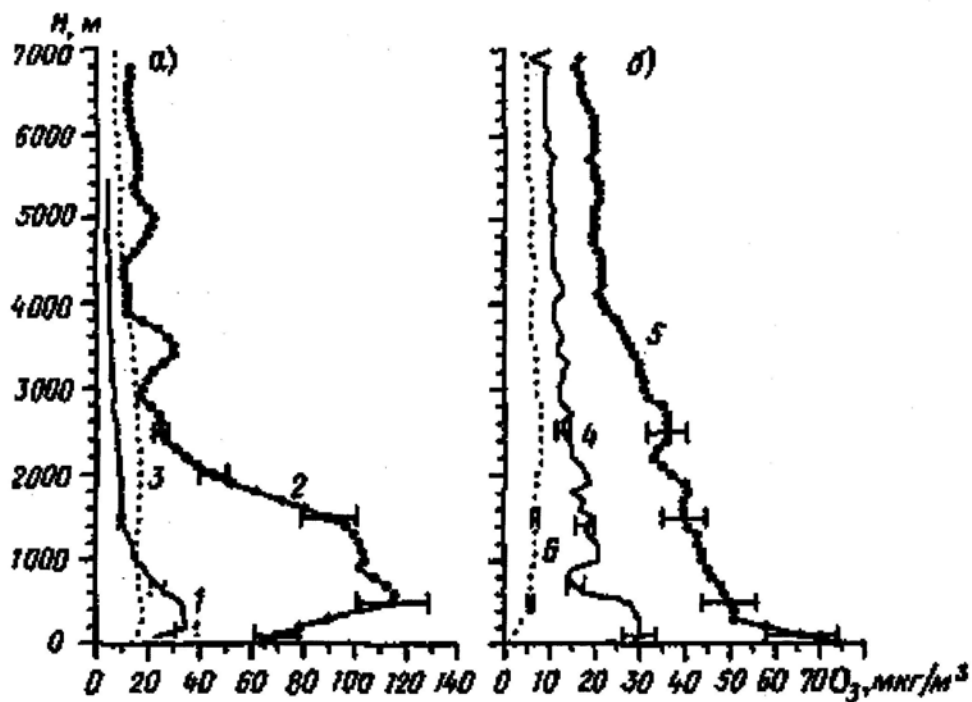
Більш інформативними є хімічні озонозонди, точніше електрохімічні. В приладах використовуються йодистий калій, який в результаті реакції з озоном у повітряній пробі, відібраній на деякій висоті, переходить у вільний йод. За результатом цієї реакції біля катода утворюються негативні іони. Під дією електричного поля між електродами іони рухаються до анода, де відновлюються, а нейтральні молекули реагують зі сріблом і в процесі більше не беруть участі. Цей прилад, хоча і широко використовується в наш час, має високу інерційність, що призводить до згладжування профілів розподілу озону.



Для перевірки даних, одержаних різними системами озонозондів, проводяться міжнародні калібрувальні експерименти.

При літаковому зондуванні можна вимірювати і вертикальний, і горизонтальний розподіл газів у складі повітря, літак може бути оснащений приладами різних методів вимірювання озону: контактними, дистанційними – пасивними і активними. Такі літаки-лабораторії, як правило, виконують певні програми. Є й інший різновид літакового зондування – прилади встановлюються на цивільних рейсових літаках, інформація, отримана з таких літаків, містить відомості про озон на злеті та посадці, а також на маршруті польоту. Ця програма здобула назву MOZAIC [102].

Методами зондування на літаках досліджувалося вертикальне розподілення озону в тропосфері над районами Західного Сибіру. Отримані при цих польотах результати надані в роботі [11]. Авторами зіставлені вертикальні профілі концентрації озону в шарі від землі до висоти 7 км в осінньо-зимовий і зимово-весняний періоди (рис.5.1).



1 – 28 жовтня 1997 р.; 2 – 24 грудня 1998 р.; 3 – 28 січня 1998 р.;  
4 – 5 травня 1998 р.; 5 – 29 березня 1999 р.; 6 – 24 лютого 2000 р.

Рисунок 5.1 – Вертикальні профілі концентрації озону над Західним Сибіром.

Розподіл озону в ці періоди різний: в осінньо-зимовий добре помітні максимуми на висотах 200 – 600 м (жовтень, грудень), в січні- лютому концентрація озону не змінюється з висотою, навесні (кінець березня, травень) вміст озону в приземному шарі більший, ніж у вище розташованих шарах. Автори розрахували, що час осідання озону до підстильної поверхні складає 6-10 годин, що відповідає швидкості осідання 1 – 2 см/с.

Прогресує створення мереж, які об'єднують лідарні вимірювання вертикальних профілів багатьох малих газових домішок атмосфери, у тому числі і озону. До таких мереж відносяться мережа лідарів на території СНД (GIS LINET), азіатська лідарна мережа, а також лідари в різних точках земної кулі. Подробиці можна знайти в роботі [47].

Лідарні спостереження можливі тільки вночі в безхмарному небі [27]. Профіль розподілу озону визначається інтегруванням результатів більшої кількості лазерних імпульсів за термін біля 4 годин.

Вимірювання вертикального розподілу озону за допомогою супутників з космосу можливе, якщо на супутники встановлено приладдя SBUV, яке вимірює зворотне розсіяне сонячне ультрафіолетове випромінювання. Ці вимірювання робляться в УФ-спектрі на хвилях 250 - 400 нм. Вертикальний профіль озону, визначеного за допомогою SBUV, близький до даних вимірювання методом Umkehr.

#### 5.1.4 Генератори озону

Для проведення різних експериментів, досліджень, калібрування контактних засобів вимірювання, а також для різних потреб промисловості і медицини необхідно не тільки вимірювати концентрацію, але і генерувати озон (з теорією генераторів озону можна ознайомитися в роботах [7, 55, 65, 76]).

В атмосфері озон утворюється за теорією Чепмена – спочатку утворення атомарного кисню, потім озону. Спонукачем реакції можуть бути не тільки кванти світла з довжиною хвилі  $\leq 0,24$  мкм, але і теплова дія, електричні розряди та інші види високоенергетичного електромагнітного випромінювання.

Найбільш поширений в промисловості електророзрядний метод, він дозволяє здобути велику кількість озону при невеликих витратах енергії.

Фотохімічні методи забезпечують отримання особливо чистих ізотропних озонітних і озонітних сумішей. Ці методи застосовуються в медичній практиці, метрології, хімії, при лабораторних дослідженнях, де чистота газу особливо важлива.

## 5.2 Утворення і руйнування озону у тропосфері

Виникнення і баланс тропосферного озону – це одне із важливих і до кінця не вирішених питань проблеми.

За деякими підрахунками збільшення парціального тиску  $P_3$  у приземному повітрі не більше як на 25 – 35 % пояснюється надходженням озону із стратосфери. Більша частина озону утворюється в самій тропосфері. Стратосферний озон надходить у верхню і середню тропосферу в місцях розриву або зникнення тропопаузи, що нерідко спостерігається у високих широтах. Так за даними вертикального зондування над Якутськом озонопауза (рівень, з якого починається зростання концентрації озону) у зимово-весняний період розміщується нижче тропосфери у середньому на 600 м. В області циркумполярного вихору ця різниця може досягати кількох кілометрів, тобто у цих випадках спостерігається відсутність тропопаузи або вона майже непомітна. Оскільки саме тропопауза є перешкодою для переносу озону в тропосферу, в таких випадках ніщо не заважає озону надходити до нижніх шарів атмосфери. Як правило, у стратосфері в цих випадках кількість озону різко зменшується [10].

Протягом довгого часу таке перенесення вважалось основним джерелом озону в тропосфері. Ця величина за деякими оцінками досягала навіть 70% всього тропосферного озону.

Але, як показали більш пізніші дослідження, зростаюча густина озону у нижній тропосфері і, зокрема, в приземному шарі, за рахунок збільшення припливу озону із стратосфери малоімовірна. Про те, що вміст озону в тропосферному повітрі визначається не тільки динамічними причинами, але у більшій мірі фотохімічними процесами, показав Г. Леві у своїй роботі в 1972 році.

Головною причиною утворення озону в нижній тропосфері вважається дія сонячного випромінювання на конкретні забруднюючі речовини, які надходять до атмосфери з поверхні суші і океанів внаслідок природних причин, а також через виробничу діяльність людини. У першу чергу це такі речовини як окисли нітрогену, метан, окис карбонату та ін. На частку припливу  $O_3$  із стратосфери припадає менше третини тропосферного озону.

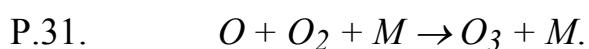
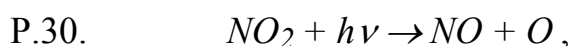
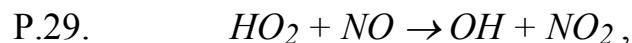
Дослідження фотохімічних процесів у забрудненій атмосфері індустріальних центрів дозволяє припустити, що зростання вмісту озону у нижній тропосфері є значною мірою наслідком фотодисоціації окислів нітрогену, в результаті якої утворюється атомарний кисень  $O$ . Зростання концентрації  $NO$  і  $NO_2$  залежить від природних і антропогенних чинників.

За деякими даними збільшення концентрації нітрогенних сполук у тропосфері зростає на 1% щорічно. Всього в атмосферу, починаючи з 80-х

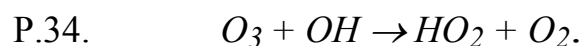
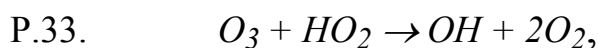
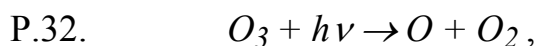
років, щорічно надходить близько 22 Мт нітрогену, з яких 2 Мт утворюють блискавки, 10 Мт утворюються біосферою і стільки ж внаслідок виробничої діяльності людини.

Непарні сполуки нітрогену, особливо  $NO_2$ , є хімічно активними сполуками, термін існування яких невеликий, тому вони створюють тільки локальні забруднення типу „смогів”, одним з компонентів яких є озон.

В реакціях, що приводять до утворення озону, беруть участь гідроксил ( $OH$ ) і пергідроксил ( $HO_2$ ):



Крім утворення озону в тропосфері виникає також і його руйнування внаслідок реакцій:



Збільшення вмісту окислів нітрогену внаслідок антропогенних причин призводить до збільшення швидкості утворення озону в тропосфері, оскільки швидкість його фотохімічного руйнування мало залежить від концентрації окислів нітрогену. Наслідком цього буде зростання вмісту озону в нижньому шарі атмосфери [2].

Результати модельних розрахунків впливу вмісту нітрогену на баланс озону в тропосфері Північної півкулі наведено у табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Залежність швидкості ( $10^{10}$  молекул/( $cm^3 \cdot c$ ) фотохімічного утворення ( $P$ ) і руйнування ( $D$ ) озону в тропосфері від концентрації окислів нітрогену

$NO_x$ , млрд <sup>-1</sup>	0,001	0,010	0,020	0,025	0,030	0,050	0,075	0,100
$P$	0,9	8,8	17,5	21,8	26,3	44,0	66,5	88,8
$D$	18,8	19,9	20,5	20,8	21,0	21,7	22,4	23,0

При значеннях  $NO_x > 0,025$  млрд<sup>-1</sup> швидкість фотохімічного утворення озону перевищує швидкість його руйнування. Максимальна швидкість утворення озону досягається при концентрації  $NO_x \approx 0,5$  млрд<sup>-1</sup>, а при більшому їх вмісті швидкість фотохімічного утворення озону починає зменшуватись. Середній час існування молекули озону у тропосфері складає приблизно 56 діб. Швидкість руйнування  $O_3$  в середньому для всього озонового шару дорівнює  $2,8 \cdot 10^{29}$  мол/с, тобто  $7,1 \cdot 10^8$  тонн за рік.

Крім окислів нітрогену на тропосферний озон впливають сполуки бромю і йоду. Йод, який надходить до атмосфери з океанів, руйнує озон. Оскільки поверхня океанів в Південній півкулі займає значно більшу площу, ніж суша, вміст озону у тропосфері Південної півкулі у 1,5 – 2 рази менший, ніж у Північній.

Результатом численних досліджень вчених різних країн став висновок, що фоновий вміст озону в тропосфері визначається саме фотохімічними процесами і їх внесок в загальний баланс озону в тропосфері значно більший, ніж приплив газу із стратосфери.

У Північній півкулі, де розташовані значні джерела  $CO$  і вуглеводнів, вміст озону при точніших підрахунках в 1,7 – 1,8 разу більший, ніж в Південній. У детальному експерименті у високоширотних районах Північної півкулі [95] було встановлено, що розосереджене фотохімічне утворення озону за рахунок закису нітрогену, що має фоновий рівень 50 – 10 трлн<sup>-1</sup>, є найзначнішим джерелом  $O_3$  в тропосфері. Його відносний внесок дорівнює 62 %. На частку стратосферного озону припадає 27 %, близько 9 % – перенесення озону з далеких промислових районів і 2 % від спалювання біомаси.

Концентрація озону в тропосфері по всій Європі в 3 – 4 рази вище ніж в доіндустріальний період. Внаслідок перевищення порогових значень, за даними Європейського Союзу за період березень – жовтень 1995 р. приблизно 700 чоловік звернулися в лікарню зі скаргами, причиною яких, опинилося збільшення концентрації озону. В Західній Європі до відома населення доводять інформацію щодо концентрації озону і прогнози у приземному шарі змін кількості озону на строк до 9 діб.

Дослідження тропосферного озону ведуться особливо активно в Європі, і як показано в огляді [87], де аналізуються дані 1842 європейських станцій, ситуація не поліпшується.

Саме поле озону у нижній тропосфері за деякими статистичними характеристиками і безпосередніми спостереженнями формується у першу чергу під дією синоптичних і мезомасштабних процесів, які забезпечують горизонтальний і вертикальний перенос. Найбільш чітко ці процеси діють поза тропічними широтами. Доля цих процесів у загальній зміні вмісту

озону поблизу земної поверхні складає 72 %, а на рівні 500 гПа – близько 64 %.

При порівнянні кількості озону в циклонічних утвореннях визначено, що на рівні земної поверхні його значення у циклонах вищі, ніж у антициклонах. При холодних вторгненнях збільшується концентрація озону, а перед проходженням теплого фронту, як правило, зменшується. Літній індійський мусон значно зменшує кількість озону. Прикладів впливу синоптичних і мезомасштабних процесів на розподіл поля озону біля земної поверхні досить багато. Практично всі вони доводять, що всередині однорідної маси кількість озону зберігається однаковою, а горизонтальна протяжність таких зон складає 1000 і більше кілометрів. Порушення всередині таких однорідних полів озону вносять локальні процеси, які мають значно менший масштаб.

### 5.3 Радіаційні ефекти тропосферного озону

Тропосферний озон, зокрема, поглинаючи променисту енергію, підсилює парниковий ефект планети, а це, у свою чергу, може спричинити глобальну зміну клімату і природні катастрофи [23]. За даними, наведеними авторами роботи [54], зміна припливу сонячної радіації на 1 % підвищує (або знижує) температуру нижнього шару атмосфери приблизно на 1,5 °С.

Сучасне збільшення загальної кількості  $O_3$  в тропосфері на 36% у порівнянні з 1850 роком, пояснюється в основному антропогенними причинами і відповідає додатній радіаційній дії, що дорівнює 0,35 Вт/м<sup>2</sup>.

При цьому дія  $O_3$  значно залежить від регіонів і реагує на зміни у викидах промислових підприємств набагато швидше, ніж парникові гази, що довго зберігаються в атмосфері, наприклад, такі, як  $CO_2$  [48]. Оцінки радіаційного внеску тропосферного озону лежать в межах 0,1 – 1,1 Вт/м<sup>2</sup>, але вони можуть зрости на 0,27 Вт/м<sup>2</sup>, якщо врахувати викиди автомобільного транспорту.

Еквівалентну зміну приземної температури зазвичай оцінюють за формулою [94]:

$$\Delta T_0 = k_n \Delta F,$$

де  $\Delta F$  Вт/м<sup>2</sup> – радіаційний форсинг, в даному випадку за рахунок  $O_3$ ;  
 $k_n$  – параметр кліматичної чутливості, що змінюється від 0,3 до 1,4 К·м<sup>2</sup>/Вт залежно від моделі.

За результатами розрахунків авторів цієї формули середньорічний глобальний форсинг (збільшення потоку енергії через 1 м<sup>2</sup>) за рахунок озону в тропосфері може скласти 0,50 Вт/м<sup>2</sup>. За даними інших авторів до

2050 року з урахуванням динаміки клімату і зміни кількості викидів він досягне значень 0,79 – 0,93 Вт/м<sup>2</sup>.

Оцінки зміни температури внаслідок збільшення тропосферного озону наведено в табл.5.3

Таблиця 5.3 – Зміна приземної температури внаслідок радіаційного форсинга тропосферного озону [13].

Умова розрахунку	$\Delta T$ , К
Середнє глобальне зростання температури:	
Північна півкуля	0,4
Південна півкуля	0,2
Зростання температури в потоці з Європи, Азії або Північної Америки	> 0,8
Середнє глобальне зростання температури	0,3
Зростання температури весною в Арктиці	0,4 – 0,5

Є й інші формули розрахунків і методи визначення змін температури, всі вони дають близькі результати.

На противагу радіаційному нагріванню тропосфери стратосферна компонента дає від’ємний ефект в зміні приземної температури.

За даними [20] ця величина складає – 0,4 – 0,5 К. Порівняні висновки отримані і в роботі [42].

#### 5.4 Озон у приземному шарі

Вимірювання озону у приземному шарі почалися ще в ХІХ столітті (1860 р.).

У приземному шарі озон, як показали біологічні та медичні дослідження [63], є сильнодіючою отрутою, яка має такі властивості як канцерогенність, мутагенність, дія на кров подібно до іонізуючої радіації.

За ступенем токсичності він перевершує таку сильну отруту як синильна кислота. Крім дії на рослинність і людину озон є щонайпотужнішим окислювачем, що руйнує гуму, каучук, метали, синтетичні матеріали [65].

Серйозно проблемами тропосферного озону вчені почали займатися тільки наприкінці минулого століття й ця проблема виявилася дуже важливою та тяжкою не тільки з наукової точки зору, але й практичної [83]. Питання утворення приземного озону й питання

можливості регулювання його вмісту дуже складні внаслідок не визначення хімічних процесів, які призводять до збільшення його вмісту в тропосфері. Озон не виникає безпосередньо в результаті обумовлених процесів, він є вторинним продуктом великої кількості фотохімічних реакцій, тому його концентрація у повітрі приземного шару на протязі даної доби може дуже суттєво відрізнятися від його вмісту у наступній добі.

Нечисленні багаторічні вимірювання концентрацій озону в приземному шарі показують, що в Парижі за період з 1876 по 1986 (110 років) середня концентрація озону збільшилася вдвоє з 10 до 20 млрд<sup>-1</sup>. За даними інших досліджень концентрація озону у фонових районах Європи за останніх 100 років зросла в 5 разів. Широкий огляд тенденцій зміни приземного озону наведено в роботі [19]. Сучасне зростання вмісту озону оцінюється в 1 – 3 % на рік і змінюється залежно від географічного розташування і, на думку авторів, продовжуватиметься в майбутньому.

Такий прогноз примушує детальніше аналізувати закономірності утворення і руйнування озону в нижній тропосфері.

#### 5.4.1 Добовий хід приземного озону та його варіації

Про добовий хід приземного озону у чистій, незабрудненій атмосфері та в атмосфері міст є досить переконлива інформація.

У загальному випадку добовий хід озону – це зростання його концентрації після сходу Сонця, потім максимальне значення о 14 - 16 год., далі помітне зменшення до заходу Сонця і слабке падіння вночі. На рис 5.2 представлений добовий хід густини озону в приземному шарі, що вимірювався у Воейково, який загалом відповідає зазначеному стандарту. Порушенням плавного добового ходу  $\rho_3$  є вторинний максимум густини озону, який автори пояснюють розвитком приземної інверсії в теплий період року.

Вимірювання вмісту озону в приземному шарі в районах із різним рівнем забруднення повітряного басейну показують, що навіть у районах, практично вільних від антропогенного забруднення, добові зміни концентрації озону можуть бути значними і досить різноманітними. Так за даними спостережень у Карадазі [35] для добового ходу озону в літній період характерні два типи у фоновій концентрації: нормальний добовий хід із денним максимумом і аномальний – з максимумом  $O_3$  у нічний час. У цих добових змінах концентрації озону чітко проявляються більш короткоперіодичні коливання тривалістю 2 – 4 години й менш тривалі – по 2 – 40 хв.



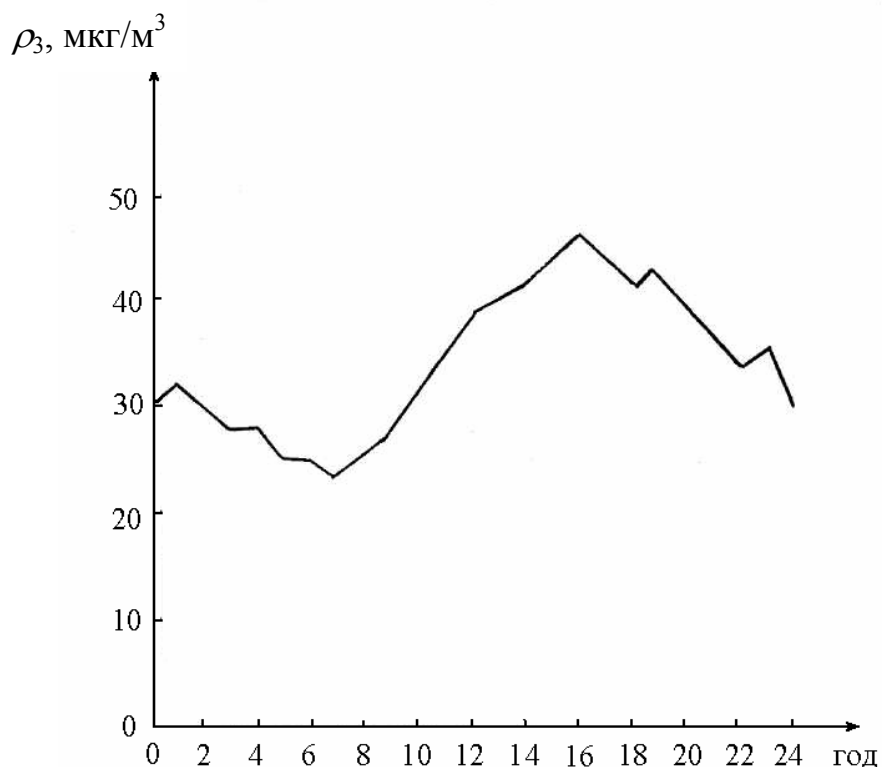


Рисунок 5.2 – Добовий хід густини озону в приземному шарі у Восійково

Амплітуда короткоперіодичних коливань значно більша ніж довгоперіодичних і має чітко визначений добовий хід: великі амплітуди у ранкові та денні часи, малі – вночі. Ще однією особливістю добового ходу  $O_3$  є часте падіння концентрації безпосередньо після сходу Сонця і лише потім її зростання.

В м. Томську добовий хід вмісту озону в приземному шарі аналізувався за даними щогодинного моніторингу впродовж 10 років, починаючи з осені 1989 року [12]. На думку авторів, яка співпадає з думкою великої чисельності інших дослідників тропосферного озону, основною причиною його утворення в приземному шарі є фотохімічні процеси. Їх реалізація в атмосфері багато в чому визначає добовий хід концентрації озону за всіма сезонами року. На рис.5.3 представлений усереднений за місяць добовий хід вмісту озону в приземному шарі і добовий хід сумарної сонячної радіації для шості місяців з серпня 1997 по січень 1998 року включно.

Як відомо, для озону встановлені два значення гранично допустимих концентрацій: середньодобова (ГДКсд), яка дорівнює  $15 \text{ млрд}^{-1}$  ( $30 \text{ мкг/м}^3$ ) і разова максимальна (ГДКмр), що дорівнює  $80 \text{ млрд}^{-1}$  ( $160 \text{ мкг/м}^3$ ) з ймовірністю появи не більше 0.1% [63]. В роботі [12] наведені максимальні добові амплітуди коливань концентрації озону в Томську, які в окремі місяці складають  $80 - 95 \text{ млрд}^{-1}$  ( $160 - 190 \text{ мкг/м}^3$ ). Усереднені добові

коливання лежать у межах від декількох одиниць в зимові місяці до декількох десятків  $\text{мкг}/\text{м}^3$  влітку, найбільші та максимальні й середні за добу амплітуди спостерігаються в липні.

Аналогічні варіації у добовому ході приземного озону отримано і в інших районах, причому в забрудненому повітрі амплітуди варіації більш значні, концентрації можуть змінюватись у 5 – 6 разів.

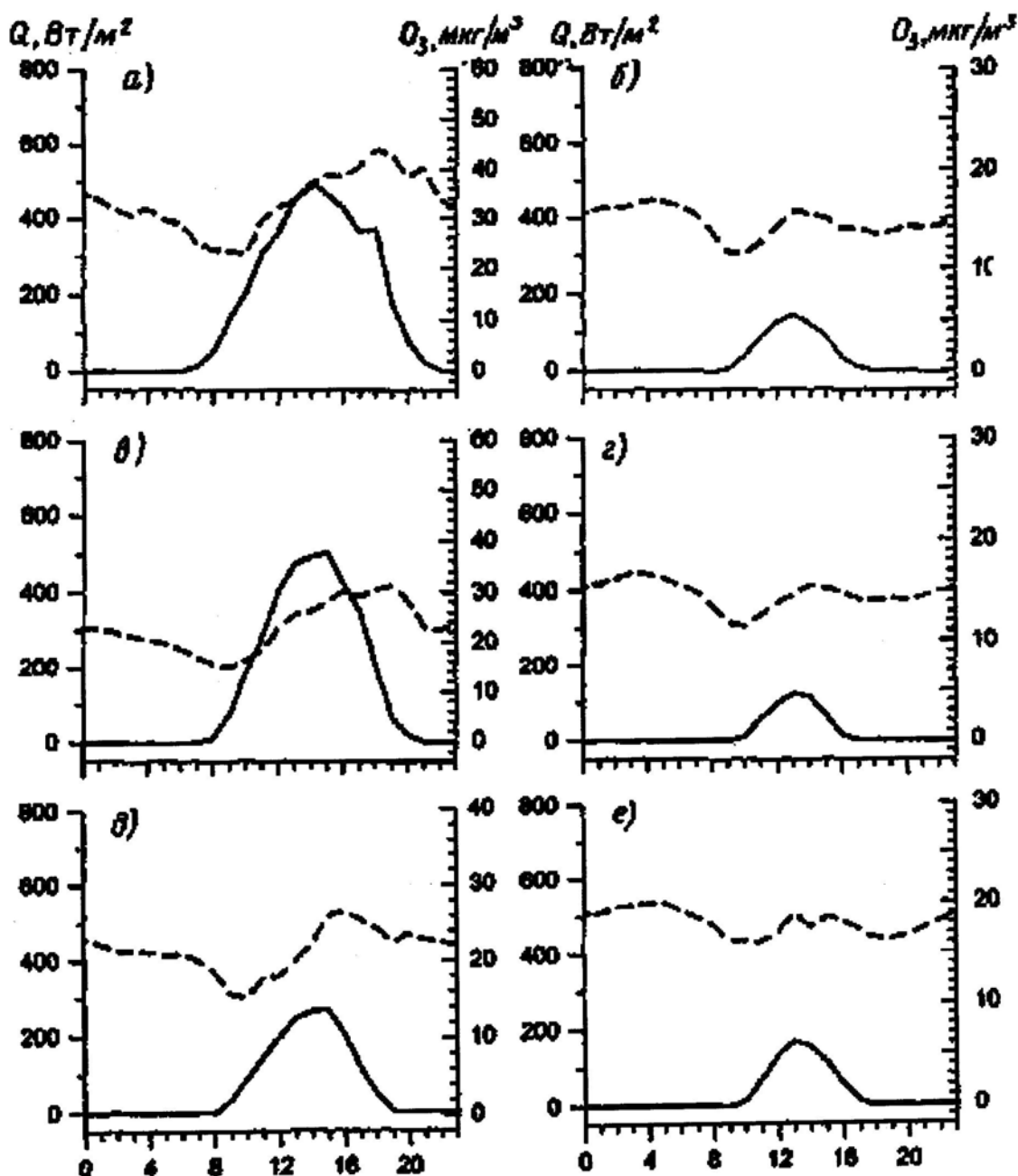


Рисунок 5.3 – Усереднений добовий хід концентрації озону (пунктир) та сумарної сонячної радіації (суцільна лінія) в серпні (а), листопаді (б), вересні (в), грудні (г), жовтні 1997 р. (д) та січні 1998 р. (е)

В нічний час у чистому повітрі (в чистому районі) значного зменшення концентрації озону не спостерігається. Якщо ж помітне зменшення виникає, то це буває або на початку ночі (до 01 – 02 год.), або у передранкові часи (04 – 06 год.). Це свідчить про малі швидкості руйнування озону у поверхні Землі та підтверджує гіпотезу про вплив метеорологічних умов на зміни вмісту озону у приземному шарі. На користь останнього свідчить і збільшення концентрації озону в інверсіях за умов застою повітря у приземному шарі.

Добовий хід озону досліджувався у Києві протягом 7 років [17]. Автоматична реєстрація концентрації озону досліджувалася за допомогою ультрафіолетового озонметра TEM-49, який знаходиться у Ботанічному саді Академії наук. За даними цих спостережень, як правило, на протязі доби мінімальні значення концентрації озону відбуваються зранку, біля 8 годин, максимальні у 12 – 14 годин. Вночі мінімуму майже не буває, але часто спостерігається вторинний максимум концентрації. Результати модельних розрахунків наближаються до результатів спостережень.

Добовий хід середніх значень концентрації озону в Києві по сезонах та в цілому за період 01.09.2000 р. – 01.09.2001 р. за даними цілодобових спостережень на протязі року за допомогою автоматизованого газоаналізатора DASIBI надається в табл.5.4 [17].

Необхідно зауважити, що наведені у таблиці значення концентрації озону спостерігалися у центрі Києва на території Ботанічного саду, тобто в районі, де забруднення повітря середнє. У інших районах, особливо поблизу промислових підприємств, ТЕЦ та ін. концентрація озону може перевищувати ці величини у декілька разів. Середня за рік концентрація озону становить  $19,5 \text{ млрд}^{-1}$ , але у 36 % випадків вона перевищує ГДК.

Для приводного шару атмосфери за даними спостережень у Північній Атлантиці характерні плавні криві добового ходу  $O_3$  [6].

Різні метеорологічні умови по-різному впливають на вміст озону біля землі. У хмарні дні концентрація озону в приземному шарі менша, ніж у сонячні дні. Це пов'язано із зменшенням сумарної сонячної радіації, внаслідок чого при фотохімічних реакціях утворюється менша кількість озону. Але зменшення  $O_3$  не є пропорційним зменшенню радіації, зниження концентрації озону в денному максимумі є меншим, ніж послаблення радіації, і це співвідношення оцінюється приблизно так: зменшення концентрації озону в 1,1 рази при послабленні радіації в 1,7 рази. Причиною цього є зміна співвідношення інтенсивності озонотвірної та озоноруйнівної радіації у хмарному небі. Кількість озону в приземному шарі майже не залежить від напрямку і швидкості вітру, мало залежить від вологості повітря.

Таблиця 5.4 – Добовий хід середніх концентрацій озону в м. Києві, млрд.<sup>-1</sup>

Час	Зима	Весна	Літо	Осінь	Рік
00	10,62	19,09	21,68	14,01	17,20
01	13,36	19,50	22,18	14,58	18,13
02	11,52	19,75	22,16	15,14	17,94
03	12,40	19,77	22,13	15,19	18,13
04	12,28	19,64	21,69	15,20	17,93
05	12,24	19,24	20,77	15,02	17,49
06	11,57	18,01	19,96	14,74	16,68
07	10,94	16,5	19,84	13,20	15,59
08	9,72	15,70	20,10	10,50	14,83
09	8,56	16,79	23,42	9,39	15,72
10	8,75	19,99	28,64	10,68	18,56
11	9,28	22,42	33,25	13,79	21,40
12	10,00	24,89	36,11	17,17	23,81
13	11,49	25,88	37,30	19,70	25,25
14	10,85	26,29	37,29	21,08	25,51
15	10,28	25,71	36,81	21,09	25,08
16	9,15	25,76	35,96	19,93	24,39
17	8,18	24,87	35,02	18,13	23,29
18	7,71	23,61	32,93	14,71	21,53
19	7,92	22,16	30,17	13,37	20,04
20	8,46	19,93	26,27	13,08	18,23
21	8,95	18,03	23,36	12,98	16,85
22	9,61	17,64	21,64	14,03	16,54
23	10,13	18,23	21,61	14,28	16,87

Більш тісний, прямий зв'язок існує між концентрацією озону, температурою повітря і тривалістю сонячного сяйва. Зв'язок концентрації озону із температурою взаємний, зміни вмісту озону можуть впливати на тепловий режим тропосфери й на радіаційний баланс.

Озон у приземному шарі руйнується в краплях атмосферної вологи. Швидкість зменшення концентрації  $O_3$  залежить від водності, температури й розміру крапель.

При підвищенні вологості повітря, тумані, мряці, дощу концентрація озону може зменшуватися на протязі кількох годин. Чим менша кислотність опадів, температура повітря, розміри крапель, тим менша тривалість періоду зниженої концентрації озону.

Під час фенів – вітрів гірських країн – концентрація озону нерідко сильно зростає. Так у Альбукерку (США) під час сильного „чінуки” (місцева назва фену) густина озону зростала до  $340 \text{ мкг/м}^3$ , тоді як середня багаторічна  $\rho_3$  тут  $70 \text{ мкг/м}^3$ . В іншому випадку, тут же, за холодним фронтом  $\rho_3$  досягла  $300 \text{ мкг/м}^3$ . У Хохенпейссенбергу при проходженні холодного фронту густина озону зросла до максимального значення  $\rho_3 = 850 \text{ мкг/м}^3$ .

Зміни вмісту озону в приземному шарі м. Томська залежно від атмосферних фронтів досліджувалися в роботі [11]. За даними 442 випадків, при яких аналізувалися зміни складу повітря в місті, у тому числі і концентрації озону, виявилось, що ці зміни залежать від типу фронту. При проходженні холодного фронту концентрація в його зоні стрибкоподібно зменшується при переході від теплої повітряної маси до холодної, ця зміна складає 30 %. За фронтом концентрація стабілізується. При переході з холодної повітряної маси в теплу, при проходженні теплового фронту концентрація озону збільшується, приблизно на 35 %. На відстані 80-120 км в 99% випадків за лінією фронту спостерігається вторинний максимум, причина якого неясна. В зоні фронтів оклюзії зміна складу повітря має найскладніший характер. Найбільша амплітуда зміни концентрації газів  $O_3$  і  $CO$  спостерігається при проходженні холодних фронтів, вона змінюється на величину від 20 до 65 %. За результатами різних авторів концентрація озону у приземному повітрі збільшується перед грозою, а під час грози знижується. Вона зростає поблизу високовольтних ліній електропередач, які є інтенсивним джерелом радикалів у атмосфері. Спостерігається зростання вмісту озону в приземному шарі в районі аеропортів, деяких промислових підприємств, наприклад, нафтохімічних комбінатів, особливо якщо вітер має напрям у бік пункту вимірювання  $O_3$ . У цих випадках через фотохімічні процеси у забрудненому повітрі концентрація озону може зростати за короткий час у 2 і більше разів.

Хвилеподібний характер змін озону в приземному шарі за різних метеорологічних умов і різних рівнях забруднення повітря неможливо пояснити простим переміщенням мас із різним вмістом озону, оскільки ці коливання практично не залежать від швидкості вітру. Крім того, як висновок з експериментальних даних найбільші коливання концентрацій озону спостерігаються при повній відсутності вітру і конвективних рухів, у всякому випадку низхідних. Все це свідчить на користь фотохімічної природи добових варіацій озону.

Швидкості фотохімічних реакцій утворення і руйнування озону обмежені концентраціями тих газових домішок, які беруть участь в реакціях. Дифузійний приплив цих компонентів на певному етапі стає недостатнім для забезпечення фотохімічних реакцій, що гальмує утворення

(або руйнування) озону і призводить у підсумку до хвилеподібних змін його вмісту в приземному повітрі.

#### 5.4.2 Річний хід озону в приземному шарі

Приземна концентрація озону (ПКО), як і його загальний вміст, залежить від пори року. Якщо розглядати зміни середньомісячних значень ПКО, то виявляється, що їх річний хід в основному повторює річний хід загального вмісту озону. На європейських станціях максимальний тиск озону у приземному шарі ПКО, як правило, припадає на період з кінця квітня до середини липня і складає 40 - 60 нб [45]. У зоні великих промислових районів він може бути зсунутим до липня-серпня. Максимум загального вмісту озону у великій кількості випадків спостерігається на місяць раніше.

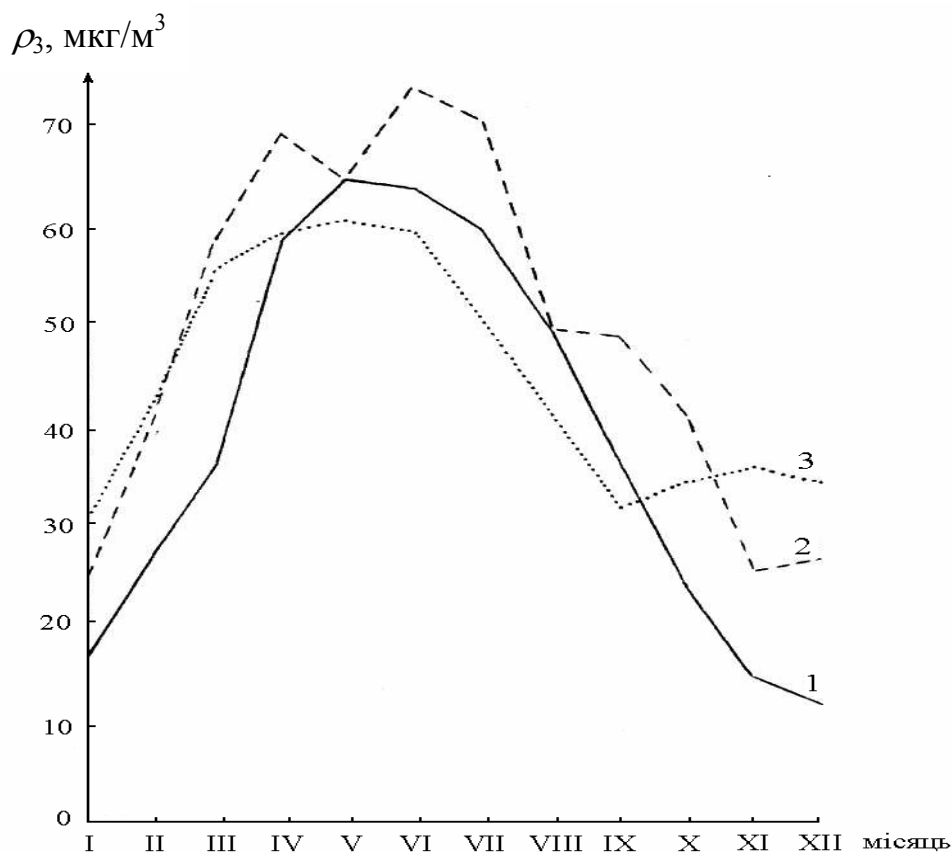
Величина ПКО залежить від географічного положення регіону; в одній смузі широти найменші концентрації озону у приземному шарі спостерігаються на станціях, розміщених всередині континенту.

На рис 5.4 наведено річний хід середньомісячної (дані за денні терміни) густини озону в приземному шарі атмосфери на ст. Довгопрудний (25 км від Москви).

Розрахунки середньомісячних величин провадилися за період 1991-1995 рр. Пунктиром вказаний річний хід густини озону в 1998 р. Середньорічна концентрація озону в 1998 р. перевищила середню за 1991-1995 рр. на 10 мкг/м<sup>3</sup> або на 25 %.

В цілому за рік спостерігалось 30 діб (усі в теплій половині року), коли середня приземна густина озону перевищувала 100 мкг/м<sup>3</sup>, а максимальна складала  $\rho_3 = 145$  мкг/м<sup>3</sup>. Для порівняння тут також наведений річний хід ПКО на ст. Кізе (Норвегія), 61<sup>0</sup> півн.ш.

Середні значення концентрації  $O_3$  на цих станціях порівняні між собою, хоча на континентальній станції Довгопрудний вони дещо менші. Тенденція до зміни  $\rho_3$  практично однакова: густина озону поступово падає від червня до грудня. На станції Воєйково (поблизу Санкт-Петербургу) середня густина озону з червня по жовтень складає 33 – 36 мкг/м<sup>3</sup>, мінімум спостерігається у лютому і лише трохи перевищує 10 мкг/м<sup>3</sup>. Мінімальні середньодобові значення досягають  $\rho_3 = 3 - 4$  мкг/м<sup>3</sup>, а максимальні  $\rho_3 = 82 - 86$  мкг/м<sup>3</sup>.



1 – Довгопрудний, 1991-1995 рр.; 2 – Довгопрудний, 1998 р;  
3 – Кізе (Норвегія), 1970-1972 рр.

Рисунок 5.4 – Річний хід приземної густини озону

За більш тривалий період (18 років) розрахований річний хід парціального тиску  $O_3$  у приземному шарі для станції Хохенпейссенберг (рис.5.5). Тут середньомісячні значення визначалися за середньодобовими концентраціями озону. Вертикальними відрізками для окремих місяців відмічена змінність в середині місяця, а горизонтальними рисками на них – міжрічна змінність середньомісячних ПКО.

Модельна крива (пунктир) річного ходу ПКО для Хохенпейссенберга практично співпадає з експериментальною, вона добре описується нормальним законом розподілу. Максимум модельного нормального річного ходу ПКО припадає на період із 140-го по 200-й день Юліанського календаря, що відповідає спостережуваним місячним максимумам з кінця до середини липня. Врахування забруднення повітря у моделі пересуває максимум ПКО. Він спостерігається на 0,5 – 1,5 місяця пізніше, особливо якщо до складу забруднювачів входять сполуки  $NO_x$ .

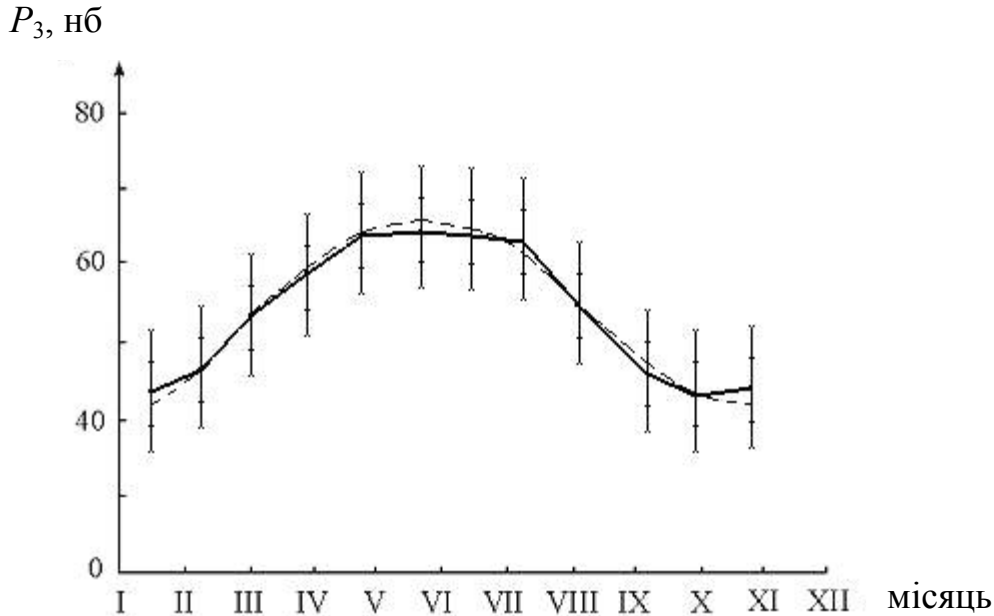


Рисунок 5.5 – Річний хід середньомісячних значень середньодобового парціального тиску озону у Хохенпейсенберзі (1976-1993 рр.)

Значення трендів ПКО простежується лише в рядах спостережень, які перевищують 6 – 7 років, і складають 1 % на рік. Більші відхилення пов'язані з впливом сонячної активності, особливостями циркуляції атмосфери в тому чи іншому році та іншою природною змінністю атмосферних процесів.

У м. Томську при зіставленні річного ходу ПКО і температури повітря в приземному шарі (рис.5.6) легко побачити практично пряму залежність між цими величинами. Вона, як правило, порушується наприкінці літа – початку осені та іноді в зимово-весняний період [12]. Причиною таких порушень автори бачать в наявності снігового покриву в зимово-весняний період в Томську і збільшення вуглеводнів в період в'янення рослинності в кінці літа. Нічний максимум озону в осінньо-зимовий період автори пояснюють тим, що основна генерація озону відбувається не біля поверхні землі, а в граничному шарі атмосфери. При слабкій турбулентності вночі, частина озону може поступати вниз, в приземний шар. Про негативний вплив зменшення загального вмісту озону в атмосфері на біологічне життя на Землі та на здоров'я людини, зокрема, зазначено вище. Не менш небезпечним є підвищення вмісту озону в тропосфері. Аналізуючи зв'язок річного ходу ПКО із річним ходом деяких метеорологічних величин, можна відмітити, що, наприклад, у Довгопрудному максимум ПКО спостерігається на 1,5 місяці раніше, ніж максимум температури повітря біля землі і приблизно одночасно з мінімумом відносної вологості.



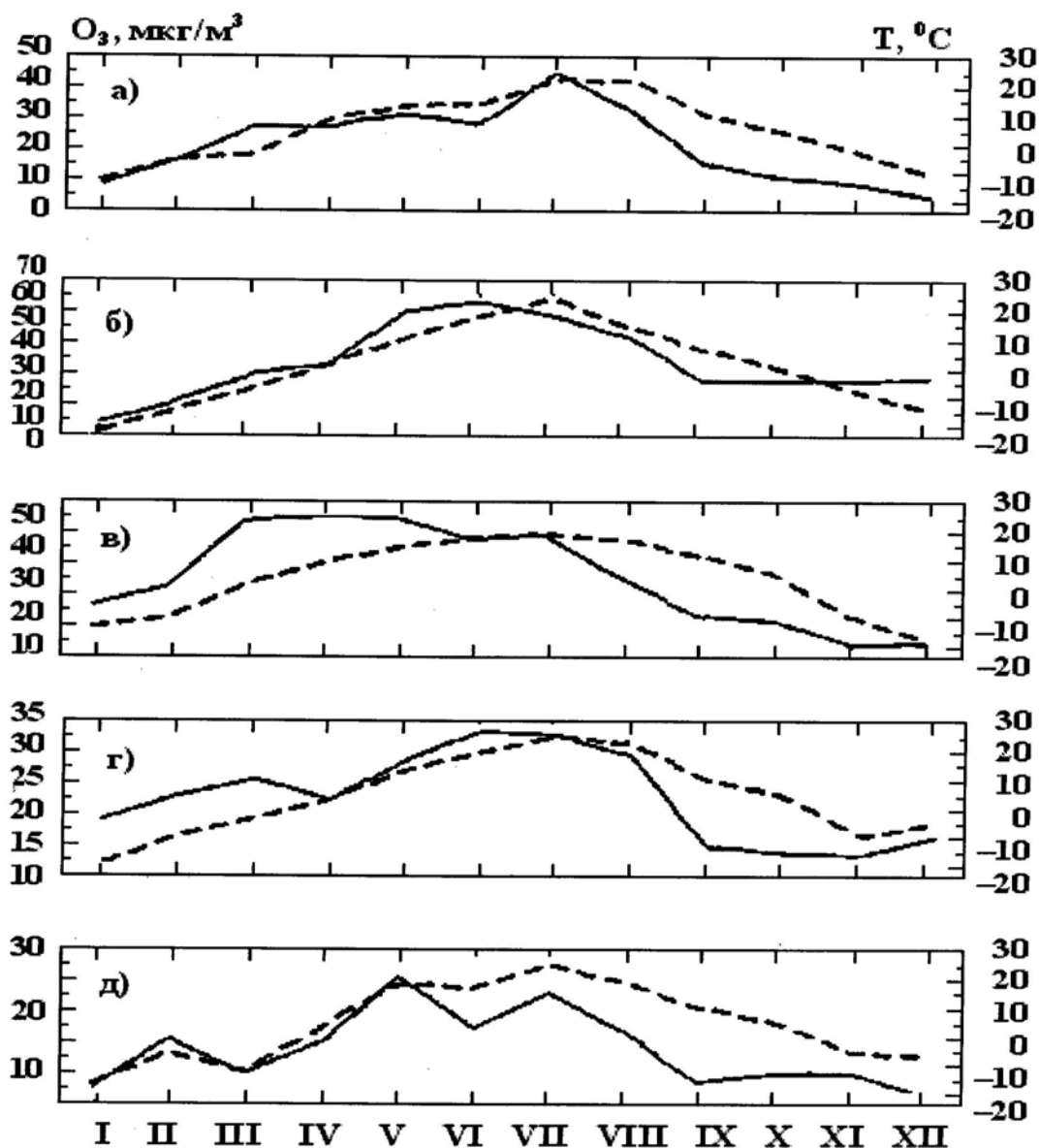


Рисунок 5.6 – Сезонний хід концентрації озону (суцільна лінія) та температури повітря (пунктир) у районі Томську в 1995 (а), 1996 (б), 1997 (в), 1998 (г) і 1999 (д) рр.

Режим ПКО у Довгопрудному відрізняється від відповідних характеристик приземної концентрації озону на європейських станціях. Тут найменші значення концентрації  $O_3$  серед усіх спостережуваних в Європі, але найвища річна і сезонна змінність ПКО. Ці особливості часового ходу концентрації озону в приземному шарі повітря у м. Довгопрудному пов'язані з його значною відстанню від океану, що обумовлює і більшу, ніж у Західній Європі, змінність температури та відносної вологості.

## 6 ВПЛИВ ОЗОНУ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

Негативна роль тропосферного озону на біосферу була зафіксована ще в 1857 р. у Німеччині [13]. Подальші дослідження показали, що озон негативно впливає не тільки на живі організми, але і на інші об'єкти навколишнього середовища. Пізніше було зафіксовано, що властивості тропосферного озону можуть бути не тільки шкідливими, але і корисними для людини і рослин. Озон як активний окислювач знищує велику кількість бактерій, хвороботворних мікроорганізмів, сприяє розкладенню різного роду відходів природного і антропогенного походження [46]. Його використовують для дезинфекції порожніх будівель, лікарняних приміщень, овочесховищ, холодильників, питної води тощо.

### 6.1 Вплив озону на людину

Внаслідок прямої дії озону на організм людини виникає втома, головний біль, роздратування дихальних шляхів і пов'язаний з ним розлад дихання, кашель, блювота, загострення хронічного бронхіту, астми, емфіземи легенів, набряк легенів й т. ін.

Опосередковано озон діє на кров подібно до іонізуючого випромінювання, при концентрації озону  $0,8 \text{ г/м}^3$  півгодинне вдихання  $\text{O}_3$  еквівалентне опромінюванню в 100 Рентген.

Крім загальнотоксичної дії озон справляє на людину канцерогенну, мутаційну, генотоксичну дію і значно знижує імунітет до інфекцій.

Таблиця 6.1 – Симптоми інтоксикації у людей

Концентрація, $\text{мкг/м}^3$	Тривалість інгаляції 1 год.	Ефект
4-15	-	Поріг сприйняття запаху в чистому повітрі
> 120	8	Зниження працездатності при високому навантаженні
> 160	24	Погіршення функції легенів
> 200	8	Кашель, хрипота, дертя в горлі
> 240	3	Втрата чутливості до інших токсикантів і алергенів
> 400	8	Запалення нижніх дихальних шляхів, можливий летальний наслідок

За причини особливої токсичності озону (він відноситься до першого класу небезпеки) для нього встановлені жорсткі гігієнічні нормативи. Так в Росії гранично допустима концентрація (ГДК):

ГДКр.з. в повітрі робочої зони, 100 мкг/м<sup>3</sup>

ГДКс.с. середня в атмосферному повітрі 30 мкг/м<sup>3</sup>

Серйозність проблеми усвідомлюють в багатьох країнах. У табл. 6.2 наведені стандарти інших країн і організацій на допустиму концентрацію озону в повітрі.

Таблиця 6.2 – Гранично допустимі концентрації озону

Документ, організація, країна	Критерій	Концентрація
Директива ЄС 2002/3/ЄС Рада Європи	Середня концентрація за 1 годину.	180 мкг/м <sup>3</sup>
	Інформаційний поріг для населення. Середня концентрація за 1 годину протягом 3 год підряд. Поріг для оголошення тривоги.	240 мкг/м <sup>3</sup>
Всесвітня Організація Охорони здоров'я	Ковзаючий 8-годинний максимум. Керівництво для захисту здоров'я.	120 мкг/м <sup>3</sup>
Національний стандарт за якістю NAASQS, США	Максимальна середня концентрація за 1 годину	120 млрд <sup>-1</sup>
	Середня за 8-годинний період	85 млрд <sup>-1</sup>
CEDRM, 1992, Чилі	Максимальна середня концентрація за 1 годину	160 мкг/м <sup>3</sup>
	Середня концентрація за 24 години	100 мкг/м <sup>3</sup>
Туреччина	Максимальна середня концентрація за 1 годину	240 мкг/м <sup>3</sup>

Вказані стандарти постійно переглядаються і уточнюються. Так, в Каліфорнії (США) планується знизити пороги ГДК: – 8-годинні до 70 млрд<sup>-1</sup> і 1-годинні до 95 млрд<sup>-1</sup>.

Розробники гранично допустимої концентрації вважають, і це підтверджується результатами деяких досліджень [93], що це зменшить негативну дію озону на людей (табл. 6.3).

Автори розрахунків зниження захворюваності оцінили можливий економічний ефект від введення нового стандарту і отримали для США 2,6 млрд. доларів на рік.

В Україні використовується ГДК, яка була прийнята ще в 1979 році.

Таблиця 6.3 – Наслідки дії озону на населення при зміні ГДК %

Ефект	ГДК=85 млрд <sup>-1</sup>	ГДК=70 млрд <sup>-1</sup>	Зменшення звернень
Смертність	0,17	0,06	0,11
Госпіталізація внаслідок респіраторних захворювань	0,71	0,28	0,43
Напади астми	1,26	0,49	0,77
Пропуски занять в школі	0,87	0,34	0,53

Слід сказати, що поріг концентрації озону, при якому може настати смерть, ще не встановлений. Оцінка смертності спирається на статистичні показники. Вважається, що збільшення вмісту озону на 10 млрд<sup>-1</sup> збільшує ризик смертності на 0,5%, паралельно зростає і число смертей від серцево-судинних захворювань на 0,65% за добу. В поєднанні з деякими домішками, які є в атмосферному повітрі, наприклад, аерозолем, діоксидом нітрогену, діоксидом сульфуру, сигаретним димом, озон може виявляти синергетичний ефект на здоров'я людини, що може призводити до підвищення смертності. В теперішній час прямих доказів летальних результатів в науковій літературі немає.

## 6.2 Вплив озону на тварин

За даними досліджень при підвищених концентраціях озону тварини відчувають ті ж симптоми, що і людина.

У собак при концентрації озону 0,2 – 1,5 мг/м<sup>3</sup> протягом 1 години вражаються паразитовидні залози, у овець при концентрації O<sub>3</sub> в межах 1,0 – 1,45 мг/м<sup>3</sup> на протязі 3 годин зменшувалася кількість еритроцитів у крові, підвищувався вміст метгемоглобіну.

Різні види тварин однаково реагують на дію підвищеної концентрації озону: поразка тканин легенів, сльозотеча, роздратування слизових оболонок і т. ін. Концентрація 200 – 250 мг/м<sup>3</sup> може різко прискорювати процес старіння клітин тварин і людини.

Окрім прямої дії озон призводить також до ослаблення опірності організму тварин ряду інфекційних захворювань.

У табл.6.4 наведені дані про дію різних концентрацій озону на піддослідних тварин.

Таблиця 6.4 – Небезпечні для життя тварин концентрації озону

Вид тварин	Концентрація $O_3$ , мг/м <sup>3</sup>	Експозиція, год	Летальний результат, %
Миші	40	3	50
Щурі	30	1	80
“_”	5	3	58
“_”	0,5	1	17
Кролики	7,4	3	50
Морські свинки	1-10	3	50
Кішки	7	3	50

Становить зацікавленість адаптація тварин до дії високих доз озону. Такі досліди провадилися в 90-х роках декількома групами вчених. Виявилося, що після проведення попередньої дії газовими сумішами з низькою концентрацією озону, що не викликає видимих ефектів, збільшилася опірність тварин до дії вищих концентрацій, за яких у другій, контрольній групі тварин спостерігалось ураження легеневої тканини.

### 6.3 Вплив озону на рослини

Збільшення концентрації озону в приземному шарі повітря здійснює негативний вплив на рослинність як прямий, так і непрямий [67].

Пряма дія пригнічує зростання і врожайність рослин, а опосередкована або непрямі призводить до зниження розвитку кореневої системи рослини в порівнянні з його надземною частиною. Коріння реагує на дію озону в деяких випадках навіть сильніше, ніж надземна частина.

Первинна, пряма дія обумовлена хімічною взаємодією озону з рослинним матеріалом, внаслідок чого змінюється забарвлення, уражена ділянка втрачає колір і засихає [71]. Окрім хімічного фітотоксичний вплив може призвести до гострої та швидкої поразки рослинності, зокрема, в лісових масивах.

Вторинна дія токсичних газів (у суміші з озоном) на рослинність обумовлена впливом їх хімічних перетворень на показник кислотності й характер процесів, що протікають в ґрунті.

Сьогодні для характеристики рівня реакції рослин на підвищення концентрації озону застосовується термін «чутливість» [71]. Для цього використовують ряд узагальнених характеристик дії озону на рослини за який-небудь період часу.

Для захисту рослин відповідно до Монреальського Протоколу [64] визначені критичні рівні озону. Вони відображають сукупну дію озону,

яка перевищує порогову концентрацію у розмірі 40 млрд<sup>-1</sup> і позначається АОТ 40 (accumulated over threshold).

Крім АОТ існують й інші підходи до нормування дії озону на рослини. Всі рослини по-різному реагують на збільшення концентрації  $O_3$ . Сільськогосподарські рослини при підвищенні концентрації озону знижують врожайність. У табл.6.5 наведені дані, що характеризують зниження врожайності деяких культур в США.

Таблиця 6.5 – Зменшення врожайності (% щодо контрольної групи) деяких культур в США, викликане озоном

Концентрація $O_3$ , мг/м <sup>3</sup>	Пшениця	Кукурудза	Соеві боби	Шпинат	Ріпа
120	8,7-14,2	3,8	7,8-21,7	18,5-21,0	26,8-31,0
200	18,6-34,0	8,1	26,4-46,5	40,0-44,8	57,4-66,4

Оцінка втрати врожайності в цілому по державі може виявитися дуже значною. Так для території США ця величина лежить в межах 1,89 - 3,3 трлн. доларів щорічно [97]. За іншими даними, збільшення приземної концентрації озону на 10 млрд<sup>-1</sup> призводить до скорочення продуктивності всього сільського господарства в США на 10 %, це близько 3 млрд доларів на рік.

Однією з особливостей дії газових домішок атмосфери є явище синергизму, тобто ефект сумарної дії двох або більше газових компонентів на рослинність, не рівний сумарному. Сумарний ефект дії може бути сильнішим або слабкішим за ефект дії на рослинність кожного з газів окремо.

Найбільш істотний ефект синергизму виявляється у озону в поєднанні з пероксиацетилнітратами (ПАН), речовинами, що утворюють смог.

ПАН, як і озон, є продуктом фотохімічних реакцій, що протікають в атмосфері. Вони одночасно присутні в повітрі, при цьому концентрація  $O_3$  в 10 разів менша, ніж ПАН. Результат їх сумісної дії перевищує сумарний ефект кожного окремо.

Саме цим ефектом пояснюють значні ураження лісів Південної Каліфорнії (смоги Лос-Анджелеса).

## 6.4 Вплив озону на матеріали

Шкідливою виявилася і дія озону на органічні матеріали: тканини, пластмаси, гуму та ін. Особливо чутливі до руйнування синтетичні тканини з поліефірів (лавсан, нейлон). Порівняно з ними стійкими є бавовняні й ацетатні тканини.

Збільшення концентрації озону від 40 до 120 мкг/м<sup>3</sup> зменшує міцність тканини приблизно в 3 рази.

Під дією озону знебарвлюються забарвлені вироби, особливо коли фарбники виготовлені на органічній основі.

Більшість металів окислюються озоном – срібло чорніє, із ртуттю він утворює окисел *HGO* [65]. Скло, фторопласти, деякі метали та їх оксиди порівняно мало впливають на швидкість розпаду озону. Активно озон розкладається на активованому вугіллі, на металах змінної валентності, перекисі барію.

Для перевезення газових сумішей, що містять озон, представляє інтерес реакція озону з поверхнями, для цього пропускали озон через трубки з різного матеріалу. Виявлено, що без втрат озон проходить через тефлонові трубки, скляні вимагали попередньої невеликої витримки в озоні, а із сталі та алюмінію, після витримки у перебігу декількох годин, забезпечувалося збереження озону до 90% від первинного.

Старіння і руйнування натурального каучуку завжди приписувалося дії сонячної радіації. Великий об'єм досліджень показав, що розрив натурального каучуку ініціюється реакцією з озоном. У кліматичній камері досліджувалася дія озону на зразки синтетичного каучуку, який використовується для виготовлення автомобільних покришок. Результати випробувань показали, що вони також чутливі до озону і швидкість їх руйнування залежить від концентрації озону і у меншій мірі від величини деформації.

## 6.5 Використання озону в медичних цілях

Унікальні властивості озону привертали до себе увагу медиків ще на початку XIX століття [69]. У 1873 р. Фоке вперше спостерігав знищення мікроорганізмів під впливом озону. М. Еберхарт в 1911 р. використовував цю властивість озону при лікуванні туберкульозу, анемії, пневмонії, діабету та інших захворювань. А. Вольф під час першої світової війни застосовував оксигенно-озонову суміш для лікування гнійних флегмон, абсцесів, складних переломів у поранених.

Перший генератор озону запатентував Н. Тесла в 1896 р., а фірмою «Сименс» в 1901 р. було побудовано першу гідроелектричну станцію з озонаторним пристроєм у Вісбадені.

У 30-х роках ХХ століття Е.Фіш, зубний лікар, виклав свій багатий досвід застосування озону в лікуванні стоматологічних захворювань і почав активне лікування озоном на практиці. У заявці на винахід першого лабораторного приладу Фіш запропонував термін «CYTOZON», який і сьогодні позначений на генераторах озону, які використовуються в зуболікарській практиці.

Й. Хензлер створив перший медичний генератор озону, який точно дозує озonoоксигенову суміш, що дозволило широко застосовувати озонотерапію.

Коли в 70-х роках стало ясно, що антибіотики не здатні повною мірою вирішити проблему гнійно-септичних захворювань, інтерес до озонотерапії посилювався. У медичній літературі з'явилися повідомлення з різних клінік світу про успішне використання озону для лікування цілого ряду захворювань.

В даний час озонотерапія широко використовується у всьому світі, особливо в Німеччині, Швейцарії, Росії, Італії, Франції, на Кубі. У США багато приватних асоціацій лікарів вивчають можливість застосування озонотерапії для лікування СНІДУ.

Детальний опис сучасних методів застосування озону в медицині представлений в [7]. Автори підкреслюють антимікробну активність озону, і ця його властивість значно ефективніша, ніж у інших хімічних сполук, вживаних в санітарії (рис. 6.1).

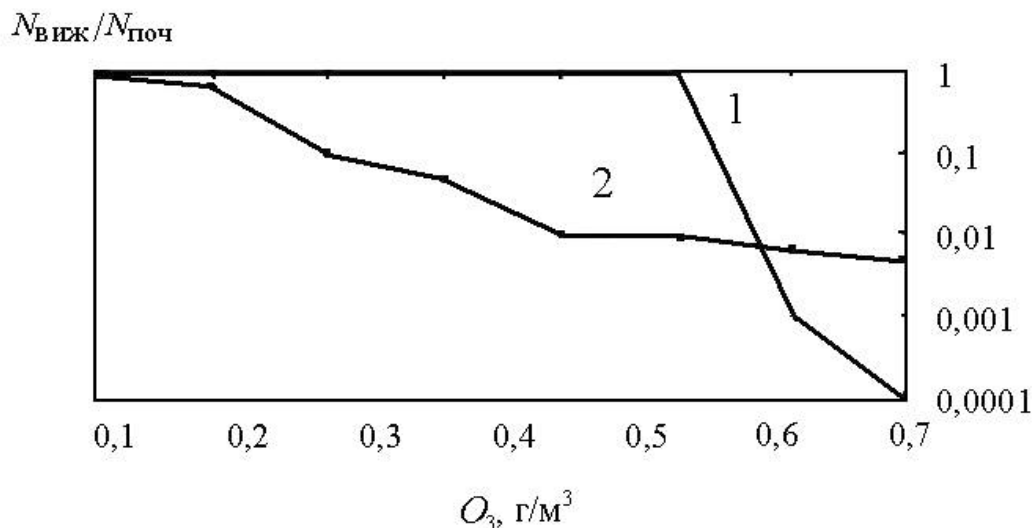


Рисунок 6.1 – Виживаємість мікробів при застосуванні різних видів їх знешкодження: 1 – озонування; 2 – хлорування



На рис.6.1 демонструється вплив озону на загибель бактерій у воді в порівнянні з хлором. У випадку малих концентрацій  $O_3$  (менше  $0,5 \text{ г/м}^3$ ) вплив озону незначний. Починаючи з деякої критичної точки, він набагато сильніше пригнічує бактерії. Як видно з рис. 6.1 за концентрації озону  $0,7 \text{ г/м}^3$  виживає одна з десяти тисяч бактерій, а при тій же концентрації хлору - приблизно одна із ста. Низка досліджень [25, 54] показала, що в концентрації від 1 до  $5 \text{ г/м}^3$  озон вже через декілька хвилин викликає практично 100 % загибель всіх патогенних видів мікрофлори, грибків і найпростіших.

Надзвичайно ефективним виявилось застосування озону для очищення повітря в житлових і промислових будівлях [15, 34]. Штучне озонування повітряного середовища в концентраціях від 50 до  $100 \text{ мкг/м}^3$  знижує забруднення до показників, характерних для чистого атмосферного повітря. При цьому відзначається повне зникнення патогенної мікрофлори, зменшується концентрація спор грибів і зменшується в 20 – 30 разів кількість спор цвілі.

## 6.6 Техніка безпеки при контактах з озоном

Токсичність озону виявляється перш за все в наслідок контакту з ним у вдихуваному повітрі.

Запах озону відчуємо при концентраціях близько  $20 \text{ мкг/м}^3$ , заважає вільному диханню вміст  $O_3$   $1-2 \text{ мг/м}^3$ ; гостротоксичний при концентраціях більше  $1 \text{ г/м}^3$ . В останньому випадку озон викликає різке порушення дихання. Якщо контакт людини в подібній атмосфері триває лише декілька секунд, всі симптоми швидко зникають, перебування на протязі декількох хвилин залишає тривалі наслідки у вигляді кашлю, слабкості, поганого самопочуття. За декілька хвилин при такій концентрації розвивається набряк легенів, який швидко прогресує і через 10 хвилин перебування в такому середовищі настає смерть.

Високі концентрації озону можуть виникати на відкритому повітрі, особливо в смогових ситуаціях. У США і Західній Європі для населення розроблені детальні рекомендації як поводитися в подібних ситуаціях [58]. У деяких країнах органи управління і громадськість приділяють велику увагу проблемі зростання концентрації озону в тропосфері. Інформація станцій контролю за попередниками озону і самим озоном використовується для ухвалення відповідних рішень і, що дуже важливо, доводиться до відома населення. Найбільш відвідуваний сайт в Німеччині той, на якому наводяться оперативні дані про концентрацію озону в атмосфері. В США і Європі вже вдалося добитися зниження концентрації озону в приземному шарі.

Таким чином, збільшення озону в тропосфері може нанести велику шкоду людству внаслідок токсичного впливу на природу, саму людину і навколишнє середовище. Гранично допустима концентрація озону в повітрі для людини при дії протягом 2 год складає  $10^{-6}$  за масою,  $1,5 \cdot 10^{-6}$  за об'ємом, або густиною близько  $160 \text{ мкг/м}^3$ . В рослинах структурні зміни починаються при густині озону  $60 \text{ мкг/м}^3$  при експозиції протягом 4-х годин.

Вимірювання ПКО в Європі провадиться більше ніж на 10000 станцій [82], хоча кількість довгих безперервних рядів цих спостережень невелика.

Всі результати вимірювань озону передаються до Світового центру даних, що знаходиться у Канаді, і друкуються у його бюлетенях.

Приземний озон згідно з критеріями всесвітньої організації охорони здоров'я є одним з 5 компонентів, що визначають якість атмосферного повітря [110]. В Європі та Північній Америці найчастіше негативна оцінка якості повітря у містах пов'язана з перевищенням ГДК саме озону. Інші компоненти: пил, окисли нітрогену, вуглецю та сірки значно менше впливають на якість повітря.

Активна генерація озону у приземному шарі обумовлена фотохімічними процесами, які відбуваються під дією сонячного випромінювання. Важливою умовою утворення озону є присутність у повітрі окислів нітрогену, вуглеводів, оксидів вуглецю. Збільшення концентрації  $O_3$  характерно для теплого сезону особливо в періоди несприятливих метеорологічних умов, при лісових та торф'яних пожежах та ін.

В останні роки у більшості європейських мегаполісів прогнозують за допомогою статистичних та транспортно-фотохімічних моделей концентрацію приземного озону.

## 7 МІЖНАРОДНЕ СПІВРОБІТНИЦТВО З ПРОБЛЕМ ОЗОНУ

Зменшення вмісту озону в стратосфері було відкрито на основі інформації, що надійшла більш ніж із 150 станцій Глобальної системи спостережень за озоном (ГССО<sub>3</sub>) ВМО, починаючи з середини 50-х років. Різка зміна озоносфери, за думкою вчених, виявилася наслідком виробничої діяльності людини. Лабораторні дослідження, натурні експерименти, теоретичні розрахунки дозволили встановити зв'язок між хімічними сполуками промислового походження і спостережуваним розпадом озону в стратосфері.

З урахуванням цієї інформації, та заклику Програми ООН з довкілля (ЮНЕП) країни підписали Віденську Конвенцію про захист озонового шару. Скликання повноважних представників і підписання Конвенції відбулося у Відні 18 – 22 березня 1985 р. У ньому брали участь 44 країни та чимало міжнародних організацій. Цьому передувала скликана ЮНЕП у січні 1982 р. перша нарада спеціальної групи правових і технічних експертів для вироблення Глобальної конвенції про захист озонового шару. ВМО допомагала у підготовці наукового огляду з даної проблеми.

У Віденській Конвенції було офіційно заявлено, що може виникнути згубна дія зміни озонового шару на здоров'я людини і довкілля, а також що „засоби збереження озоносфери потребують міжнародного співробітництва „.

У тому ж році Британською антарктичною експедицією були опубліковані дані зі станції Хейлі-Бей про існування з початку 80-х років у період антарктичної весни „озонової дірки”. Таким чином, підписання Віденської конвенції виявилось особливо своєчасним і дуже важливим. У Відні було складено перелік речовин, які можуть впливати на озон. Це  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $NO_x$ , хлорофторвуглеводні сполуки та інші. У двох додатках Конвенції передбачалося, що держави-учасники повинні співробітничати у дослідженнях атмосферного озону, спостереженнях за станом озоносфери та обміні інформацією. У Відні також було вирішено провести подальшу роботу з підготовки документу про конкретні заходи у вигляді протоколу до даної Конвенції.

Значення Віденської Конвенції дуже велике, тому що вперше держави світу об'єднали свої зусилля під егідою ООН з метою захисту Землі заради майбутніх поколінь.

У Віденській конвенції головними науковими проблемами були названі:

1. зміна озонового шару;
2. зміна вертикального профілю озону;

3. вивчення одночасної дії на атмосферний озон природних і створених людиною речовин;
4. дослідження впливу змін озонового шару на здоров'я людини, біосферу і процеси фоторозкладу;
5. дослідження фізики та хімії атмосфери як лабораторні, так і польові;
6. дослідження дії на клімат;
7. введення глобальної системи спостережень за озоновим шаром.

Було відмічено, що хімічними речовинами природного і антропогенного походження, які можуть змінювати хімічні і фізичні властивості озонового шару, є:

1. вуглецеві сполуки ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ );
2. нітрогеновмісні речовини ( $N_2O$ ,  $NO_x$ );
3. хлоровмісні речовини (фреони, хладони);
4. бромовмісні речовини  $CF_3Br$ ;
5. гідрогеновмісні речовини ( $H_2$ ,  $H_2O$ ).

Локальними джерелами водяної пари в стратосфері є окислення метану і гідрогену.

Крім цього, сторони Конвенції визнали необхідним збір інформації та вільний обмін науковою, технічною, соціально-економічною, діловою, комерційною і правовою інформацією з досліджуваної проблеми.

В тому ж році (9 – 15 жовтня) у місті Філлах (Австрія) відбулася міжнародна конференція Програми ООН, ВМО і Міжнародної Ради наукових спілок. На ній обговорювалися проблеми зміни клімату в залежності від малих газових складових. Тут проблеми клімату і парникового ефекту були пов'язані більш тісно, ніж у Віденській Конвенції. Було засвідчено, що парниковий ефект є наслідком не тільки накопичення в атмосфері диоксиду вуглецю, але і багатьох галагеновуглеводнів, тропосферного озону й інших газів.

Оцінки показали, що ефект цієї дії може призвести до потепління глобального клімату Землі на  $1,5 - 4,5$  °C до 2030 р. У той же час радіаційні наслідки зменшення озону в нижній стратосфері в останні десятиріччя дали зворотний ефект – температура на висотах 12 – 20 км знизилась на  $0,6 - 0,8$  °C. Вважається, що це компенсувало 15 – 20 % позитивної парникової дії інших газів, концентрація яких зросла у цьому шарі.

У вересні 1987 р., коли було розроблено протокол до Віденської Конвенції, зібралася спеціальна дипломатична конференція у Монреалі (Канада). Монреальський протокол про речовини, що руйнують озоновий шар, постановив, що з 1 липня 1993 р. використання ХФВ державами-учасниками повинно бути зменшено до 80 %, а з 1 липня 1998 р. – до 50 % від рівня 1986 р. Протокол набрав чинності з 1.01.1989 р.

За минулі роки після прийняття Конвенції з'явилися нові докази шкідливої дії хлористих і бромистих сполук. На міжнародній конференції з озону, скликаній за ініціативою прем'єр-міністра Великобританії М.Тетчер у Лондоні в лютому 1989 р. була висунута вимога щодо прийняття більш рішучих заходів для захисту озоносфери у глобальному масштабі. Одним із цих заходів пропонувалося до 2000 р. повністю зупинити виробництво і використання сполук, які контролюються Монреальським Протоколом.

Збільшення небезпеки для озонового шару спонукало сторони Монреальського Протоколу включити до переліку нові речовини. Відповідні доповнення і поправки було затверджено спочатку в Лондоні в червні 1990 р., а потім в Копенгагені (листопад 1992 р.), в Найробі в 2001 та 2003 роках, в Женеві 9-13 жовтня 2006 р. Останнє засідання робочої групи щодо знищення озоноруйнуючих речовин відбулося у Бангкоці 7 - 11 червня 2008 р. Лондонським доповненням передбачалося знизити випуск ХФВ на 85% у 1997 р. і повністю зупинити їх використання у 2000 році. У додатковий перелік, крім 10 нових сполук ХФВ, було включено галогени, тетрахлорметан і метилхлороформ. Зупинити використання метилхлороформу планувалося у 2005 році.

Оцінка стану озонового щита, що проведена ВМО і ЮНЕП у 1991 році, показала, що зменшення вмісту озону відбувається не тільки у зимово-весняний період і не тільки над Антарктикою, але і в арктичній атмосфері. До того ж над Арктикою були виявлені великі концентрації *С10*. Все це підтвердило, що занепокоєння у зв'язку із можливим подальшим процесом посилення руйнування озону не є даремним. Подальша активізація дії Монреальського Протоколу зафіксована у Копенгагенському додатку. Відповідно до цієї угоди в кінці 1995 р. очікувалася повна ліквідація всіх ХФВ, тетрахлорметану, метилхлороформу, а виробництво галогенів повинно було припинитися у 1993 р.

Згідно з оцінками навіть при повному виконанні міжнародною спільнотою існуючих домовленостей концентрації хлору і броду у стратосфері зменшаться не відразу. Викинуті в атмосферу на протязі останніх 60 років хлорофторовуглеводні інертні в тропосфері й можуть зберігатися тут десятки років, а деякі з них зберігаються більше ніж 100 років. Вони ще тривалий час можуть залишатися загрозою для озонового шару, оскільки несуть в стратосферу тисячі тонн хлору і броду.

На рис 7.1 представлено криву зміни викидів ХФВ-11 (фреон-11) і ХФВ-12 (фреон-12) з 1950 по 1995 роки. Незважаючи на те, що за рішенням міжнародного товариства викиди хлорофторовуглеводнів після Монреальського Протоколу значно зменшилися, концентрація цих речовин продовжує зростати (крива 2 на рис 7.1), тому максимальні втрати глобального озону будуть відбуватися протягом найближчих років, коли буде зруйновано 3 – 4 % озону.

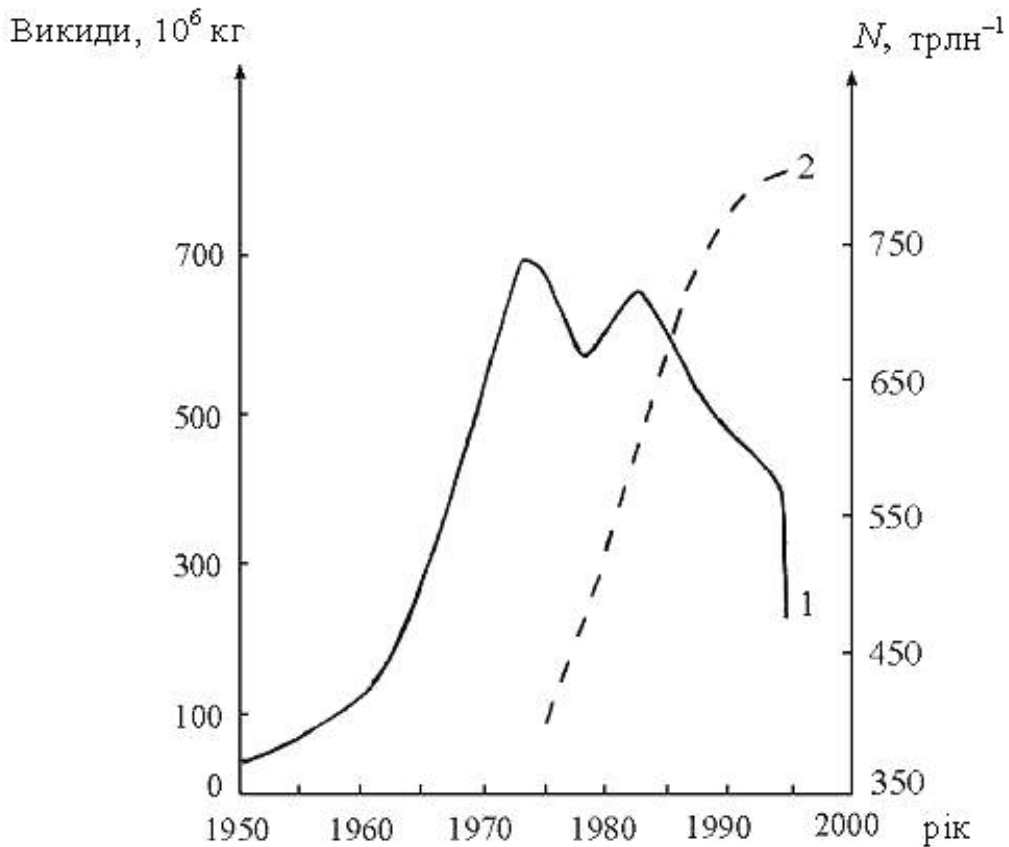


Рисунок 7.1 – Зміни кількості викидів ХФВ-11 і ХФВ-12 по роках (1) та їх концентрації у атмосфері (2)

Терміни відновлювання озонowego шару передбачити важко, за деякими розрахунками це можливо лише через 70 – 80 років.

Концентрація речовин, еквівалентних хлору, у стратосфері становила  $2 \text{ млрд}^{-1}$  за об'ємом, вона була досягнута у 70-х роках і є небезпечним граничним значенням, що призводить до руйнування озону. Сьогодні концентрація цих речовин перевищує  $3,7 \text{ млрд}^{-1}$  за об'ємом і буде зростати протягом кількох років.

Тільки повне дотримання Монреальського Протоколу та доповнень до нього може запобігти збільшенню концентрації еквівалентних хлору речовин вище за  $4 \text{ млрд}^{-1}$  за об'ємом і забезпечити їх зменшення до граничного значення у середині двадцять першого сторіччя.

При рівновазі усіх інших умов шар озону повернеться до стану, який був до появи „озонових дірок”, у 2060-2070 рр.

Монреальський Протокол встановив заходи регулювання виробництва речовин, які є найбільш небезпечними для озонowego шару і утворюються в результаті господарської діяльності людини [106]. Саме антропогенне походження цих речовин дозволяє регулювати їх

виробництво. Регулювання полягає в тому, що для кожної країни, яка в Протоколі називається Стороною, залежно від чисельності населення і розвитку промисловості і сільського господарства, визначена квота на виробництво цих речовин. З кожним роком ця квота або зменшується, або зберігається на колишньому рівні для розвинених країн, причому для різних сполук режим скорочення їх виробництва різний, залежно від небезпеки цієї речовини для озонового шару.

Протоколом передбачені й митні правила перевезення продуктів, що містять регульовані речовини, й оцінка заходів, що робляться сторонами, щодо вдосконалення технології виробництва для зменшення небезпечних викидів, й скорочення імпорту і експорту озоноруйнуючих речовин, а також їх знищення.

Кожні чотири роки провадиться оцінка наукової, екологічної, економічної, технічної інформації з цієї проблеми, яку готують групи кваліфікованих фахівців.

Передбачена Протоколом і співпраця Сторін, що підписали Монреальський Протокол, сприянню розвитку досліджень, розробок, обміну інформацією, особливо в питаннях поліпшення безпечного зберігання, утилізації та знищення озоноруйнуючих речовин. За пропозицією сторін може бути ухвалене рішення про внесення до списку або вилучення із нього будь-яких речовин з визначенням механізму, масштабу і терміну вживання заходів регулювання для вказаних речовин.

З моменту створення Монреальський Протокол багато разів доповнювався, уточнювався на різних Нарадах Сторін, нарадах робочих груп, комітетів і так далі. Остання вісімнадцята Нарада Сторін провадилася в Найробі в березні 2007 р. На ній розглядалися основні проблеми та завдання, з якими Монреальський Протокол зіткнеться в майбутньому.

Уразі не виконання рішень Протоколу зменшення загального вмісту озону і зростання УФ-В (ультрафіолетової еритемної радіації), також як і зростання концентрації  $O_3$  у тропосфері, спричинять велику шкоду людству.

Однак існує інша точка зору на основні причини зміни концентрації загального вмісту озону в атмосфері. Ще у 1978 році А.Х.Хргиан висловлював думку, що не стільки антропогенні, скільки багаторічні макро- та мезомасштабні атмосферні процеси обумовлюють коливання концентрації загального вмісту озону. В дослідженнях українських вчених [38] щодо динаміки загального вмісту озону над Україною статистично доведено, що формування шару озону над територією України на 50 % залежить від глобальних геофізичних факторів (ГГФ). Це, в першу чергу, такі ГГФ, як Північно – Атлантичне коливання (NATL), Тропічне – Атлантичне коливання (TROP), зональна складова вітру у східному секторі Тихого океану (EPAC), Південне коливання (NINO<sub>3</sub>) в зоні від 5° півн.ш.

до 5° півд.ш. та від 150° зах.д. до 90° сх.д. та аномалії індексу зональності температури на поверхні 500 гПа (Z500).

Проблема потепління клімату – ще одна з проблем сучасного світу, яка бентежить усе людство. Дані спостережень показують збільшення приземної температури по всій Земній кулі, хоча за тими ж спостереженнями, це потепління просторово неоднорідне.

Висуваються різні можливі причини глобального потепління. Одна з них – зміна сонячної активності. Дійсно, порівняння коливань сонячної активності та змін клімату багато в чому співпадає, що підтверджується статистично значущими зв'язками між індексами геліогеофізичної активності та погодно-кліматичними характеристиками [91].

Проте це питання залишається суперечливим, оскільки потік сонячної радіації на верхній межі атмосфери Землі змінюється не більше ніж на 0,15 %. При цьому значна частина змін припадає на рентгенівську і ультрафіолетову частини сонячного спектра, які практично повністю поглинаються в іоносфері та особливо озоном стратосфери.

В той же час частина сонячного потоку, що змінюється, може впливати на параметри атмосфери, що регулюють радіаційний баланс.

Такою сполучною ланкою автори [43] вважають атмосферну електрику, тому що:

– по-перше, параметри атмосферної електрики у високих широтах значно залежать від сонячної активності;

– по-друге, вони діють на розподіл по висоті в тропосфері ядер конденсації, отже, вони впливають на хмароутворення у високих широтах і величину радіаційного балансу. Зміна ж радіаційного балансу високоширотних областей призведе до зміни меридіонального градієнту температури та циркуляції в атмосфері.

Виходячи з цих міркувань, автори запропонували, а потім і підтвердили експериментально за даними спостережень з 1948 по 2006 р. в різних широтних зонах і на різних ізобаричних поверхнях в Північній і Південній півкулях наступне:

1. Амплітуда змін приземної температури повітря максимальна у високоширотних областях обох півкуль, до екватора вона зменшується.

2. Потепління в ХХ столітті почалося на початку 60-х рр. в обох півкулях спочатку у високих широтах (87,5 – 57,5 °півн.ш. і 87,5 - 57,5 °півд.ш.), а в середині 70-х років – в низьких широтах (57,5 - 37,5 °півн.ш. і півд.ш.).

При цьому зростання температури в полярних широтах в холодний час склало максимум ~ 4 – 5°. Для теплого періоду на широтах нижче 40° потепління не було.

У вертикальному розрізі для помірних широт на висоті всіх ізобаричних поверхонь в Північній півкулі в період 1950-1970 рр.



відзначалося похолодання, причому негативні тренди зменшувалися з висотою.

В період потепління (1976-2006 рр.) в полярних і середніх широтах позитивні тренди температури відзначаються від землі до висоти 400 гПа, а починаючи з 200 гПа, тренди негативні.

У Південній півкулі протягом всього досліджуваного періоду позитивні тренди зберігаються до висоти 200 гПа, причому, тут збільшення температури досягає  $\sim 5^{\circ}$  С. На висоті 100 гПа – слабкий негативний тренд.

За оцінками фахівців [44] довгоперіодні зміни ентальпії тропосфери істотно різні в Північній і Південній півкулях. Для всієї Північної півкулі ентальпія завжди більша. Коливання її в різні роки пов'язані з явищами Ель-Ніньо і Ла-Ніньо або виверженнями вулканів. В період похолодання (1948-1975 рр.) в обох півкулях в екваторіальному поясі вона стабільна. У вищих широтах Північної півкулі зменшується, у Південній зростає. У полярних широтах зміни ентальпії всього шару тропосфери за досліджуваний період в обох півкулях мінімальні. У 1976-1979 рр. тепловіст стрибкоподібно зростав на всіх широтах і, починаючи з цього стрибка, зростає в обох півкулях до теперішнього часу, причому, в тропосфері Північної півкулі дещо інтенсивніше, ніж в Південній. Якщо розглядати всю тропосферу за останні 30 років, то її ентальпія не зменшувалася. Температура за останні півстоліття в нижній та середній тропосфері зросла, а у верхній тропосфері та нижній стратосфері понизилася.

Зі всього вищевикладаного можна зробити висновок, що проблема зміни клімату і особливо її причини до цих пір залишаються неясними і суперечливими з багатьох питань. Поки що не оцінений антропогенний внесок у збільшення парникового ефекту, хоча його вплив на клімат незаперечний. Неясні механізми дії змін сонячної активності, зростання концентрації озону в тропосфері та багато інших питань.

У травні 1992 р. в Нью-Йорку була прийнята Рамкова конвенція Організації Об'єднаних Націй про зміну клімату, яку було підготовлено міжурядовою групою експертів щодо зміни клімату.

На основі конвенції та на виконання її рішень у грудні 1997 р. складено Кіотський Протокол [105], в якому брали участь більшість провідних країн планети, де було визначено і сформовано основні необхідні на теперішній час заходи зі стабілізації та скорочення тих виробничих процесів, що якимось чином впливають на зміни клімату.

В першу чергу, це: скорочення викидів в атмосферу речовин, не передбачених Монреальським Протоколом, впровадження технологій по підвищенню ефективності використання енергії, збереження лісів і лісовідновлення, впровадження технології поглинання діоксиду вуглецю, скорочення джерел парникових газів і тому подібне, тобто використання

всіх можливостей, щоб звести до мінімуму несприятливі наслідки зміни клімату.

Проте Міжурядова група експертів по змінах клімату (МГЕЗК), задача якої полягає в тому, щоб регулярно оцінювати прогрес, досягнутий у вивченні клімату і його змін, давати об'єктивну картину спостережуваних змін кліматичної системи та фізичних процесів, що зумовлюють ці зміни, критично віднеслася до цього рішення [50]. МГЕЗК провела велику роботу щодо аналізу й узагальненню даних з проблем антропогенних змін клімату і дійшла висновку, що на підставі наявних даних і сучасного рівня знань про природні і антропогенні дії та процеси невідомо, наскільки встановлені зміни клімату, обумовлені саме антропогенними причинами. Виходячи з цього, ефективність Кіотського Протоколу для майбутніх змін клімату МГЕЗК визнана украй невеликою, що призвело багато вчених і адміністраторів до відмови від Кіотського Протоколу.

У цьому документі серед позначених проблем значної уваги приділено тропосферному озону та його впливу на парниковий ефект, однак і в цьому питанні є альтернативний погляд на проблему.

Деякі вчені, наприклад, докт. фіз.-мат. наук О.Сорокін оцінює парниковий ефект як позитивний: «При збільшенні вмісту  $CO_2$  в атмосфері поліпшується зріст рослин, зростає кількість біомаси». В Україні цю думку підтримують автори роботи [70] та інші вчені. На думку авторів, при збільшенні концентрації  $CO_2$  в приземному шарі рослини вимагають менше вологи, тобто більше з'явиться рослинності в посушливих районах. Цю точку зору, за інформацією авторів, підтримали більше 17 тисяч вчених та інженерів, які підписали лист – звернення американських учених до Урядів розвинених країн, в якому стверджується, що «парниковий ефект нікому не загрожує, і не потрібні квоти на видобуток нафти, вугілля й інших видів палива». На думку О.Сорокіна, «зараз продовжується вікове потепління, яке почалося ще у XVII столітті. Збільшення  $CO_2$  на 80 % у XX столітті відбулося за рахунок потепління, але це природній хід, не пов'язаний з парниковим ефектом».

Слід зазначити, що таку широку і безкорисливу співпрацю більшості країн світу проявлено вперше за всю історію людства. До теперішнього часу Монреальський Протокол підписали 191 країна світу.

Співпраця сторін пропонується не тільки в науково-технічних дослідженнях, але і в справі розробки та здійснення програм освіти й підготовки кадрів.

На завершення слід відмітити, що Копенгагенський Протокол з проблем клімату, який відбувся у листопаді 2009 року, закінчився безрезультатно, продовжити роботу сторони домовилися у 2010 році.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Александров Э.Л., Израэль Ю.А. и др. Озонный щит Земли и его изменения.– С.-П.: Гидрометеиздат, 1992. – 386 с.
2. Александров Э.Л., Кароль И.Л. и др. Атмосферный озон и изменения глобального климата. – Л.: Гидрометеиздат, 1982. – 168 с.
3. Александров Э.Л., Седунов Ю.С. Человек и стратосферный озон. – Л.: Гидрометеиздат, 1979. – 104 с.
4. Александров Э.Л., Тишин А.П., Упэнэк Л.Б. Состав продуктов сгорания ракетных топлив и их локальное влияние на озон. – Метеорология и гидрология, 1996. - №3. – С.5-18.
5. Атмосфера. Справочник. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 510 с.
6. Атмосферный озон. – Тр. Всесоюзной конференции по атмосферному озону. – Суздаль: X, 1998. – М.: Гидрометеиздат, 1990. – 230 с.
7. Баллюзен Ф.В., Ачба З.И., Челибанов В.П. Озон в медицине. – СПб. Сезам – Принт, 2005. – 176 с.
8. Бекорюков В.И.. Некоторые периодичности общего содержания озона. – Метеорология и гидрология, 1985. - №2. – С.59-68.
9. Бекорюков В.И., Захаров Г.Р. Широтно-сезонное распределение парциального давления озона над северным полушарием. – Тр. ЦАО, 1978. - Вып.140. – С.100-116.
10. Бекорюков В.И., Гернандт Х. О возможном стоке озона в полярных районах. – Тр. Всесоюзной конференции по атмосферному озону. – Суздаль, X, 1988. – М.: Гидрометеиздат, 1990. – С.167-171.
11. Белан Б.Д., Заде Т.О., Плотников А.П., Разказчикова Т.М., Скляднева Т.К. Изменение состава воздуха при прохождении атмосферных фронтов в районе Томска. - Метеорология и гидрология, 1999. - №11- С.34-390.
12. Белан Б.Д., Скляднева Т.К. Суточный ход концентрации приземного озона в районе г. Томска. - Метеорология и гидрология, 2001. - №5.- С.50-60.
13. Белан Б.Д. Тропосферный озон. Свойства и роль в природных и техногенных процессах. – Оптика атмосферы и океана, 2008. - Т.21. - №4. – С. 299-322
14. Белан Б.Д. Методы измерения тропосферного озона. – Оптика атмосферы и океана, 2008. - Т.21.- №5. – С. 397-424.
15. Беркалов Б.В., Карпис Е.Е. Кондиционирование воздуха в промышленных и жилых зданиях. – М.: Стройиздат, 1982. – 256 с.
16. Білявський О.В., Крученицький Г.М., Скоробогатий Т.В. Про роль окису хлору в руйнуванні озону. (Альтернативний погляд). - Наукові праці УкрНДГМІ, 2001. – Вип.250. – С.54-61.

17. Блюм О.Б., Будак І.В., Дячук В.А., Сосонкін М.Г., Лавріна А.В. Приземний озон у Києві, умови його утворення і стоку. – Наукові праці УкрНДГМІ, 2002. – Вип.250. – С.61-77.
18. Божков Р.Д. Изменяющийся озоновый слой. – Совместная публикация ВМО и ЮНЕП, 1995. – 32 с.
19. Бойе Х.Дж., Зейлер У., Болин Б. Прочие газы, влияющие на парниковый эффект, и аэрозоли. Парниковый эффект, изменение климата и экосистемы. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – С. 196-241.
20. Борисенков Е.П., Вахмистрова О.Г., Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И., Хеес С.Л. Климат планет. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 96 с.
21. Борисова С.В., Катеруша Г.П. Залежність захворювань на рак шкіри від ультрафіолетової радіації. Проблеми Радіаційної медицини та радіобіології. – Збірник наукових праць. – Київ, 2005. – Вип..11. – С.426-432.
22. Борисова С.В., Катеруша Г.П. Динаміка приземного та загального вмісту озону над північною частиною Чорного моря. Проблеми Радіаційної медицини та радіобіології. – Збірник наукових праць. – Київ, 2005. – Вип..11. – С.433-443.
23. Будыко М.И., Голицын Г.С., Израэль Ю.А. Глобальные климатические катастрофы. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 160 с.
24. Васильченко Л.А., Гуцин Г.П. Измерение плотности озона в приземном слое воздуха в пригороде Ленинграда Воейково. – Тр. ГГО, 1983. - Вып.456. – С.19-27.
25. Вебер В.Р., Корабельников А.И., Пешехонов С.И. Использование озона в лечении язвенной болезни и стерилизации эндоскопического инструмента. – Материалы IV Всероссийской научной практической конференции «Озон и методы эффективной терапии в медицине». – Н. Новгород: 2000. – С. 66-67.
26. Виролайнен Я.А., Поляков А.В., Тимофеев Ю.М. Дистанционное зондирование температуры и газового состава атмосферы с использованием наземных тепловых ИК Фурье-спектрометров. – Оптика атмосферы и океана, 2007. - Т.20. - №3. – С 253-257.
27. Всемирная Метеорологическая Организация. Руководство по метеорологическим приборам и методам наблюдений. – Секретариат ВМО.- Женева-Швейцария, 2000. – ВМО.- №8.- Глава 16. – С.1-18.
28. Гайкович К.П., Кропоткина Е.П., Соломонов С.В. Определение вертикального профиля атмосферного озона по наземным измерениям излучения в миллиметровом диапазоне. – Изв. РАН, Физика атмосферы и океана, 1999. – Т. 35. - №1. – С.86-95.
29. Голицын Г.С., Еланский Н.Ф., Крутцен П.Й. Малые примеси в приземном воздухе над континентальными районами России. – Тезисы докладов на международной теоретической конференции

- "Проблемы гидрометеорологии и окружающей среды на пороге XXI века" – С.-П.: Гидрометеоиздат, 1999. – С.18-19.
30. Грищенко В.Ф., Белявский А.В. и др. Озоноразрушающие легколетучие органические соединения в составе антарктического льда, имеющего дотехногенный возраст. – Бюлетень Українського антарктичного центру. Київ, 1997. - Вип.1. – С.202-207.
  31. Груза Г.В., Ранкова Э.Я. и др. О связи климатических аномалий на территории России с явлением Эль-Ниньо – Южное колебание. – Метеорология и гидрология, 1999. - №5. – С.71-78.
  32. Груздев А.Н., Елохов А.С. Приземное содержание озона на Антарктических станциях "Молодёжная", "Мирный" по измерениям весной 1987, осенью 1988. – Изв. АН СССР, ФАО, 1992. - №1. – С.55-63.
  33. Груздев А.Н., Ситнов С.А. Различия вертикальных распределений озона и метеопараметров в фазах квазидвухлетней цикличности (по данным озонозондов). – Изв. РАН, ФАО, 1997. - Т.33. - №1. – С.91-103.
  34. Губернский Ю.Д., Кореневская Е.И. Гигиенические основы кондиционирования микроклимата жилых и общественных зданий. – М.: Медицина, 1978. – 368 с.
  35. Гуцин Г.К., Загородников А.А., Иващенко С.И., Русяев В.Ф. озоновый щит и здоровье. - Медицина Украины, 1994. - №1. – С.26-27.
  36. Гуцин Г.П., Виноградова Н.Н. Суммарный озон в атмосфере. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983. – 238 с.
  37. Гуцин Г.П. Наблюдения за суммарным озоном на сети станций России и СНГ. – Метеорология и гидрология, 1999. - №6. – С.37-42.
  38. Дворецька І., Сніжко С.І. Динаміка атмосферного озону над територією України. – Київ: Обрії, 2008. – Т.3. – С.16-17.
  39. Дорохов В.М., Зайцев И.Г. и др. Особенности вертикального распределения озона в Восточной Сибири в зимне-весенние периоды 1994-1996 гг. – Метеорология и гидрология, 1998. - №4. – С.44-56.
  40. Еланский Н.Ф., Глущенко Ю.В. и др. Измерения с самолета содержания озона в атмосфере во время солнечного затмения 31-го июля 1981г. – Изв. АН СССР, ФАО, 1983. - Т.19. - №2. – С.206-209.
  41. Жадин Е.А. Долгопериодные вариации озона и циркуляции атмосферы. – Метеорология и гидрология, 1999. - №2. – С.68-80.
  42. Жадин Е.А. Озон и изменение приземной температуры. – Метеорология и гидрология, 2004. - №10. – С.64-73.
  43. Жеребцов Г.А., Коваленко В.А., Молодых С.И., Рубцова О.А. Модель воздействия солнечной активности на климатические характеристики тропосферы Земли. – Оптика атмосферы и океана, 2005. - Т.18. - №12. – С.1042-1050.

44. Жеребцов Г.А., Васильева Л.А., Коваленко В.А., Молодых С.И. Долговременные изменения температуры и теплосодержания тропосферы в XX в. – Оптика атмосферы и океана, 2008.-Т.21.- №6.- С.473-478.
45. Звягинцев А.М., Крученицкий Г.М. О пространственно-временных связях приземной концентрации озона в Евразии. – Изв. РАН, ФАО, 1997. - Т.33. - №1. – С.104-113.
46. Звягинцев А.М., Крученицкий Г.М. Проблема приземного озона. – Земля и вселенная, 1998. - №2. – С.27-31.
47. Зуев В.В., Ельников А.В., Бурлаков В.Д. Лазерное зондирование средней атмосферы. – Томск: РАСКО, 2002. – 352 с.
48. Изменение климата, 2001г.: научные аспекты. Вклад рабочей группы в Третий доклад об оценках МГЭИК. – ВМО, 2001. – 99 с.
49. Израэль Ю.А., Петров В.Н. и др. Моделирование воздействия атмосферных ядерных взрывов на содержание озона в стратосфере. – Метеорология и гидрология, 1990. - №12. – С.5-14.
50. Израэль Ю.А., Груза Г.В., Карцев В.М., Мелешко В.П. Изменения глобального климата. Роль антропогенных воздействий. - Метеорология и гидрология, 2001. - №5. – С.5-20.
51. Калініна І.В., Крученицький Г.М., Сніжко С.І. Вплив глобальних геофізичних факторів на загальний вміст озону над територією України. – Метеорологія, кліматологія та гідрологія, 2005. – Вип.49. – С.60-71.
52. Каменоградский Н.Е., Семёнов В.К. и др. Взаимосвязь вариаций общего содержания озона и двуокси азота в атмосфере. – Метеорология и гидрология, 1990. - №5. – С.27-32.
53. Комаров В.С., Михайлов С.А., Романов Д.Н. Статистическая структура вертикального распределения атмосферного озона. – Изд."Наука", Сибирское отд., 1988. – 76 с.
54. Корабельников А.И., Аксенова С.В., Корабельникова И.А. Методика проведения исследований бактериологического действия озона. – Тр. конф. «Новые технологии в хирургии». Новгород, 1999. – С. 62-64.
55. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 480 с.
56. Маркус Рекс, Гатен П. Match-деятельность по измерению сокращения стратосферного озона – ключевой вклад в Международный полярный год 2007-2008. – Бюллетень ВМО, октябрь, 2007. – 4 с.
57. Мартазинова В.Ф., Иванова Е.К. Характерне черты атмосферной циркуляции в тропосфере при избытке и дефиците озона над территорией Украины. – Наукові праці УкрНДГМІ, 1998. – Вип.246. – С.28-34.

58. Мониторинг качества атмосферного воздуха для оценки воздействия на здоровье человека. – Копенгаген: Европейская серия, 2001. - №85. – 293 с.
59. Нерушев А.Ф., Васильев В.И., Корина Т.В. Временная изменчивость ОСО над центром ЕТР по данным спектрофотометра Брюера. – Тезисы докладов на Международном симпозиуме по атмосферной радиации 12-15 июля, С.-П., 1999.
60. Нерушев А.Ф. Влияние тропических циклонов на региональную изменчивость ОСО. – Метеорология и гидрология, 1996. - №2. – С.33-40.
61. Обзор загрязнения окружающей природной среды в Российской Федерации за 1999г. Состояние озонного слоя. – Москва, 1999. - 12 с.
62. Осечкин В.В., Медведков И.А. О влиянии атмосферного озона на экипаж и пассажиров транспортной реактивной авиации. – Тр. Гидрометцентра СССР, 1980. - Вып.235. – С.120-130.
63. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. – Л.: Гидрометеиздат, 1980. – 287 с.
64. Протокол о борьбе с подкислением, эвтрофикацией и приземным озоном к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния 1979 года. – ООН, 2000. –74 с.
65. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механика). – М.: Наука, 1974. –322 с.
66. Репнев А.И. Естественные и антропогенные источники озonoактивных веществ в атмосфере. – Тр. ЦАО, 1988. - Вып.167.– С.111-121.
67. Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 184 с.
68. Румянцев С.А., Ролдугин В.К. Удаление озона из приземного слоя атмосферы водными каплями. – Метеорология и гидрология, 1998. - №10.– С.38-44.
69. Рябов С.В., Бояринов Г.А. Исторические аспекты развития озонотерапии. – Материалы IV Всероссийской научной практической конференции «Озон и методы эффективной терапии в медицине». - Н. Новгород, 2000. – С.3-8.
70. Санін Ф.П., Санін А.Ф. Озон і СО<sub>2</sub>. Парниковий ефект. – Світогляд, 2008. – Т.9. - №3. \_С.68-71.
71. Семенов С.М., Купина И.М., Кухта Б.А. Тропосферный озон и рост растений в Европе. – Метеорология и гидрология, 1999. – 208 с.
72. Ситнов С.А., Груздев А.Н. Анализ квазидвухлетней цикличности в вертикальных распределениях озона и метеопараметров по данным озонозондов. – Изв. РАН, ФАО, 1996. - Т.32. - №3. – С.370-382.

73. Собельман И.И., Соломонов С.В., Сороченко Р.Л. Миллиметровые волны: новые возможности мониторинга озоносферы. – Вестник РАН, 1993. - Т.63. - №8. – С.721-729.
74. Соломонов С.В., Кропоткина Е.П. и др. Изменения в озоном слое над московским регионом по наблюдениям на миллиметровых волнах. – ФИАН. Краткие сообщения по физике, 1998. - №1. – С.23-27.
75. Состояние окружающей среды в Европе, вторая оценка: обзор. Европейское агенство по проблемам окружающей среды, 2000. – 28 с.
76. Филипов Ю.А., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. – М., 1987. – 35 с.
77. Хргиан А.Х., Кузнецов Д.И. Проблема наблюдений и исследований атмосферного озона. – Москва, МГУ, 1981. – 216 с.
78. Хргиан А.Х. Физика атмосферного озона. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 291 с.
79. Хргиан А.Х. Аномалии атмосферного озона в северном полушарии в 1982-87 гг. Сб. "Атмосферный озон". – М.: Гидрометеиздат, 1999. – С.137-144.
80. Черников А.А., Борисов Ю.А. и др. Воздействие явления Эль-Ниньо 1997-98 гг. на озоновый слой Земли. – Метеорология и гидрология, 1998. - №3. – С.104-110.
81. Черников А.А., Бюро Э.Д. и др. Содержание озона над Россией и прилегающими территориями в 1998 году. – Метеорология и гидрология, 1999. - №2. – С.118-125.
82. Чучалин А.М., Яковлева О.А., Миляев В.А., Котельников С.Н. Ядовитый озон. – ЭкоReal, №2(9), 2006. – 5 с.
83. Шаврина А.В., Дячук В.А., Велес А.А., Блюм О.Б., Сосонкин М.Г., Ночвай В. Моделирование поверхностного озона для г. Киева. – Екологічні проблеми сталого розвитку України. – Київ, 2006. – С.217-229.
84. Шаламянский А.М. Горизонтальное распределение общего содержания озона по данным самолетных измерений 1974-77 гг. – Тр. ГГО, 1980. - Вып.419. – С.126-135.
85. Шаламянский А.М. В Межгосударственном совете по гидрометеорологии. Озонометрическая сеть СНГ. – Метеорология и гидрология, 1993. - №9. – С.100-104.
86. Юшков В.А., Дорохов В.М. и др. Анализ высот тропо-, озоно- и гигропаузы над Якутском в зимне-весенние периоды 1995-97 гг. – Метеорология и гидрология, 1999. - №2. – С.81-86.
87. Air pollution by ozone in Europe in summer 2004. Overview of excedances of EC ozone threshold values during April – September 2004. EEA Technical report, №3, 2005. – 34p.



88. Atmospheric Ozone 1985. – World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project. Report, v.1-2, № 16, 1986.
89. Cao X. L., Hewitt C.N. Build-up artifacts on adsorbents during storage and its effects on passive sampling and gas chromatography-flame ionization detection of low concentrations of volatile organic compounds in air. – *J. Chromatogr. A.*, v.688, 1994. – p. 368-374.
90. Crutzen P.I. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. – *Quart. J.Roy. Met. Soc.*, №408, 1970. – p. 320-325.
91. Frohlich C., Lean J. The Sun's total irradiance: cycles, trends and related climate change uncertainties since 1976. – *Geophys. Res. Lett.*, v.25, №23, 1998. – p. 4377-4380.
92. Hant B.G. The need for a modified photochemical theory of the ozonosphere. – *J.Atm.Sci.*, v.23, №1, 1966. – p. 88-95.
93. Hubbell B.J., Hallberg A., Mc Cubbin D.R., E. Past Health – Related Benefits of Attaining the 8-Hr Ozone Standard. – *Environ. Health Perspect*, v.113, №1, 2005. – p. 73-82.
94. Jacob D., Gilliland A. Modeling the impact of air pollution on global climate change. – *Environ. Manag*, №10, 2005. – p. 24-27.
95. Lean J.L. Observation of the diurnal variation of atmospheric ozone. – *S.Geophys. Res.*, v.87, 1982. – p. 49-73.
96. Mauzerall D.L., Iacov D.J., Fan S.M. Origin of troposphere ozone at remote high northern latitudes in summer. – *J. Geophys. Res. D.*, v.101, №2, 1996. – p. 4175-4188.
97. Mauzerall D.L., Wang X. Protecting agricultural crops from the effects of tropospheric ozone exposure: reconciling science and standard setting in the United States, Europe and Asia. – *Annual Review of Energy and the Environment*, №26, 2001. – p. 237-268.
98. Megie G. Ozone et propriétés oxydantes de la troposphere. – *Meteorologie*, 1996, v. 8, №13, pp.11-28.
99. Nicolet M. Stratospheric ozone: an introduction to its study. – *Revs.Geophys and Space Phys.*, v.13, №5, 1975. – p. 593-636.
100. Nicolet M., Vergson E. L'oxide azoteux dans la stratosphere. – *Aeronomica Acta*, v.91, 1971. – 26 p.
101. Parrish D.D., Fehsenfeld F.C. Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. – *Atmos. Environ*, v.34, №12-14, 2000. – p. 1921-1957.
102. Patz H.W., Valz-Thomas A., Hegglin M.I., Brunner D., Fisher H., Schmidt U. In situ comparison of the NO<sub>y</sub> instruments flown in MOZAIC and SPRUT. – *Atmos. Chem. Phys.*, v.6, №9, 2006. – p. 2401-2410.
103. Rasmussen R.A., Khalil M.A. Atmospheric fluorocarbons and methyl chloroform at the South Pole, 1982. – *Annual issue of the Antarctic Journal of the United States*, v.17, 1983. – p. 203-205.

104. WMO. 1989. Scientific Assessment of Stratospheric Ozone: 1989. – Global Ozone Research and Monitoring Project Report. № 20. Geneva, Switzerland: WMO. – 30 p.
105. Киотский протокол. <http://www.graton.su/kioto114.html>
106. Монреальский протокол. <http://www.graton.su/kioto115.html>
107. Гратон-СК. <http://www.graton.su/kioto123.html>
108. [http://www.murman.ru/ecology/comitet/report99/part1\\_1\\_5.html](http://www.murman.ru/ecology/comitet/report99/part1_1_5.html)
109. [http://www.wmo.ch/pages/publications/bulletin/ozone\\_ru.html](http://www.wmo.ch/pages/publications/bulletin/ozone_ru.html)
110. <http://method.hydromet.ru/publ/sb36.html>

## СКРОЧЕННЯ

АОТ-40	- концентрація вище порогового значення озону (accumulated over threshold)	86
ВМО	- Всесвітня Метеорологічна організація	5, 10, 42, 53, 91
ВРО	- вертикальний розподіл озону	33, 37, 39
ГГФ	- глобальні геофізичні фактори	95
ГДК	- гранично допустима концентрація	73, 75, 83, 84, 90
ГСА	- глобальна служба атмосфери	42
ГХВФ	- гідрохлорофлуоровуглеводні (міжнародне позначення HCFC)	26, 53
ГССO <sub>3</sub>	- глобальна система спостережень за озоном	91
GIZ LINET	- мережа лідарів в різних точках земної кулі	66
DASIBI	- аналізатор концентрації озону фірми DASIBI	64, 75
DIAL	- метод диференціального поглинання	63
DO AC	- дистанційна оптична спектроскопія абсорбції	62
EP AC	- зональна складова вітру у східному секторі Тихого океану	95
МГЕЗК	- міжурядова група експертів по змінах клімату	98
MOZAIC	- програма збору інформації літакового зондування	65
МІПР	- міжнародний полярний рік	54
NATL	- Північно-Атлантичне коливання	95

NACA (NASA) -	(National Aeronautics and Space Administration) національне управління з авіації та дослідження космічного простору	51
НДІ	- науково дослідний інститут	64
NIN0 <sub>3</sub>	- Південне коливання в зоні 5° півн.ш.- 5° півд.ш. та 150° зах.д-90° сх.д.	95
ПАН	- пероксіацетилнітрат	86
ПКО	- приземна концентрація озону	78, 79, 80, 81, 91
ПСХ	- полярні стратосферні хмари	26, 46
СУТОЗОН	- прилад генератору озону в зуболікарській практиці	88
CFCs	- міжнародне позначення хлорофлуоровуглеводнів	22
СТ	- струминна течія	40
SBUV	- супутникове приладдя для визначення вертикального розподілу озону	66
TOMS	- щоденний супутниковий моніторинг озону	9
TROP	- Тропічно-Атлантичне коливання	95
ХФВ	- хлорофлуоровуглеродні сполуки (фреони)	22, 23, 25, 26, 44, 52, 91
ЮНЕП	- програми ООН по навколишньому середовищу	85, 91
Z500	- аномалії індексу зональності температури	96

## ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

	<b>Б</b>				
			Роуленд Ф.	22	
Божков Р.Д.	41				<b>С</b>
Брюер А.	10, 34		Сорокин О.	98	
					<b>Т</b>
Вольф А.	87		Тесла Н.	87	
					<b>Ф</b>
Гетц Ф.	33, 34		Фіш Е.	88	
Гуревич А.В.	47		Фік А.	61	
Гущин Г.К.	4		Фоке	87	
Гущин Г.П.	10				<b>Х</b>
			Хартлі	4, 6, 7, 60	
	<b>Д</b>		Хензлер Й.	88	
Добсон Г.М.	10, 11, 33		Хиггінс І.	8	
Дютш Г.У.	31		Хргіан А.Х.	95	
					<b>Ч</b>
Еберхард М.	87		Чепмен С.	14, 16, 66	
			Чубачі С.	43	
					<b>Ш</b>
Леві Г.	67		Шапнюі	8, 9	
			Шонбейн К.Ф.	4	
	<b>М</b>				
Моліна М.	22				
	<b>Р</b>				

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

<b>Д</b>		<b>О</b>	
"Дірки" озонові	43, 45	Озонометри Гущина	10
		Озонометр TEM-49	75
<b>Е</b>		<b>П</b>	
Ель-Ніньо	51, 52, 97	Протокол Кіотський	29, 47, 98
Ефект Доплера	63	—»— Копенгагенський	98
<b>К</b>		—»— Монреальський	25, 28, 47
Конвенція Віденська	47, 91, 92		85, 92, 93
—»— ООН Рамкова	95		94,95
<b>Л</b>		<b>С</b>	
Ла-Нінья	52, 97	Спектрометр Брюєра	10
		—»— Добсона	10
<b>М</b>		—»— Фур'є	64
Метод DIAL	63	<b>Ф</b>	
—»— DOAC	62	Форсинг тропосферного	
—»— забору проб	60	озону	68
—»— Match	53, 54		
—»— Umkehr	13, 33, 34, 35, 66		
—»— УФ поглинання	60		
—»— хемілюмінесцентний	60		

## ЗМІСТ

Передмова.....	3
Вступ.....	4
1 Фізико-хімічні характеристики озону.....	6
1.1 Хімічні властивості озону.....	6
1.2 Оптичні характеристики озону.....	7
1.3 Вимірювання озону.....	9
2 Утворення та руйнування озону.....	14
2.1 Фотохімічна теорія утворення озону (оксигенний цикл).....	14
2.2 Руйнування озону.....	16
2.2.1 Гідрогенний цикл.....	17
2.2.2 Нітрогенний цикл.....	18
2.2.3 Хлорний цикл.....	20
2.2.4 Хлорофлуоровуглеводні (міжнародне позначення CFCs).....	22
2.2.5 Вплив аерозолів.....	27
3 Розподіл озону у просторі та часі.....	29
3.1 Широтний розподіл озону.....	29
3.2 Вертикальний розподіл озону (ВРО).....	33
4 Глобальні зміни вмісту озону в атмосфері Землі.....	42
4.1 Озонові «дірки» над Антарктикою.....	43
4.2 Зміни атмосферного озону у Північній півкулі.....	47
5 Озон у тропосфері.....	56
5.1 Методи вимірювання тропосферного озону.....	59
5.1.1 Контактні методи вимірювання озону.....	60
5.1.2 Дистанційні методи вимірювання озону у тропосфері... ..	62
5.1.3 Визначення вертикального розподілу озону у тропосфері.....	64
5.1.4 Генератори озону .....	66
5.2 Утворення і руйнування озону у тропосфері.....	67
5.3 Радіаційні ефекти тропосферного озону.....	70
5.4 Озон у приземному шарі.....	71
5.4.1 Добовий хід приземного озону і його варіації.....	72
5.4.2 Річний хід озону у приземному шарі.....	78
6 Вплив озону на навколишнє середовище.....	82
6.1 Вплив озону на людину.....	82
6.2 Вплив озону на тварин.....	84
6.3 Вплив озону на рослини.....	85
6.4 Вплив озону на матеріали.....	87
6.5 Використання озону у медичних цілях.....	87

6.6	Техніка безпеки при контактах з озоном.....	89
7	Міжнародне співробітництво з проблем озону.....	91
	Список літератури.....	99
	Скорочення .....	107
	Іменний покажчик .....	109
	Предметний покажчик.....	110



Навчальне видання

**Борисова Світлана Володимирівна**

## **ОЗОН В АТМОСФЕРІ**

Навчальний посібник

Підпис до друку \_\_\_\_\_ . Формат 60x84/16. Папір офсетний. Ум.  
друк. арк. \_\_\_\_\_. Тираж \_\_\_\_\_. Замовл. \_\_\_\_\_  
Надруковано з готового оригіналу.

---

Одеський гідрометеорологічний інститут  
65016, Одеса-16, вул. Львівська, 15

---