человек и стратосферный ОЗОН



человек и стратосферный ОЗОН



Ленинград Гидрометеоиздат 1979

В монографии дан обзор знаний о стратосферном озоне, его образовании, разрушении и изменениях во времени и пространстве. Рассмотрены основные малые компоненты стратосферы естественного н антропогенного происхождения, их действие на стратосферный озои. Проанализированы теории разрушения озона в результате хозяйственной деятельности (полеты стратосферной авиации, рост использования азотных удобрений, фреонов и других хлорорганических соединений), а также ядерных взрывов в атмосфере. Рассмотрены возможные последствия уменьшения общего содержания озона на биосферу и человека и международные действия, направленные на предотвращение разрушения стратосферного озона.

Популярно написаиная монография представляет интерес для широкого круга читателей, интересующихся проблемой защиты окружающей среды. Для специалистов она может быть полезиа большим количеством приводимых фактических данных и обшириой библиографией.

The monograph presents a survey of all the knowledge available on stratospheric ozone, its production, possible depletion, and time and space variation. The key stratospheric trace constituents of natural and anthropogenic origin and their impact on stratospheric ozone layer are considered. Theories and hypotheses of ozone depletion due to anthropogenic activities (emissions from supersonic aircrafts, use of nitrogen fertilizers, emissions of freons and other chlorocarbon compounds) and nuclear explosions in the atmosphere are analyzed. The potential impacts of the ozone reduction on the environment and human health and international actions towards preventing stratospheric ozone depletion are reviewed.

The popularly written monograph will be of interest for a wide variety of readers studying the environmental protection problem. Thanks to a large quantity of factual data and comprehensivenees it will be useful for specialists working in different fields.

В течение 70-х годов внимание мировой общественности было привлечено к проблеме стратосферного озона - к проблеме, которой до этого интересовалось сравнительно небольшое число ученых специалистов в области метеорологии и аэрономии. Это обусловлено, с одной стороны, всеобщим беспокойством о растущем загрязнении природной среды и, с другой стороны, сенсационными заявлениями в широкой печати. Начиная с 1970 г. ученые выдвигают гипотезы о возможном разрушении стратосферного озона под действием выброса в атмосферу выхлопных газов от двигателей сверхзвуковых самолетов, хлорфторметанов (фреонов), роста использования удобрений и т. д. Поскольку стратосферный озон задерживает биологически активное ультрафиолетовое излучение Солнца, то его разрушение может привести к таким последствиям, как «...рак кожи, вызванный облучением интенсивной ультрафиолетовой радиацией; подавление фотосинтеза растений, уменьшение их роста и даже гибель некоторых растений под действием ультрафиолетового излучения...» [114]. Эти эффекты могут проявиться даже при несущественном уменьшении содержания озона. Так, например, утверждается [313], что «... уменьшение озона на 5% может привести к 20000 - 60000 дополнительных случаев заболевания раком кожи в год в США...».

Проблема стратосферного озона в значительной степени переходит из области науки в области политики и экономики. Так, возможное действие на стратосферный озон явилось одной из причин для ограничения полетов в США англо-французского сверхзвукового пассажноекого самолета «Конкорд». В США принимаются меры по отраиичению производства и использования фреонов в аэрозольных баллонах [96, 145]. Эта мера затрагивает интересы ряда отраслей промышленности, в которых в США занято 600 000 человек [253], а в Англии — около 50 000 [105]. Проблема стратосферного озона явилась предметом обсуждения созванной в марте 1977 г. Программой ООН по окружающей среде (ЮНЕП) представительной конференции [180].

Следует, однако, упомянуть, что некоторые ученые не склонны считать проблему разрушения озона реальной. Публикуются даже высказывания, в которых «...предлагается прогнозы разрущения озона принять почти наверняка ошибочными и преувеличенными, а биологические эффекты, вытекающие из допущения, что теории верны, считать натянутыми и даже вводящими в заблужденне...» [293].

Учитывая большой интерес к проблеме атмосферного озона, социально-экономические аспекты возможных последствий его уменьшения или мероприятий по его защите, авторы в простой форме излагают современные представления об озоне и оценках его изменения под действием антропогенных факторов, обсуждают возможные последствия уменьшения содержания озона. Аналогичные вопросы в той или иной степени рассмотрены в опубликованных в СССР обзорах [14, 27, 29, 46].

2. Озон в стратосфере

Озон, являющийся малой примесью в атмосфере, был открыт в 1840 г. швейцарским химиком Шенбейном. Он является аллотропным видоизменением кислорода с трехатомной молекулой О₃. Его плотность при нормальном давлении и температуре 0°С равна 2,143 · 10⁻³ г/см³. При температуре —111,9°С озон превращается в темно-синюю жидкость, а при температуре —192,7°С в темно-фиолетовые кристаллы. Критическая температура жидкого озона равна —12,1°С, а критическое давление — 54,6 атм. Характерный запах озона ощущается уже при концентрации его в воздухе 10⁻⁴%.

Озон является химически нестойким соединением: в чистом воздухе при малых концентрациях он разлагается сравнительно медленно, но при повышении температуры до 100°С или в присутствии двуокиси азота, хлора или окислов тяжелых металлов (меди, железа, марганца) озон быстро разлагается с образованием молекулярного (О2) и атомарного (О) кислорода. Образование высокоактивного атомарного кислорода обусловливает сильные окислительные свойства озона. При обычной температуре озон окисляет металлы, за исключением золота и металлов платиновой группы. Способность озона выделять иод из раствора иодистого калия используется для его количественного определения. Обусловленная окислительными процессами хемилюминесценция (свечение) органических красителей--эйхрозина, рибофлавина, люминола, родамина В и родамина Стакже используется для определения содержания озона, в частности, в хемилюминесцентных озонозондах.

В приземной атмосфере озон был обнаружен и начал регулярно измеряться с 1873 г. Однако в верхней атмосфере озон

был обнаружен только в 1881 г. ирландским химиком Гартли по поглощению ультрафиолетового излучения Солнца. Достаточно точные определения общего содержания озона в атмосфере были проведены лишь в 1920 г. Фабри и Бюиссоном с помощью двойного спектрографа. Начиная с этого времени быстро развивается озонометрия. Исследования Ламбера, Дежардена, Шалонжа, Добсона в 1926—1928 гг. позволили установить, что основное количество атмосферного озона находится в стратосфере на высотах 20—50 км.

Значение стратосферного озона определяется его оптическими свойствами - способностью поглощать ультрафиолетовое излучение Солнца с длиной волны менее 280-300 им. На рис. 1 показан спектр поглощения озона в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра. Главная полоса поглощения озона --полоса Гартли (Хартли), простирающаяся от 200 до 300 нм. В этой электронной полосе поглощения на общий континуум накладываются многочисленные слабые дополнительные полосы, отстоящие друг от друга примерно на 1 нм. Максимальное поглошение в полосе Гартли достигает 132 см⁻¹ на длине волны 253,65 нм. Это означает, что слой озона толщиной 3 мм при нормальном давлении будет ослаблять излучение в 10⁴⁰ раз. К полосе Гартли примыкает область более слабых полос Хюггинса (Геггинса), занимающая диапазон длин волн от 300 до 360 нм. В этой области на фоне довольно слабого континуума наблюдаются достаточно резкие минимумы и максимумы, которые используются для измерения содержания озона по ослаблению излучения внеземных источников света — Солнца, Луны, звезд. Озон обладает слабым поглощением и в видимой части спектра, в диапазоне длин волн от 440 до 850 нм (полоса Шаппюи). Ряд колебательно-вращательных полос поглощения озона расположен в инфракрасной части спектра. Из них наиболее интересна узкая, но сильная полоса поглощения при $\lambda = 9,57$ мкм (волновое число 1043 см⁻¹). Поглощение в этой полосе уходяшего теплового излучения Земли используется для измерения со спутников общего содержания озона [222, 263, 265], а с некоторыми ограничениями [7] и его вертикального распределения.

Сильное поглощение озона в ультрафиолетовой части спектра предотвращает попадание на поверхность Земли биологически активного излучения Солнца в диапазоне 250—320 нм, разрушающего важнейшие биологические элементы — белки и нуклеиновые кислоты. Кроме того, поглощение озоном ультрафиолетового излучения приводит к нагреванию озоносодержащих слоев стратосферы и в значительной степени определяет ее тепловой режим и, тем самым, динамические процессы, протекающие в стратосфере.

Озон в стратосфере образуется из основного компонента атмосферы — молекулярного кислорода под действием ультрафиолетового излучения Солнца в результате фотохимических



Рис. 1. Спектр поглощения озона в полосах Гартли (a), Хюггинса (б), Шаппюи (в) [156].

реакций. Основы фотохимической теории образования стратосферного озона были заложены в 1930 г. английским физиком Чепменом. В соответствии с этой теорией, образование озона начинается с фотодиссоциации молекулярного кислорода:

$$O_2 + h v \to O + O. \tag{P1}$$

Энергия диссоциации молекулярного кислорода составляет 5,115 эВ, что соответствует энергии кванта света длиной волны 242,4 нм. При участии третьего тела, которым могут быть присутствующие в атмосфере молекулы кислорода или азота, происходят две конкурирующие реакции:

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M, \tag{P2}$$

$$O + O + M \rightarrow O_2 + M. \tag{P3}$$

Преобладание той или другой реакции определяется отношением концентраций атомарного и молекулярного кислорода. Реакция рекомбинации (РЗ) преобладает на высотах более 60 км, где значительная часть кислорода находится в диссоциированном состоянии, а на меньших высотах определяющей является реакция (Р2), ведущая к образованию озона. Реакция (Р2) является основным источником озона в стратосфере. Стоком для озона, по Чепмену, являются реакции

$$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2, \tag{P4}$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O_4$$
 (P5)

Фотодиссоциация озона (P5) происходит при действии излучения с длиной волны менее 1134 нм, т. е. в ультрафиолетовой, видимой и ближией инфракрасной областях спектра. Образование озона по реакции (P2) происходит главным образом на высотах 30—70 км, поскольку ниже жесткое УФ излучение, необходимое для фотодиссоциации молекулярного кислорода, почти не проникает, а разрушение озона по реакции (P5) происходит на всех высотах, вплоть до поверхности Земли.

Неоднократные попытки расчета по реакциям (P1)—(P5) вертикального распределения и общего содержания озона всегда приводили к завышенным значениям последнего, и было высказано предположение [177], что реакции, предложенные Чепменом, не исчерпывают всех процессов с участием озона, протекающих в стратосфере. Сначала была рассмотрена роль водородосодержащих соединений [178]. В атмосфере, содержащей кислород и водород, может протекать по крайней мере 35 различных химических реакций [248], однако существенную роль в процессе образования и разрушения озона, по современным воззрениям, играют 9 из них. Реакции

$$H+O_3 \rightarrow OH+O_2$$
, (P6)

$$O + OH \rightarrow H + O_2 \tag{P7}$$

иногда называют водородным каталитическим циклом, поскольку атомарный водород после протекания этих двух реакций остается в неизменном виде, а озон и атомарный кислород удаляются из атмосферы подобно реакции (Р4). Две следующие реакции образуют гидроксильный цикл:

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$$
, (P8)

$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2.$$
 (P9)

Следствием этих двух реакций является образование из двух молекул озона трех молекул кислорода. Пергидроксил, образующийся при реакции (P8), может взаимодействовать и с атомарным кислородом:

$$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2.$$
 (P10)

Последовательное протекание реакций (Р8) и (Р10), как и в случае реакции (Р6) и (Р7), приводит к удалению озона и атомарного кислорода с восстановлением гидроксила.

Источником гидроксила и атомарного водорода в стратосфере являются реакции с молекулами водорода и воды возбужденных атомов кислорода О (¹D):

$$O(^{1}D) + H_{2} \rightarrow H + OH, \qquad (P11)$$

$$O(^{1}D) + H_{2}O \rightarrow OH + OH.$$
 (P12)

В атмосфере возбужденные атомы кислорода образуются при фотодиссоциации молекулярного кислорода по реакции (P1) квантами света с длиной волны менее 175,9 нм и при фотолизе озона по реакции (P5) квантами с длиной волны менее 308 нм. Кроме реакции (P8), пергидроксил образуется и при реакции атомарного водорода с молекулой кислорода при участии третьего тела:

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M.$$
 (P13)

Стоком для реакционноспособных радикалов является образование молекул воды по реакции

$$OH + HO_2 \rightarrow O + H_2O.$$
 (P14)

О присутствии в стратосфере окислов азота было известно с 40-х годов, и их роль в процессах, протекающих в мезосфере и ионосфере, неоднократно обсуждалась [73, 247], однако лишь в 1970 г. Крутцен [112] рассмотрел их влияние на озон. В атмосфере, содержащей соединения кислорода, водорода и азота, может протекать до 50 фотохимических реакций [248], однако

8

важнейшими из них в настоящее время считаются реакции азотного каталитического цикла (цикла окислов азота):

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$
, (P15)

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
. (P16)

Источником окиси (NO) и двуокиси (NO₂) азота в стратосфере является поступающая из тропосферы закись азота (N₂O). Закись азота образуется в почве и в поверхностном слое океана и, будучи инертным малорастворимым газом, переносится в стратосферу, где, взаимодействуя с возбужденными атомами кислорода, образует окись азота:

$$N_2O + O(^1D) \rightarrow NO + NO.$$
 (P17)

Другим возможным источником окислов азота в стратосфере может быть диссоциация молекулярного азота под действием жесткого ультрафиолетового излучения Солнца на высотах более 80 км, космических лучей [249, 296] и под действием корпускулярного излучения, в частности электронов с высокой энергией [314], которые могут проникать в стратосферу в средних и высоких геомагнитых широтах. Образующиеся атомы азота быстро реагируют с молекуляриым кислородом:

$$N+O_2 \rightarrow NO+O.$$
 (P18)

Стоком для окислов азота является реакция образования азотной кислоты:

$$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M.$$
 (P19)

Следует обратить внимание на то, что эта реакция, протекающая с участием третьего тела, является стоком не только для окислов азота, но и для гидроксила, разрушающего озон по реакциям (P8) и (P9).

В 1974 г. было показано [309, 331] влияние на озон присутствующих в стратосфере окислов хлора. Хлор в стратосфере может участвовать более чем в 70 реакциях [323], но особо сильное влияние на озон могут оказывать три из них. Атомарный хлор быстро реагирует с озоном с образованием моноокиси хлора $C1+O_3 \rightarrow C1O+O_2$, (P20)

которая вступает в реакции

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2, \tag{P21}$$

$$ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$$
 (P22)

с восстановлением атома хлора. Источником атомов хлора в стратосфере является фотодиссоциация соединений хлора:

$$HC1 + hv \rightarrow H + C1, \tag{P23}$$

$$\operatorname{CCl}_4 + h_{\mathcal{V}} \rightarrow \operatorname{CCl}_2 + \operatorname{Cl}_2,$$
 (P24)

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl_1$$
 (P25)

9

а также взанмодействие хлорнстого водорода с гидроксилом: HC1+OH→H₂O+C1, (P26)

Стоком для атомов хлора является образование хлористого водорода:

$$C1 + HO_2 \rightarrow HC1 + O_2$$
, (P27)

$$C1 + H_2O_2 \rightarrow HC1 + HO_2, \qquad (P28)$$

$$C1 + CH_4 \rightarrow HC1 + CH_3$$
, (P29)

$$C1 + HNO_3 \rightarrow HC1 + NO_3.$$
 (P30)

Необходимо отметить, что реакция (Р27) прерывает одновременно и гидроксильный цикл, а реакции (Р28) и (Р30), связывая активный хлор, освобождают активные соединения водорода и азота. Подобно хлору ведет себя в атмосфере и бром [333].

Наряду с перечисленными, на содержание озона влияют реакции и между другими малыми компонентами. Например, метан, являющийся одним из стоков атмосферного хлора (Р29), может быть стоком и для гидроксила:

$$CH_4 \rightarrow H_2O \rightarrow CH_3.$$
 (P31)

(P32)

Реакция образования нитрата хлора [126] С1О+NO₂→С1ОNO₂

является стоком одновременно и для хлора и для окислов азота. Высказано предположение [37] о том, что взаимодействие сернистого газа с атомарным кислородом

$$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$$
 (P33)

должно приводить к уменьшению содержания озона, а образующийся при этом серный ангидрид, соединяясь с водой, формирует капли сернокислого стратосферного аэрозоля. Поставлен также вопрос о роли ионного цикла разрушения озона [8, 34, 46]:

$$O_2^- + O_3 \to O_2^- + O_3^-,$$
 (P34)

$$O_3^- + O_3 \to O_2^- + 2O_2.$$
 (P35)

Отрицательно заряженные ионы в стратосфере образуются при действии жестких солнечных и космических излучений, естественной и искусственной радиоактивности. Однако недостаток данных об ионном составе стратосферы не позволяет оценить вклад реакций (РЗ4) и (РЗ5) в общий баланс стратосферного озона.

Практически ничего не известно о влиянии частиц стратосферного аэрозоля, на озон, хотя высказываются [95, 187] предположения, что гетерофазные реакции на поверхности аэрозольных частиц могут оказывать сильное влияние на фотохимические процессы в стратосфере. Роль отдельных реакций в стратосфере зависит от скорости их протекания, которая пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Например, для бимолекулярной реакции (реакции второго порядка) А+В скорость описывается выражеиием

$$d[A]/dt = d[B]/dt = k[A][B],$$
 (1)

где квадратные скобки, означают концентрацию соответствующего компонента в мол/см³, а k — константу скорости реакции, измеряемую в см³/(мол·с). Для трехмолекулярных реакций (реакций третьего порядка) A+B+C скорость описывается выражением

$$d[A]/dt = d[B]/dt = d[C]/dt = k[A][B][C].$$
 (2)

В данном случае константа скорости измеряется в см⁶/(мол² · с). Константа скорости реакции является ее важнейшей характеристикой и определяется многими факторами: энергией активации, вероятностью столкновения реакционноспособными участками молекул (стереофактор) и многими другими. Для большинства реакций константа скорости зависит от температуры. Эта зависимость описывается уравнением Аррениуса

$$k = \operatorname{Aexp}\left(-B/T\right). \tag{3}$$

Сводки констант скорости реакций, протекающих в стратосфере, даны, например, в технической записке Национального бюро стандартов США [164], в обзоре [61] и в рекомендациях экспертов ВМО [150]. К сожалению, далеко не для всех реакций константы скорости известны с достаточной точностью. В табл. 1 приведены данные о константах скорости основных реакций с оценкой их точности.

Предпринимались попытки оценить вклад различных циклов в глобальный сток стратосферного озона. По оценке Джонстона [187], около 1,2% образующегося озона поступает в тропосферу, 17% разрушается по кислородному циклу, 11% — по водородному, остальные 70% — по азотному. Близкие значения были получены Тальрозе с сотрудниками [49]: 17% озона разрушается по кислородному циклу, 9% — по водородному, 70% — по азотному и 4% — по хлорному.

Кроме фотохимических реакций на содержание озона влияют и динамические процессы в стратосфере — турбулентный и упорядоченный перенос по вертикали и по горизонтали. Совокупность этих процессов приводит к довольно неоднородному распределению количества озона в атмосфере и к значительной его изменчивости во времени. Общее количество озона (Ω или X) выражается обычно через толщину в сантиметрах слоя, который бы он образовал, будучи приведен к нормальному давлению (760 мм рт. ст.) и нормальной температуре (0°С). Эта единица измерения обозначается через атм-см, величину 10^{-3} атм-см

Таблица 1

•

Константы скорости искоторых реакций, важиых для стратосферы, и оценка их точности при 230 К [150]

Реакция	k	± ig k
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$2,1 \cdot 10^{-12} \exp(-1450/T)$	0,08
$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$9,1 \cdot 10^{-12}$	0,03
$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1, 2 \cdot 10^{-13} \exp(-2450/T)$	0,04
$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	$1,55 \cdot 10^{-32} \exp(+584/T)$	0,05
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$5, 5 \cdot 10^{-12} \exp(-3220/T)$	0,1
$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$8,2 \cdot 10^{-11} \exp(-410/T)$	0,1
$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	$2 \cdot 10^{-11} \exp(-800/T)$	0,15
$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$	$2 \cdot 10^{-11} \exp(-1070/T)$	0,15
$O(^{1}D) + N_{2}O \rightarrow N_{2} + O_{2}$	5,5 - 10-11	0,1
$O(^{1}D) + N_{2}O \rightarrow NO + NO$	5,5 - 10-11	0,1
$O(^{1}D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2, 3 \cdot 10^{-10}$	0,1
$O(^{1}D) + CH_{4} \rightarrow OH + CH_{3}$	1,3 - 10-10	0 ,05
$O(^{1}D) + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_2O$	$1, 4 \cdot 10^{-11}$	0,1
$O(^{1}D) + N_2 + M \rightarrow N_2O + M$	3,5 · 10-37	0,5
$O(^{1}D) + H_{2} \rightarrow OH + H$	9,9.10-11	0,05
$O(^{1}D) + N_{2} \rightarrow O + N_{2}$	$2,0 \cdot 10^{-11} \exp(+107/T)$	0,05
$O(^{1}D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	2,9 · 10 ⁻¹¹ exp (+67/T)	0,1
$O(^{1}D) + O_{3} \rightarrow O_{2} + O_{2}$	1,2 · 10-10	0,1
$O(^{1}D) + O_{3} \rightarrow O_{2} + O + O$	1,2 · 10-10	0,1
$O(^{1}D) + HCI \rightarrow OH + CI$	1,4 · 10-10	0,05
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	3 · 10-11	0,25
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2, 5 \cdot 10^{-12}$	0,3
$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	8 · 10 ⁻¹²	$\left\{\substack{+0,15\\-0,45}\right.$
$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$7, 3 \cdot 10^{-14} \exp(\tau - 1275/T)$	0,3
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1,5 \cdot 10^{-12} \exp(-1000/T)$	0,15
$OH + HNO_3 \xrightarrow{\prime} H_2O + NO_3$	8 - 10 ⁻¹⁴	0,05
$O + OH \rightarrow HO_2$	4,2 · 10-11	0,15
$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	3,5 · 10-11	0,15
$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$2,75 \cdot 10^{-12} \exp(-2125/T)$	0,15
$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$2,1 \cdot 10^{-32} \exp(+290/T)$	0,1
$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-10} \exp(-560/T)$	0,15

Реакция	k	± lg k
$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$1 \cdot 10^{-11} \exp(-550/T)$	0,2
$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$1,25 \cdot 10^{-32} \exp(+900/T)$	0,15
$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$1 \cdot 10^{-11} \exp(-750/T)$	0,15
$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	1,4 · 10-13	0,1
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	$2,35 \cdot 10^{-12} \exp(-1710/T)$	0,1
$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	$2,7 \cdot 10^{-11} \exp(-257/T)$	0,06
$O + CIO \rightarrow CI + O_2$	7,7 · 10 ⁻¹¹ exp (-130/T)	0,1
$NO + ClO \rightarrow Cl + NO_2$	$1,0 \cdot 10^{-11} \exp(+200/T)$	0,15
$OH + HCI \rightarrow CI + H_2O$	$3,0 \cdot 10^{-12} \exp(-425/T)$	0,05
$CI + CH_4 \rightarrow HCI + CH_3$	$7, 3 \cdot 10^{-12} \exp(-1260/T)$	$\left \begin{array}{c} +0,06\\ -0,18 \end{array} \right $
$CI + HO_2 \rightarrow HC1 + O_2$	3 · 10-11	0,3
$CIO + NO_2 + M \rightarrow CIONO_2 + M$	$\frac{3,3 \cdot 10^{-23} T^{-3,34}}{1+8.7 \cdot 10^{-9} T^{-0.6} [M]^{0.5}}$	$\left\{\substack{+0,15\\-0,06}\right.$
$O + HCI \rightarrow CI + OH$	$1.14 \cdot 10^{-11} \exp(-3370/T)$	0,13
$CI + OH \rightarrow O + HCI$	$1,0.10^{-11}\exp(-2970/T)$	0,13
$CI + H_2 \rightarrow HCI + H$	$3,5 \cdot 10^{-11} \exp(-2290/T)$	0,06
$C1 + HNO_3 \rightarrow HC1 + NO_3$	$1,0.10^{-11}\exp(-2170/T)$	0,3
$CI + NO_2 + M \rightarrow CINO_2 + M$	7,2 · 10-31	0,3
$CI + NO + M \rightarrow CINO + M$	$1, 7 \cdot 10^{-32} \exp(+530/T)$	0,3
$CI + CINO \rightarrow NO + Cl_2$	3,0 · 10-11	0,1
$C_1 + O_2 + M \rightarrow CIOO + M$	1,7 · 10-33	$\left\{ \substack{+1,0\\-0,5} \right\}$
$CIOO + M \rightarrow Cl + O_2 + M$	$5,8 \cdot 10^{-9} \exp(-3580/T)$	$\left\{ \substack{+1,0\\-0,5} \right\}$
$Cl + ClOO \rightarrow Cl_2 + O_2$	1,6 · 10-10	$\left\{\begin{array}{c} +0,3\\ -1,0\end{array}\right.$
$Cl + ClOO \rightarrow ClO + ClO$	1,1 · 10-11	$\begin{cases} +0,5\\ -1,0 \end{cases}$
$CIO + HO_2 \rightarrow HOCI + O_2$	2 • 10-13	1,0
$CIO + BrO \rightarrow Br + OCIO$	$6,7 \cdot 10^{-12}$	0,18
$ClO + BrO \rightarrow Br + ClOO$	6,7 · 10-12	0,18
$CIO + CIO \rightarrow CI + CIOO$	$1 \cdot 10^{-12} \exp(-1238/T)$	0,1
$CIO + CIO \rightarrow CI_2 + O_2$	$5 \cdot 10^{-13} \exp(-1238/T)$	0,1
$CIO + CIO \rightarrow CI + OCIO$	$2, 1 \cdot 10^{-12} \exp(-2200/T)$	0,55
$CIO + O_3 \rightarrow CIOO + O_2$	$1 \cdot 10^{-12} \exp(-4000/T)$	$\left\{\substack{+0,3\\-1,0}\right\}$

Реакция	k	± ig k
$CIO + O_3 \rightarrow OCIO + O_2$	$1 \cdot 10^{-12} \exp(-4000/T)$	$\left \begin{array}{c} +0,3\\ -1,0 \end{array} \right $
$C1 + OCIO \rightarrow CIO + CIO$	5,9 · 10-11	0,1
$NO + OCIO \rightarrow NO_2 + CIO$	$2,5 \cdot 10^{-12} \exp(-600/T)$	0,3
$O + OCIO \rightarrow CIO + O_2$	$2 \cdot 10^{-11} \exp(1100/T)$	0,3
$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$	$3,0.10^{-11}\exp(-937/T)$	0,1
$O + BrO \rightarrow Br + O_2$	$3 \cdot 10^{-11}$	0,4
$NO + BrO \rightarrow Br + NO_2$	$2, 1 \cdot 10^{-11}$	0,18
$BrO + BrO \rightarrow 2Br + O_2$	$2,9 \cdot 10^{-11} \exp(-450/T)$	0,18
$BrO + O_3 \rightarrow Br + 2O_2$	< 10-14	
$Br + H_2O_2 \rightarrow HBr + HO_2$	$5 \cdot 10^{-12} \exp(-1570/T)$	0,3
$Br + HO_2 \rightarrow HBr + O_2$	$5 \cdot 10^{-12}$	0,7
$OH + HBr \rightarrow H_2O + Br$	$5,1 \cdot 10^{-12}$	0,18
$O + HBr \rightarrow OH + Br$	$7,6 \cdot 10^{-12} \exp(-1571/T)$	0,4
$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	$3, 3 \cdot 10^{-12} \exp(-500/T)$	1,0
$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$1, 6 \cdot 10^{-13} \exp(-3300/T)$	1,0
$CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$	$3 \cdot 10^{-11} \exp(-250/T)$	0,2
$CH_2O + O \rightarrow OH + HCO$	$2 \cdot 10^{-11} \exp(-1450/T)$	0,2
$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	6 · 10-12	0,2

часто называют единицей Добсона (Д. Е.). Среднее глобальное содержание озона в атмосфере составляет около 300 Д. Е. Изменения среднезонального общего содержания озона в течение года на разных широтах показаны на рис. 2. Минимальные маломеняющиеся в течение года количества озона наблюдаются в экваториальной зоне. В высоких широтах содержание озона больше, отмечается четко выраженный сезонный ход с максимумом весной в северном полушарии и весной—летом в южном. Несмотря на меньшее содержание озона в единичном по площади столбе воздуха, в тропиках вследствие их большой площади содержится значительная часть атмосферного озона. В табл. 2 приведена доля атмосферного озона, содержащегося в различных широтных поясах Земли. Половина всего атмосферного озона сосредоточена в поясе от 35° с. ш. до 35° ю. ш.

В пределах широтных поясов общее содержание озона распределено также неравномерно. Среднегодовое распределение общего содержания озона, полученное осреднением данных измерений с июля 1957 г. по июнь 1970 г., показано на рис. 3. Как широтное, так и долготное распределение общего содержания озона определяется потоками воздуха в верхней атмосфере. Области максимального содержания озона (озонные гребни) обусловлены основными потоками стратосферного воздуха над восточными районами Америки, Азии и в меньшей степени над восточной Европой [124]. Сезонные изменения содержания озона



Рис. 2. Изменение общего содержания озона (Д. Е.) в течение года на разных широтах северного и южного полушарий [124].

в высоких широтах объясняются перестройками термобарического поля стратосферы, хотя, как правило, изменения общего содержания озона обнаруживаются несколько ранее, чем изменения термобарического поля [11, 32, 52].

Измерения вертикального распределения озона начинались в 1930 г. оптическим методом с использованием так называемого

Таблица 2

Ши ротный пояс, °	Полушарне		III HOOTHNR	Полушарие		
	северио е	южное	пояс,	северное	южное	
0-1010-2020-3030-4040-50	14,5 14,7 14,1 15,0 13,9	15,1 14,4 15,2 15,4 14,3	50-60 60-70 70-80 80-90	11,8 8,7 5,6 1,8	11,8 7,7 4,7 1,5	

Доля (%) атмосферного озона, содержащегося в различных широтных поясах [33]

«эффекта обращения», наблюдаемого при измерении рассеянного света неба. Начиная с 1957 г. для измерения вертикального распределения озона стали широко использоваться



Рис. 3. Средиегодовое распределение общего содержания озона (Д. Е.) за период 1957—1970 гг. [216].

озонозонды, поднимаемые на баллонах до высот 30—35 км. На рис. 4 показано среднее вертикальное распределение озона в низких, умерениых и высоких широтах северного полушария в весеннее время (март—апрель). В тропиках высокорасположенный слой озона (высота максимального содержания 24—27 км) содержит сравнительно небольшое — примерно 260 Д. Е.— общее количество озона; в умерениых широтах слой озона расположен ниже (максимум на 19—21 км), но содержит большее — около 340 Д. Е. — количество озона. В полярных областях слой озона очень низкий (максимум концентрации на 13— 15 км) и мощный: общее количество озона в нем нередко превышает 400 Д. Е.



Рис. 4. Среднее вертикальное распределение содержания озона в низких (9°), средних (47°) и высоких (85°) широтах [124].

На рис. 5 приведен меридиональный разрез высотного содержания озона от Южного полюса до Северного. Экваториальный минимум общего содержания озона обусловлен высокой тропосферой, бедной озоном. Высотное распределение озона в разных широтах объясняется условиями его образования, переноса и разрушения: основное количество озона образуется вследствие фотохимических процессов в тропической стратосфере и переносится к полюсам, причем этот поток имеет нисходящую компоненту. Через тропопаузу озон проникает в тропосферу и разрушается как гетерофазными реакциями на поверхности Земли [135], сомогенными -- фотохимическими так И.

2 Заказ № 204

реакциями в тропосфере [276]. В летнее время, после весенней перестройки потоков в стратосфере, упорядоченный переиос озона в полярную область уменьшается, что приводит к снижению его общего содержания в летнем полушарии.

Вертикальное распределение концентрации озона изменяется не только от сезона к сезону, оно подвержено и более быстрым изменениям. На рис. 6 показаны среднеширотный профиль озона стандартной атмосферы США и два вертикальных профиля, измеренные озонозондами с интервалом 4 ч на ст. Альбукерке. Резкое изменение содержания озона в слое 13—15 км объясняется затоком полярного воздуха, богатого озоном. Такое



Рис. 5. Меридиоиальный разрез высотного содержания озона (нбар) для марта—апреля [124].

многомодовое распределение называют комбинированным [55], в отличие от более простых, показанных на рис. 4.

На рис. 7 показаны среднеширотные профили содержания озона и его изменчивости, найденные по результатам 443 зондирований за период с 1965 по 1973 г. на ст. Аспендейл, Австралия. Вариации концентрации озона в нижней стратосфере могут достигать 50—80%. На различных высотах они вызываются разными процессами. Вклад процессов разного временного масштаба показан в табл. 3.

На высотах, превышающих уровень 200 мбар, основной вклад в изменчивость дает сезонный ход, влияющий на фотохимическое образование озона, а на меньших высотах, где роль фотохимических процессов существенно ниже, изменчивость обусловлена динамикой атмосферы, синоптическими и мезомасштабными процессами. Увеличение вклада указанных процессов на уровне 10 мбар объясняется ошибками измерений («приборный шум»), которые в этой области заметно возрастают. Близкие



2*

	Процесс				
Уровень, мбар	тренд	межгодовой	сезонный	синоптический и мезомасштабный	
$10 \\ 40 \\ 200 \\ 500 \\ 1000$	3,8 2,7 0,91 3,5 0,13	21,2 8,7 7,5 8,3 11,3	24,4 66,3 44,9 24,2 16,3	50,6 22,2 46,6 64,0 72,4	

Вклад (%) процессов различного масштаба в общую изменчивость концентрации озона на разных высотах [262]

результаты по изменчивости высотного распределения концентрации озона, приведенные в табл. 4, были получены при обработке 8000 профилей, измеренных методом обращения на озонометрической сети в 1956—1966 гг.

Таблица 4

Относительная изменчивость концентрации озона на различных высотах [84]

Высота, км	Изменчивость, %	Высота, км	Изменчивость, %	Высота, км	Изменчивость, %
5-10 10-15 15-19	45 40 35	19-2424-2828-33	17 7 8	$33-38 \\ 38-43 \\ > 43$	14 12 22

Очень сильные возмущения вертикального распределения концентрации озона и его общего содержания вызывают струйные течения — узкие потоки большой протяженности в верхней тропосфере и нижней стратосфере. Струйные течения харакгеризуются большими скоростями ветра (более 30 м/с) вдоль оси и большими градиентами скорости ветра как по вертикали, так и по горизонтали. Хотя многие характеристики струйных течений изучены достаточно хорошо, причины их возникновения до конца не ясны. В левой части (циклоническая периферия) струйного течения наблюдается максимальное содержание озона, а в правой части (антициклоническая периферия) — пониженное содержание [17, 54, 55, 136].

На рис. 8 а приведен вертикальный разрез атмосферы от м. Канаверал (м. Кеннеди) (28,5° с. ш.; 80,6° з. д.) до Гуз-Бей (53,3° с. ш.; 60,4° з. д.) 8 февраля 1967 г. Изолинии содержания озона хорошо показывают границу между богатым озоном полярным воздухом (на рисунке справа) и тропическим воздухом, содержащим мало озона (на рисунке слева). В области струйных течений, как правило, наблюдается разрыв тропопаузы и содержащий много озона стратосферный воздух может попадать в тропосферу. На рис. 86 показано изменение общего содержания озона вдоль линии разреза. Видно, что возмущающее влияние струйного течения распространяется до 1000 км от его оси. Высказано предположение [21], что вертикальное перемещение



 а — вертикальный профиль содержания озона (нбар) при струйном течении. Перекрестье — ось струйного течения. б — распределение общего содержания озона Ω [259].

воздуха с обеих сторон струйного течения обусловлено «закрученностью» потока вдоль оси струи. Однако в данном случае не ясно, что является причиной, а что следствием. Возможно, именно восходящие и нисходящие потоки с разных сторон струйного течения приводят к его «закрученности». Аналогичный вынос богатого озоном стратосферного воздуха в тропосферу может происходить и при прохождении фронтальных разделов [76]. Описан случай [201], когда в Санта-Розе, Калифорния, после прохождения холодного фронта концентрация озона у земли в течение 5 часов примерно на порядок превышала среднее значение. Наряду с изменениями вертикального распределения концентрации озона, наблюдаются связанные с ними значительные флуктуации общего содержания озона [6, 84]. Пределы изменения среднесуточных значений общего содержания озона в зависимости от широты в северном полушарии, приведенные на рис. 9 показывают, что изменчивость может достигать 150% от его среднего значения. Наиболее велика изменчивость в весеннезимний период для широт 60—70°; колебания Ω южнее 30-й параллели в течение всего года несущественны. Общее содержание озона в атмосфере может изменяться очень быстро. Так, анализ



Рис. 9. Пределы изменения общего содержания озоиа в зависимости от широты [12].

ежесуточных данных мировой озонометрической сети за 1965-1970 гг. [51] показал, что за этот период одновременно на нескольких станциях 61 раз общее содержание озона за сутки изменялось более чем на 120 Д. E. (более 40%), а 112 раз изменение межсуточное лежало в пределах от 80 до 120 Д. Ê. (25—40%). Наиболее часто быстрые изменения общего содержания озона происхофеврале-апреле дят в в средних широтах (30-50°).

Многие исследователи занимались поиском периодичности изменений

общего содержания озона. Прежде всего были обнаружены [63, 266] изменения с периодом около 26 месяцев, совпадающим с квазидвухлетними изменениями температуры и направления ветра в тропической стратосфере, причина которых до сих пор не известна [55]. Проведенный анализ [64] достаточно длинных рядов измерений показал, что волны колебаний общего содержания озона распространяются постепенно к полюсам из экваториальной зоны, где разность фаз между изменениями направления ветра в стратосфере и общего содержания озона составляет всего 1 мес. Северной полярной зоны волна изменения содержания озона достигает через 15 мес, а южной полярной зоны — через 6 мес. В 1963 г. произошло нарушение квазидвухлетнего цикла в тропической стратосфере, высказывались [199] предположения о его полном затухании. Однако последующий анализ [64] показал, что с 1963 по 1969 г. существовала квазитрехлетняя (33 мес.) цикличность, а после 1969 г. восстановился 26-месячный период. Причины этих изменений периодичности не ясиы, возможно, они связаны с извержением вулкана Агунг в марте 1963 г., а возможно, были обусловлены пришедшимся на этот год минимумом солнечных пятен.

Поиски более долгопериодной изменчивости общего содержания озона затруднены из-за отсутствия достаточно длинных рядов измерений. Лишь на одной швейцарской ст. Ароза ведутся систематические измерения с 1931 г., т.е. ряд составляет немногим более 45 лет, а основная сеть озонометрических станций была создана лишь в 1956—1957 гг. (накоплены данные всего за 20 лет). Результаты измерений в Арозе неоднократно использовались для статистического анализа различными методами. Корреляционный анализ данных за 27-летний период с 1933 по 1959 г. [326] выявил отрицательную корреляцию с относительным числом солнечных пятен с периодом 10 лет и задержкой минимума солнечных пятен на 1.5-2 года относительно максимума содержання озона. Более поздний анализ [174] среднемесячных данных за период с 1932 по 1974 г. показал, что наряду с известным 25-месячным квазидвухлетним циклом существует 133-месячный цикл, не совпадающий с 124-126-месячным циклом солнечных пятен. На основании найденной таким образом закономерности был составлен прогноз изменения общего содержания озона на ст. Ароза до 1981 г. В соответствии с этим прогнозом, содержание озона, уменьшающееся в первой половине 70-х годов, должно увеличиваться во второй половине и достичь максимума в начале 80-х годов. Однако некоторые ученые высказывают сомнение в достоверности полученных закономерностей. Так, например, анализ данных с 1931 по 1971 г. [79] показал, что можно получить периодичность от 5 до 40 лет в зависимости от того, с какого года начат и каким годом закончен анализ.

Установление однозначной связи изменений общего содержания озона с 11-летним циклом солнечной активности позволило бы экспериментально проверить современную теорию образования и разрушения стратосферного озона. Снижение солнечной активности сопровождается уменьшением потока ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 260 нм почти вдвое при практически неизменном уровне более длинноволнового излучения [301]. Поэтому в годы минимальной солнечной активности должно происходить уменьшение общего содержания озона вследствие снижения скорости фотодиссоциации кислорода коротковолновым излучением (P1) при сохранении скорости разрушения озона длинноволновым излучением (Р5). Проведенные расчеты на одномерной диффузионно-фотохимической модели с учетом переноса радиации [258] подтвердили существование такого эффекта. Результаты расчета удовлетворительно совпали с данными наблюдений за период с 1956 по 1976 г., однако сравнение за период с 1933 по 1950 г. показало, что рассчитанное и измеренное содержания озона изменяются в противофазе. По-видимому, связь общего содержания озона и солнечной активности более сложна и опосредована. Так, например, во время солнечных вспышек наблюдаются значительные изменения динамики стратосферы [275], которые могут оказывать существенное влияние как на общее содержание озона, так и на его вертикальное распределение.

Анализ многолетних данных наблюдений [79] позволил установить лишь периоды с существенными тенденциями изменения общего содержания озона: в 1937—1941 гг. оно увеличивалось со скоростью 19% за десятилетие, в 1940—1944 гг. уменьшалось со скоростью 20% за десятилетие, а в 1948—1952 гг. опять увеличивалось со скоростью 15% за десятилетие. Однако в течение этих периодов наблюдались короткопериодные (4—6 лет) вариации скорости изменения, даже с изменением ее знака.

Проведенный анализ данных по 47 станциям озонометрической сети [64] показал, что за период с 1956 по 1969 г. наблюдался рост глобального содержания озона со скоростью 1,5% за десятилетие, складывающийся из увеличення озона в северном полушарии со скоростью 3,9% за десятилетие и уменьшения в южном со скоростью 1,2% за десятилетие.

Рассмотрение имеющихся сведений о стратосферном озоне показывает, что наши знания о закономерностях его образования, переноса и разрушения еще явно недостаточны, что объясняется, с одной стороны, сложностью самой проблемы, многочисленностью и неоднозначностью связей, а с другой стороны, малой продолжительностью наблюдений (несколько больше 20 лет с использованием современных технических средств). Недостаток этих знаний приводит к необходимости достаточно осторожного отношения к различного рода прогнозам, основанным, как правило, на недостаточной или недостаточно надежной информацни.

3. Малые примеси в стратосфере

Экспериментальных данных о содержании и распределении в стратосфере малых примесей, влияющих на образование и разрушение озона, сравнительно мало и они далеко не всегда надежны. Отдельные такие измерения проводились с конца 50-х годов, однако интенсивные исследования начались лишь в 70-х годах. Ниже дается краткий обзор результатов измерений некоторых малых примесей, имеющих в основном естественное происхождение.

Молекулярный водород (H₂). Измерения молекулярного водорода в стратосфере начались в 1966 г. Результаты измерений, хотя они несколько и отличаются друг от друга, показывают однородное распределение водорода в тропосфере как по высоте, так и по пространству. По одним данным [291], отношение смеси составляет $(0.55 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$ в южном полушарии и (0.59 ± 0.02) ±0,03) · 10⁻⁶ в северном, по другим — глобально осредненное отношение смеси 0,503.10-6 [131]. В стратосфере на высоте 27-28 км концентрация водорода увеличивается до (0,6-0,8) × ×10⁻⁶, что объясняется окислением метана [128, 131], а затем уменьшается до 0,4·10⁻⁶ на высотах 44-62 км [292]. Вариации концентрации водорода в тропосфере в течение года не превышают 10% [131]. Источники и стоки молекулярного водорода в атмосфере достоверно не известны. Возможно, что несколько повышенная концентрация водорода в тропосфере северного антропогенными полушария обусловлена факторами [131]. Не ясно, существует ли перенос водорода из тропосферы в стратосферу, поскольку вертикальный градиент концентрации в тропосфере и нижней стратосфере не обнаружен [291].

Водяной пар (H₂O). Водяной пар в стратосфере играет важную роль в качестве источника и стока радикалов гидроксила, активно взаимодействующих с атмосферным озоном. Основная масса водяного пара проникает из тропосферы в стратосферу через тропическую тропопаузу. Поскольку тропическая тропопауза расположена на высоте 17-18 км, где температура воздуха обычно очень низка (-80...-85°С), то отношение смеси водяного пара, поступающего в стратосферу, не может быть больше насыщенного при этой температуре. Остальная вода из тропосферного воздуха конденсируется и выпадает в виде осадков, поэтому часто тропическую тропопаузу называют «холодной ловушкой» для водяного пара. По различным оценкам [132], через тропическую тропопаузу в стратосферу ежегодно поступает от 0,33 до 1,13 млрд. т воды. Трудно оцениваемые количества водяного пара попадают в стратосферу из вершин мощных конвективных облаков, проникающих в стратосферу более чем на 4 км [230, 238]. Значительные количества водяного пара переносятся из тропосферы в стратосферу через разрывы тропопаузы в зоне струйных течений. Так, в окрестностях струйных течений общее содержание воды в столбе стратосферы увеличивается с 5.10⁴ до 14.10⁴ г/см² [198]. От 0.02 до 0.45 млрд. т водяного пара ежегодно образуется непосредственно в стратосфере при окислении метана [132].

За последние 20 лет проведено довольно много измерений распределения концентрации водяного пара в стратосфере, достаточно полный обзор которых сделан Харрисом [167]. Измерения проводились гигрометром точки росы [227, 228], спектральными методами в инфракрасной и микроволновой областях спектра [151] и абсорбционными датчиками из окиси алюминия [175].

Объемное отношение смеси водяного пара в стратосфере обычно изменяется в довольно узких пределах — от 3.10⁻⁶ до 6.10⁻⁶, однако в экстремальных случаях оно может уменьшаться до 0,8 · 10⁻⁶ и увеличиваться до 12 · 10⁻⁶ [175]. В табл. 5 приведено вертикальное распределение отношения смеси водяного пара в стратосфере, полученное осреднением данных разных авторов. Выше 50 км отношение смеси водяного пара, по-видимому, сильно не меняется. При ракетных измерениях на высотах от 85 до 95 км (69° с. ш.) в одном случае объемное отношение смеси составляло (3,5...6) · 10⁻⁶, а в другом — (3...4) · 10⁻⁶ [67]. Неоднократно на высотах около 25 км обнаруживались тонкие (толщиной 1-2 км) слои с повышенной влажностью, где отношение смеси достигает 6.10-6, при отношении смеси водяного пара выше и ниже этого слоя (2...3) · 10⁻⁶ [151, 228]. В полярных районах при этом могут образовываться стратосферные облака [306]. Измерения широтного распределения концентрации водяного пара в стратосфере [175, 198] показывают основной максимум в экваториальной зоне, где водяной пар поступает в стратосферу через тропическую тропопаузу, и вторичные максимумы около 40° обоих полушарий, в зонах струйных течений.

Высота, км	Средние широты	Полярные районы	Высота, км	Средние широты	Полярные районы
$ \begin{array}{c} 10\\ 11\\ 12\\ 13\\ 14\\ 15\\ 16\\ 17\\ 18\\ 19\\ 20\\ 21\\ 22\\ \end{array} $	$\begin{array}{c} 3,2 \pm 1,5 \\ 2,9 \pm 1,5 \\ 3,1 \pm 1,3 \\ 3,2 \pm 1,5 \\ 3,5 \pm 1,3 \\ 3,5 \pm 1,3 \\ 3,5 \pm 1,3 \\ 3,5 \pm 1,1 \\ 3,5 \pm 0,3 \\ 3,4 \pm 1,1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 25,4\pm 0,\pmb{6}\\ 16,7\pm 3,5\\ 6,3\pm 1,4\\ 4,0\pm 0,8\\ 2,6\pm 0,6\\ 3,2\\ 3,2\pm 0,2\\ 3,2\pm 0,2\\ 3,2\pm 0,2\\ 2,4\pm 1,3\\ 1,9\pm 1,6\\ 1,9\pm 1,6\\ 1,9\pm 0,8\\ 0,8\\ \end{array}$	$23 \\ 24 \\ 25 \\ 26 \\ 27 \\ 28 \\ 29 \\ 30 \\ 35 \\ 40 \\ 45 \\ 50 $	$\begin{array}{c} 3,5 \pm 1,0 \\ 4,0 \pm 1,0 \\ 4,0 \pm 1,1 \\ 3,7 \pm 0,8 \\ 3,9 \pm 1,5 \\ 4,2 \pm 2,2 \\ 4,5 \pm 2,7 \\ 4,0 \pm 1,1 \\ 4,5 \pm 1,5 \\ 4,2 \pm 0,8 \\ 4,7 \pm 0,8 \\ 3,5 \pm 0,6 \end{array}$	0,8 0,8 0,8 0,8 0,8 0,8 0,8

Среднее вертикальное распределение объемного отношения смеси водяного пара (×10⁶) в стратосфере [167]

Таблица 5

Регулярные измерения вертикального распределения водяного пара, проводимые в Вашингтоне с 1964 г., позволили выявить основные закономерности временной изменчивости содержания водяного пара в стратосфере. Достаточно четко прослеживаются сезонные [227, 228] и квазидвухлетние [66] вариации. На уровне 100—80 мбар максимальное отношение смеси наблюдается в октябре, а на уровне 70—50 мбар — в марте. Такие изменения объясняются тем, что тропическая тропопауза в течение года изменяет свою высоту и температуру. Максимальная температура около — 80°С наблюдается в августе, ей соответствует насыщающее отношение смеси 5,5 · 10⁻⁶ (по объему). Появление максимальной концентрации водяного пара над Вашингтоном на уровне 100—80 мбар только в октябре обусловлено малой скоростью меридионального переноса (около 0,2 м/с) в стратосфере, а на уровне 70—50 мбар, где скорость переноса еще меньше, максимум концентрации водяного пара в Вашингтоне достигается лишь в марте.

Аналогичные, но менее четко выраженные вариации соответствуют и квазидвухлетнему циклу высоты тропической тропопаузы [66]. Важны также и долгопериодные изменения концентрации водяного пара в стратосфере. По наблюдениям в Вашингтоне, за период с 1964 по 1969 г. она увеличилась в 1,5 раза и с 1970 г. сохраняется на постоянном уровне [228]. Эти изменения концентрации водяного пара коррелируют с изменениями высоты тропической тропопаузы, но причины, вызвавшие последние, неизвестны [66, 228]. Следует особо отметить, что одновременно с увеличением концентрации водяного пара наблюдалось и увеличение общего содержания озона [64], что противоречит существующей фотохимической теории, в соответствии с которой увелнчение концентрации водяного пара должно приводить к увеличению содержания гидроксила и к уменьшению содержания озона [209]. Этот факт еще раз показывает недостаток наших знаний о процессах, происходящих в стратосфере. Аналогичное явление наблюдалось при измерении географического распределения общего содержания озона [18], когда была обнаружена довольно высокая положительная корреляция между содержанием водяного пара на высотах 16-28 км и общим содержанием озона.

Гидроксил (OH). Радикал гидроксил, являющийся «обломком» молекулы воды, обладает высокой химической активностью и время его жизни, обусловленное скоростью реакций с другими компонентами атмосферы, не превышает нескольких секунд [55]. Это приводит к большой изменчивости его концентрации во времени и сильно затрудняет ее измерение. Обычно для измерения гидроксила используется его люминесценция на длине волны 309 нм, возбуждаемая более коротковолновым излучением Солнца или искусственных источников. Поскольку гидроксил образуется в основном при реакциях возбужденных атомов кислорода О (¹D), например (P12), то в ночное время его концентрация должна быть мала, а после восхода Солнцабыстро возрастать. Измерения суточного хода концентрации в приземном воздухе, результаты которых приведены на рис. 10, подтверждают это. Послеполуденный минимум концентрации гидроксила объясняется протеканием конкурирующих фотохимических реакций. При измерениях концентрации гидроксила на

высотах 7 и 11,5 км с использованием аппаратуры, установленной на самолете, также наблюдался быстрый рост концентрации гидроксила после восхода Солнца и уменьшение ее до предела обнаружения после захода [120]. Немногочисленные измерения концентрации гидроксила в стратосфере [60, 62] дали результаты, близкие к тем, которые предсказывают фотохимическая теория — порядка 10⁷ см⁻³. Эти данные не очень репрезентатнвны, поскольку они в силу своей малочисленности не отражают суточный ход концентрации гидроксила и могут нспользоваться только для качественной оценки.



Рис. 10. Суточный ход концентрации гидроксила в приземном воздухе [322]. 1—14 августа, 2—15 августа, 3—21 августа, 4—22 августа 1974 г.

Метан (СН₄). Метан является важным стоком для хлора (Р29) и гидроксила (Р31), поэтому изучению его распределения в тропосфере и стратосфере уделяется большое внимание. Кроме того, данные о вертикальном распределении концентрации метана в атмосфере часто используются для проверки предлагаемых профилей коэффициента турбулентной диффузии [299, 330]. В верхней тропосфере метан распределен довольно однородно и его объемное отношение смеси близко к 1,5.10-6 [129]. Атмосферный метан имеет в основном биогенное происхождение [129], хотя значительным его источником могут быть газовые выбросы и потери при разработке нефтяных и газовых месторождений [20, 129]. Поскольку биологическая активность повышается при увеличении температуры [129], то происходит возрастание объемного отношения смеси метана в нижней тропосфере от 1,6·10⁻⁶ на 67° с. ш. до 2,3·10⁻⁶ на 38° с. ш. [20]. Наблюдаются и сезонные изменения его общего количества широтах северного полушария С максимумом в средних в марте-апреле и августе-сентябре [19]. Особенно велики вариации концентрации метана в районах эксплуатации нефтяных и газовых месторождений [20]. Вариации концентрации метана в нижней тропосфере практически не влияют на его содержание в столбе атмосферы, и при анализе результатов спутниковых



Рис. 11. Вертикальное распределение отношения смеси метана в атмосфере.

1 — Эхальт [130], 2 — Каминг [117], 3 — шт. Аляска, США [223], 4 — шт. Нью-Мексико, США [223], 5— Дианов—Клоков [20], 6 — Ламонтань [202], 7 — Лукшин [35], 8 — Эхальт [127].

спектрометрических измерений [264] ни сезонных, ни пространственных изменений общего содержания метана обнаружить не удалось. Оценки потока метана от земной поверхности в атмосферу противоречивы. Они лежат в пределах от 4.10¹⁴ [71] до 11.10¹⁵ г/год [36], т. е. различаются на полтора порядка. Вертикальное распределение отношения смеси метана в атмосфере по данным различных измерений показано на рис. 11. Экспериментальные данные отличаются значительным разбросом как по абсолютному значению, так и по вертикальному градиенту.

Закись азота (N₂O). Закись азота является основным источником окислов азота в стратосфере, поэтому ее значение для химии стратосферы, вообще, и для стратосферного озона, в частности, очень велико. Из всех окислов азота, образующихся в тропосфере, закись азота наиболее пассивна: она малорастворима в воде, не реагирует ни с водой, ни с другими компонентами атмосферы. Баланс, источники и стоки атмосферной закиси азота изучены недостаточно. Микроорганизмы, находящиеся в почве и в океане, в процессе денитрификации превращают связанный азот в молекулярный азот и закись азота, которые поступают в атмосферу. По оценкам [233], с поверхности суши поступает в атмосферу около 5.1013 г (50 Мг) закиси азота в год. До конца не ясна роль океана в балансе атмосферной закиси азота: одни авторы считают его стоком, а другие источником. Тщательный анализ последних данных [233] говорит о том, что океан, по-видимому, является источником закиси азота с годовой производительностью около 1.1013 (10 Мт). Фотодиссоциация закиси азота в тропосфере, как показали последние исследования [186, 308], невелика и практически вся образующаяся у поверхности Земли закись азота в конце концов должна поступать в стратосферу. Оценки [290], сделанные на основании измеренных профилей отношения смеси N₂O и скоростей ее фотодиссоциации и взаимодействия с возбужденными атомами кислорода (Р17), показали, что в стратосферу ежегодно поступает около 2,4·10¹³ г (24 Мт) закиси азота, которая образует около 3,4 1012 г (3,4 Мт) активной окиси азота на высотах от 20 до 40 км. Расхождения между скоростью образования закиси азота (50 Мт/год) и ее стоком в стратосферу (24 Мт/год) остаются необъясненными.

Результаты многочисленных измерений концентрации закиси азота в атмосфере, обзор которых сделали Пиеротти и Расмусен [261], показывают высокое постоянство отношения смеси закиси азота в тропосфере — $330 \cdot 10^{-9}$ (по объему). Несколько понижена концентрация закиси азота лишь в воздушных массах, поступающих из пустынь Северной Африки. В стратосфере наблюдается уменьшение концентрации с высотой, причем скорость уменьшения сильно варьирует в зависимости от интенсивности перемешивания, потока солнечного ультрафиолета и других факторов.

Окись азота (NO). Окись азота вследствие высокой химической активности нестабильна и находится в равновесии с двуокисью азота. Время установления равновесия между окисью и двуокисью азота в присутствии озона и атомарного кислорода (реакции (P15) и (P16)) с учетом фотодиссоциации двуокиси азота составляет около 100 с [288]. Это приводит к сильным изменениям концентрации окиси азота при изменении интенсивности солнечного излучения в течение суток. На рис. 12 показаны суточный ход концентрации окиси и двуокиси азота, азотной кислоты, рассчитанный на модели, и изменения концентрации окиси азота при восходе Солнца, измеренные на высоте 28 км. В тропосфере отношение смеси окиси азота быстро убывает с высотой, что обусловлено ее выведением из атмосферы в результате взаимодействия с водой при конденсации и фотохимическими процессами [97, 307]. В стратосфере с увеличением интенсивности ультрафиолетового излучения и скорости фотодиссоциации закиси азота отношение смеси NO возрастает от



Рис. 12. Рассчитанный на модели суточный ход концентрации окиси азота, двуокиси азота и азотной кислоты на высоте 20 км [336] и измеренное (пунктир) изменение концентрации окиси азота после восхода Солнца на высоте 28 км [257].

10⁻¹⁰ на 15—20 км до 10⁻⁸ на 35 км. Зависимость содержания окиси азота в атмосфере от фотохимических процессов приводит к заметному сезонному и широтному ходу. Так, в средних широтах (33—40° с. ш.) на высоте 18,3 км отношение смеси по объему летом составляет в среднем $5,0\cdot10^{-10}$, иногда поднимаясь до $6,6\cdot10^{-10}$, а зимой — в среднем $1,2\cdot10^{-10}$, опускаясь до $0,41\cdot10^{-10}$. На высоте 21,3 км отношение смеси соответственно равно $6,6\cdot10^{-10}$ и $8,0\cdot10^{-10}$ летом, а зимой — $2,7\cdot10^{-10}$ и $1,3\cdot10^{-10}$ [212]. В пределах от 20 до 60° с. ш. отношение смеси NO довольно постоянно и составляет в среднем $(2...4)\cdot10^{-10}$ на высоте 18,3 км и $(4...7)\cdot10^{-10}$ на 21,3 км. К югу от 30° с. ш. наблюдается увеличение концентрации окиси азота, причем на высоте 18,3 км она возрастает почти втрое. Аналогичный максимум наблюдается севернее 60° с. ш. [213, 214]. Таким образом, концентрация окиси азота в стратосфере в зависимости от условий может меняться в очень шнроких пределах — более двух порядков.

Двуокись азота (NO₂). Концентрация двуокиси азота также зависит от фотохимических процессов, но, как видио из рис. 12, в меньшей степени, чем концентрация окиси азота. В нижних слоях тропосферы объемное отношение смеси двуокиси азота измеияется в широких пределах — от 0,5 · 10⁻¹⁰ [238] до 1,5 · 10⁻⁸ [244]. Изменение концентрации более чем на два порядка, повидимому, обусловлено эмиссией двуокиси азота из промышленных районов [152, 244], поскольку в районах, удаленных от промышленных источников, например во влажных тропиках Америки, содержание в воздухе двуокиси азота мало [238]. В тропосфере наблюдается уменьшение концентрации двуокиси азота с высотой вследствие вымывания [97, 307]. В стратосфере концентрация двуокиси азота монотонно увеличивается с высотой, однако данные разных авторов отличаются на порядок: на высоте 25 км, например, объемное отношение смеси NO₂ по одним данным [58, 143] около 10⁻⁹, а по другнм, по-видимому, завышенным [45] — около 10-8.

Азотная кислота (HNO₃). Азотная кислота в стратосфере является как стоком для окислов азота (по реакции (P19)), так н их резервуаром, поскольку она может вновь образовывать окислы азота при фотодиссоциации. Время установления фотохнмического равновесия для азотной кислоты превышает 1 мес [288], поэтому суточные, сезонные и широтные вариации ее концентрации меньше, чем у окиси и двуокиси азота. Однако общее содержание азотной кислоты заметно увеличивается от экватора, где оно составляет около 0.6.10-4 атм-см, к полюсам, достигая $(2...3) \cdot 10^{-4}$ атм-см на широте 40° [241], что отражает, по-видимому, образование азотной кислоты из окислов азота в процессе меридионального переноса. Измерения вертикального профиля отношения смеси HNO3 в стратосфере обнаружили максимум на высотах 20-25 км [143, 203, 240]. Иногда наблюдается слоистая структура с двумя-тремя максимумами [240, 327].

Хлористый водород (HCl). Хлористый водород в стратосфере является как стоком для активного хлора и его окислов, так и резервуаром хлора, поскольку атомарный хлор может образовываться при фотодиссоциации HCl (P23) и при его взаимодействии с гидроксилом (P26). В тропосфере хорошо растворимый в воде хлористый водород почти полностью вымывается и через тропопаузу в стратосферу его переносится всего 20— 60 тыс. т в год [285]. Более мощным источником стратосферного хлористого водорода являются крупные вулканические извержения, во время которых на высоту 18—20 км выбрасываются большие колнчества продуктов извержения. Так, по оценкам [90], во время извержения вулкана Агунг (март 1963 г.) в стратосферу попало около 1,2 Мт хлористого водорода, а во время извержения Фуэго (октябрь 1974 г.) — около 0,26 Мт. Такие большие извержения происходят в среднем раз в три года, и за год от вулканических извержений в стратосферу вводится от 30 до 300 тыс. т хлористого водорода [285].

Измерения концентрации хлористого водорода в стратосфере чаще всего проводились с использованием инфракрасной спектроскопии. Все измерения показывают быстрый рост объемного отношения смеси хлористого водорода с высотой, от $(0,1...0,2) \cdot 10^{-9}$ на уровне тропопаузы до $1,2 \cdot 10^{-9}$ на высоте 25—30 км [59, 134, 138, 204, 205, 329]. Выше 30 км отношение смесн хлористого водорода несколько уменьшается.

Завершая краткий обзор результатов измерения содержания малых компонент в стратосфере, необходимо отметить, что имеющиеся данные о них еще весьма скудны. Лишь для водяного пара накоплеи достаточно длинный ряд измерений, позволяющий судить о высотной и времениой изменчивости и о тенденции изменения его концентрации. Недостаток данных побудил исследователей многих стран развернуть большие программы изучения состава стратосферы с использованием наземных средств, самолетов, аэростатов и спутников.

4. Антропогенные загрязнения стратосферы

Наиболее важными и значимыми в настоящее время считаются загрязнения стратосферы окислами азота, образующимися при высотных ядерных взрывах, полетах самолетов в стратосфере и вследствие роста производства и использования азотных минеральных удобрений, а также соединениями хлора (в основном органическими). Возрастает загрязнение стратосферы сернистым газом и аэрозолями, однако считается, что этн загрязнения влияют только на радиационный баланс атмосферы и глобальное альбедо Земли и не влияют на содержание стратосферного озона. Это положение является спорным, однако сегодня нет никаких надежных данных, позволяющих ответить на поставленный вопрос.

Окислы азота от ядерных взрывов. Образование окислов азота (главным образом окиси NO) при ядерном взрыве происходит за счет температурных эффектов. Примерно одна треть энергии взрыва превращается в излучения, одиа треть — в кинетическую энергию ударной волны и одна треть остается в виде тепловой энергии огненного шара [185]. Через несколько

ł

ТК	N ₂	Oz	NO	Ar	0	Ň
298 2000 3000 4000 5000 6000	78 78 76 75 75 75 73,5	21 21 16,5 3,8 0,36 0,04	0,8 4,4 5,2 2,6 1,4	1 1 1 1 1 1	0,01 2,3 14,5 19,5 20,5	0,1 1,4 3,75

Равновесный состав воздуха (вес, %) при различных температурах [185]

секунд после взрыва температура огненного шара вследствие теплового излучения снижается примерно до 6000 К и происходит быстрое установление равновесия между газовыми компонентами воздуха. Равновесный состав воздуха при различных температурах приведен в табл. 6. При быстром охлаждении (замораживании) воздуха на периферии огненного шара новое равновесное состояние не успевает установиться и сохраняются высокотемпературные продукты, в частности окись азота. Степень сохранения высокотемпературных продуктов определяется скоростью охлаждения воздуха путем излучения и перемешивания с холодным окружающим воздухом. Аналогичные процессы происходят и в ударной волне, где быстрый нагрев при адиабатическом сжатии сопровождается быстрым охлаждением при расширении. Некоторое количество окислов азота образуется также при действии на воздух ионизирующих излучений, сопровождающих взрыв. По оценкам различных авторов [74], количество окислов азота, образующихся при ядерном взрыве, лежит в пределах от 1 до 12 тыс. т (от 0,17 · 10³² до 2,5 · 10³² молекул) на каждую мегатонну мощности. Было подсчитано [153], что за 1952-1971 гг. при испытаниях ядерного оружия были произведены взрывы общей мощностью около 520 Мт, или в среднем 26 Мт/год, что соответствует введению в стратосферу ежегодно 130 тыс. т окислов азота. Однако в «рекордные» 1961 и 1962 гг. общая мощность взрывов была соответственно 120.6 и 213,5 Мт, что должно было сопровождаться образованием 600 и 1100 тыс. т окислов азота.

Окислы азота от высотных самолетов. При высокой температуре в камерах сгорания турбореактивных двигателей (ТРД) из азота и кислорода воздуха в значительных количествах образуются окислы азота. Чем больше мощность двигателя и чем выше температуры в камере сгорания, тем больше образуется окислов азота. В двигателях, установленных на наиболее распространенных в настоящее время самолетах («Боинг-707», «Боинг-727», ДС-8, ДС-9, «Трайдент», «Каравелла», ВАС-111) образуется от 4 до 5,5 г окиси азота (NO) на 1 кг израсходован-
ного топлива. В более современных двигателях, устанавливаемых преимущественно на широкофюзеляжных самолетах («Локхид-1011», ДС-10, АЗООВ) образуется 10-11 г окиси азота на 1 кг топлива. Наибольшее количество окиси азота (18 г/кг) образуется в двигателях «Олимпус-593», установленных на сверхзвуковых самолетах «Конкорд» [251]. С учетом опасности загрязнения стратосферы сейчас ведутся исследования по снижению образования окислов азота. По оценкам [159], можно ожидать что в 1980-1985 гг. удастся снизить, хотя это и очень сложно, количество окислов азота у дозвуковых самолетов до 5.5 г/кг и у сверхзвуковых — до 8—9 г/кг. В 1985—1990 гг. возможно снижение до 2 г/кг. Общее количество окислов азота от самолетов определяется количеством самолетов и интенсивностью их полетов. В табл. 7 приведены данные о количестве самолетов, интенсивности полетов, расходе топлива и выделении окислов азота в 1975 г. и прогнозы на 1980-1990 гг. Следует отметить, что прогнозы развития техники весьма ненадежны. Так, по первым оценкам [184], считалось, что к 1985 г. будет 500 сверхзвуковых самолетов с общим налетом 3500 ч в день. что на порядок превышает более реалистические данные, приведенные в табл. 7.

Таблица 7

		1	980	1	985 1990		1990	
Характеристика	1975	мин.	макс.	мин.	макс.	MPH.	макс.	
Количество само-	5 6 2 9	561	17 D)	6 02	28	67	21	
Количество часов полета в день	24 625	30 266 (87,5)	34 010 (100,2)	36 295 (264,2)	47 484 (352,3)	44 402	68 849 (813,2)	
Расход топлива, тыс. т/год	45 540	62 250 (863)	70 150 (988)	83 520 (2 540)	110 590 (3 390)	109780 (4 880)	173660 (7860)	
Выделение NO, тыс. т/год	287	406 (8,7)	458 (10,0)	471 (26,2)	625 (34,8)	645 (50,1)	(80,8)	

Даиные о количестве самолетов, расходе топлива и выделении окислов азота в 1975 г. и прогнозы на последующие годы [251] (в скобках даниые для сверхзвуковых самолетов)

С точки зрения загрязнения стратосферы важно не только общее количество производимых самолетами окислов азота, но и высота их введения в атмосферу, поскольку окись и двуокись азота в тропосфере быстро удаляются вымыванием [97]. В табл. 8 приведены оценки распределения на 1990 г. по высотам расходуемого самолетами топлива и количества образуемых окислов азота. К этому году ожидаемое количество производимых самодетами окислов азота составит около 1000 тыс. т/год, в том числе 307 тыс. т будет введено в атмосферу выше 11 км — среднего уровня тропопаузы.

Таблица 8

Распределение	по высот	ам расхо	одуемого с	амолетамн	топлива
н выделейн	я окнсн а	азота по	прогнозу	на 1990 г.	[251]

$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	т/год
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $)))))))

(в скобках данные для сверхзвуковых самолетов)

Закись азота от минеральных удобрений. Как уже говорилось выше, основным источником окислов азота в стратосфере считается закись азота (N₂O), которая образуется при денитрификации связанного азота почвенными бактериями и микроорганизмами в верхнем слое морей и океанов. Рост населения Земли в последние 25 лет потребовал резкого увеличения производства продуктов питания и в первую очередь зерна. Повышение урожайности и общего производства зерновых культур возможно только при широком применении минеральных удобрений, особенно азотных. За 25 лет производство азотных удобрений выросло более чем в 10 раз-с 3,5 млн. т в 1956 г. до 40 млн. т в 1974 г., а к 2000 г. потребность возрастет до 200 млн. т [166]. Поскольку увеличение количества связанного азота в почве должно привести к интенсификации процесса денитрификации, то было высказано предположение о том, что увеличение потока закиси азота из почвы приведет к уменьшению количества стратосферного озона [114].

Последующий анализ этой проблемы [210, 211, 312] показал, что очень трудно дать оценку возможного увеличения эмиссии закиси азота. Во-первых, неизвестно, какая часть связанного азота при денитрификации переходит в закись азота, а какая в молекулярный азот. В зависимости от условий, характера почвы и ее влажности отношение N_2O/N_2 может изменяться от $1_{0,06}$ до 1_{6} , т. е. в сто раз [211]. Во-вторых, источники и стоки закиси азота в тропосфере, как уже говорилось выше, изучены совершенно недостаточно.

Противоречивы данные о способности почвы являться стоком для закиси азота. Американские исследователи на образцах почвы из шт. Айова установили, что почвенные бактерии способны с достаточно большой скоростью восстанавливать закись азота до молекулярного азота [81]. Однако аналогичные исследования, проведенные в Австралии, показали, что почвы способны поглощать закись азота в небольших количествах лишь при сильном переувлажнении или при аномально высоких ее концентрациях в воздухе [144]. Возможно, эти различия обусловлены наличием в почвах тех или иных микроорганизмов, влажностью и кислотностью почв и другими факторами [122, 133, 188].

Обнаружен суточный ход концентрации закиси азота в приземном воздухе, говорящий о наличии какого-то неизвестного, но достаточно мощного поверхностного стока N_2O [88]. До тех пор пока не будут с достаточной надежностью определены естественные источники и стоки, трудно судить о влиянии удобрений на общий баланс закиси азота в атмосфере и о ее влиянии на стратосферный озон.

Окислы азота от сжигания топлива. В 1975—1976 гг. при анализе дымовых газов электростанций неожиданнов заметных количествах была обнаружена закись азота [260]. О присутствии в продуктах сгорания высших окислов азота — окиси и двуокиси — известно давно, однако они создают только локальные загрязнения атмосферы и способствуют образованию смогов, но не представляют опасности для стратосферного озона, поскольку быстро выводятся из тропосферы. Механизм образования закиси азота при сгорании топлива до конца не ясеи, но возможны низкотемпературиые реакции:

 $N_2 + O + M \rightarrow N_2 O + M, \qquad (P36)$

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O.$$
 (P37)

Экстраполяция результатов анализа дымовых газов трех американских электростанций на мировое производство угля и газа привела к выводу, что при сгорании ежегодно образуется около 3,5 млн. т закиси азота [260]. Последующая оценка [324] дала близкое значение — 2,8 млн. т N₂O в год.

Завершая рассмотрение антропогенных загрязнений стратосферы окисламн азота, необходимо еще раз подчеркнуть, что роль наземных источников закиси азота (минеральные удобрения и сжигание топлива) сегодня не представляется возможным оценить сколько-нибудь надежно. Оценки времени существования закиси азота в тропосфере лежат в довольно широких пределах — от 8 [191] до 200 лет [308], соответствующие оценки уменьшения количества стратосферного озона могут изменяться в 25 раз. Следует иметь в виду, что перечисленные антропогенные источники закиси азота обнаружены лишь в последние годы и их перечень может быть значительно расширен. Так, например, было показано [192], что бытовые сточные воды в значительных количествах выделяют закись азота.

Непосредственное загрязнение стратосферы окислами азота, например при высотных ядерных взрывах, на первый взгляд легче поддается оценке. Поэтому было предложено [142] использовать «эксперимент» с ядерными взрывами для проверки гипотезы уменьшения озона при введении в стратосферу дополнительных окислов азота. Как уже говорилось выше, при испытаниях в 1961 г. в стратосферу было введено 600 тыс. т окислов азота, а в 1962 г.- 1100 тыс. т. Это значение сравнимо с естественным источником 1600 тыс. т/год [290], однако тщательные поиски [64, 74, 142, 185] уменьшения общего количества озона в 60-х годах ничего не дали, мало того в этот период наблюдалось увеличение общего содержания озона [79]. Не привели к успеху и поиски [74, 106] пространственно-временных концентрации озона после французских ядерных из**мен**ений взрывов мощностью 1 Мт 30 мая 1970 г. и 2 Мт 4 июля 1970 г. по измерениям со спутника «Нимбус-IV». Сделан вывод [106], что либо переоценивается образование окислов азота при ядерных взрывах, либо в стратосфере существуют неизвестные нам быстрые стоки окислов азота. Этот факт еще раз подчеркивает недостаток наших знаний о процессах, протекающих в стратосфере.

После того, как было показано [309], что хлорный цикл может играть значительную роль в балансе стратосферного озона, стали обращать внимание [237] на возможное загрязнение стратосферы антропогенными галоидопроизводными и, в первую очередь, фторхлоруглеродами — фреонами [309].

• Фреоны. В 20-е годы развитие холодильной техники, и особенно рост выпуска бытовых холодильников и кондиционеров, привело к поиску новых холодильных агентов, поскольку использовавшиеся ранее аммиак и сернистый газ токсичны и вызывают коррозию металлов, кроме того, аммиак огнеопасен. Наиболее подходящими для этой цели оказались фтор-, хлорпроизводные метана, этана, циклобутана. Этим соединениям было дано техническое название фреоны (frigor — холод), хотя различные фирмы выпускают их под своими торговыми наименованиями (фратеон, арктон, фриген, кальрон, эскимон и т. д.). Для фреонов разработана [53] система сокращенных обозначений, состоящая из буквы Ф (F) и двух- или трехзначного числа, в котором последняя цифра (число единиц) означает количество атомов фтора в молекуле, предшествующая (число десятков) — количество атомов водорода, увеличенное на единицу, а третья цифра от конца (число сотен) — количество атомов углерода, уменьшенное на единицу. Для несниметричных изомеров к номеру добавляются буквы a, b, c, а для бромпроизводных — буква В и цифра, равная числу атомов брома. В табл. 9 приведены формулы и основные физические свойства наиболее распространенных фреонов.

Таблица 9

Основные физические	свойства	фреонов	[30.	53.	298	1
---------------------	----------	---------	------	-----	-----	---

Обозначе- ние	Химическое наименова- и не	Формула	Молекулярный вес	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С	Растворимость в воде при 25°С, вес. %
Φ-11 Φ-12 Φ-13 Φ-14 Φ-21 Φ-22 Φ-113 Φ-114 Φ-115 Φ-1381 Φ-114B2 Φ-C318	Трихлорфторметан Дихлордифторметан Трифторхлорметан Тетрафторметан Дихлорфторметан Хлордифторметан Трихлортрифторэтан Пентафторхлорэтан Гексафторэтан Трифторбромметан Тетрафтордибромэтан Октафторциклобутан	$\begin{array}{c} CFCl_{3}\\ CF_{2}Cl_{2}\\ CF_{3}Cl\\ CF_{4}\\ CHFCl_{2}\\ CHF_{2}Cl\\ CFCl_{2}CF_{2}Cl\\ CF_{2}ClCF_{2}Cl\\ CF_{2}ClCF_{3}\\ C_{2}F_{6}\\ CF_{3}Br\\ CF_{2}BrCF_{2}Br\\ (CF_{2})_{4} \end{array}$	137,4 120,9 104,5 88,0 102,9 86,5 187,4 170,9 154,5 138,0 148,9 259,9 200,0	1,485 1,225 1,298 1,317 1,376 1,209 1,574 1,478 1,290 1,587 1,587 1,587 1,485	$\begin{array}{c} 23,8\\ -29,8\\ -80,0\\ -128,0\\ 8,9\\ -40,8\\ 47,6\\ 3,8\\ -39,1\\ -78,2\\ -57,8\\ 47,3\\ 5,8\end{array}$	0,011 0,028 0,009 0,0015 0,95 0,30 0,017 0,013 0,006 0,03

Фреоны негорючи, не обладают заметным запахом и малотоксичны. В США были проведены исследования токсичности фреонов и разработана их классификация по степени токсичности [10, 53], состоящая из 6 классов. К наименее токсичному классу 6 были отнесены фреоны (Ф-12, Ф-13, Ф-23, Ф-115), которые при концентрации более 20% по объему не вызывают вредного действия в течение 2 ч; фреоны, отнесенные к классу 5 (Ф-11, Ф-113, Ф-142, Ф-143, Ф-170, Ф-290, Ф-22), при концентрации до 20% не вызывают вредного действия в течение 2 ч; класс 4 (Ф-30, Ф-160) характеризуется вредным действием спустя 2 ч при концентрации 2-2,5%; класс 3 (Ф-10, Ф-20) при объемной концентрации 2-2,5% через 60 мин вызывает наступление смерти или тяжелые поражения. В СССР установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе: для Ф-11 — 200 мг/м³, Ф-12 — 6000 мг/м³, Ф-22 — 3000 мг/м³. Наиболее токсичен Ф-253 (C₃H₄ClF₃), для которого ПДК установлена 1 мг/м³, а наименее токсичен Ф-С318 (октафторциклобутан), для которого допустимое содержание в воздухе не нормируется [42].

В 30-х годах в разных странах предпринимались попытки создания аэрозольных упаковок (баллонов), позволяющих быстро и без лишнего труда распылять жидкие и порошкообразные вещества в виде частиц заданного размера в бытовых и промышленных условиях. В первых аэрозольных упаковках в качестве распылителя (пропеллента) использовался сжиженный горючий газ - пропан или смесь пропана с бутаном, однако из-за высокой огнеопасности выпуск этих упаковок вскоре был прекращен. В 1941 г. в США были выпущены аэрозольные упаковки для уничтожения насекомых, в которых в качестве пропеллента использовался фреон-12. Благодаря негорючести, малой токсичности и удобству использования аэрозольные упаковки получили широкое распространение во всем мире. В настоящее время в аэрозольной упаковке выпускаются: инсектициды, реппеленты, лаки и краски, освежители воздуха, полирующие и чистящие составы, парфюмерно-косметические средства (лаки, шампуни, брильянтины, кремы, духи, одеколоны), медицинские препараты, пищевые продукты (кремы, сбитые сливки, сиропы, соусы и заправка для салатов), технические продукты для промышленного использования --- смазки, антикоррозийные покрытия, смазки для прессформ, эмульсии для охлаждения режущего инструмента и т. п. [30]. В последнее время фреоны стали использоваться в качестве вспенивающего средства при производстве пенопластов.

Широкое распространение аэрозольных упаковок и бытовой холодильной техники привело к быстрому росту производства фреонов, особенно Φ -11, Φ -12, Φ -22, выпуск которых в 1973 г. составил 90% всего мирового производства фреонов [298]. На рис. 13 показан рост мирового производства Φ -11 и Φ -12 за период с 1943 по 1977 г. и доля производства этих фреонов, приходящаяся на США в период 1958—1975 гг. Данные о производстве фреонов (Φ -11+ Φ -12) в некоторых странах и о его динамике за 1970—1974 гг. приведены в табл. 10. Естественный предел для производства фреонов установить трудно, поскольку используемые в развитых странах аэрозольные упаковки и холодильная техника, несомненно, со временем получат распространение и в развивающихся странах.

Использование выпускаемых фреонов в 1973 г. по миру в целом и по отдельным странам указано в табл. 11, из которой видно, что примерно половина выпускаемых фреонов используется в качестве распылителей в аэрозольных упаковках. Основные виды аэрозольных упаковок, их производство в США в 1973 г. и доля расходуемых фреонов указаны в табл. 12. Данные, приведенные в табл. 12, показывают, что из выпущенных в США в 1973 г. 2986 млн. аэрозольных упаковок половина была предназначена для личного пользования, на них израсходовано 84% всего количества фреонов, используемых в аэрозолях, или 41% всех фреонов, выпущенных в США в 1973 г. В процессе использования все производимые фреоны в неизменном виде поступают в атмосферу, причем из аэрозольных упаковок фреоны поступают в атмосферу сразу же, а из холодильников, кондиционеров и т. п.— при авариях, неисправностях или по окончании срока службы. По оценкам [225], из пронзведенных на конец 1975 г. 3,43 млн. т Ф-11 в атмосферу поступило 2,93 млн. т (85,4%), из 5,98 млн. т Ф-12 поступило 4,41 млн. т



Рис. 13. Мировое производство фреонов Ф-11 и Ф-12 в 1943— 1977 г. [335] и доля США (%) в мировом производстве фреонов Ф-11 и Ф-12 [162].

(86,7%) и из 0,75 млн. т Ф-22 поступило 0,30 млн. т (40,6%). Поднятая в 1977 г. в американской печати кампания о возможном разрушении озона под действием фреона повлияла на производство и потребление аэрозольных упаковок. В США в 1977 г. производство снизилось на 6,3% по сравнению с 1976 г. По сравнению с 1973 г., годом максимального производства, в 1977 г. выпуск аэрозольных упаковок снизился на 25,9%, в том числе аэрозольей для личного пользования на 51,8%. Однако промышленники надеются [182] на рост производства в 1979—1980 гг. Такую надежду подают результаты статистики торговли в шт. Орегон, где кампания против аэрозолей была наиболее шумной. До начала кампании 70% товаров личного

Таблица 10

•••		проповоде	,		
		Год	1		
1970	1971	1972	1973	1974	1974/71
719,2	767,4	889,2	975,3	1048,4	1,46
$\frac{342,4}{47,6}$	$\frac{344,7}{44,9}$	$\frac{393,7}{44,3}$	$\frac{426,3}{43,7}$	$\frac{461,5}{44,0}$	1,35
$\frac{35,8}{5,0}$	$\frac{43,0}{5,6}$	$\frac{49,8}{5,6}$	$\frac{58,8}{6,0}$	$\frac{59,2}{5,7}$	1,66
$\frac{15,8}{2,2}$	$\frac{18,8}{2,4}$	$\frac{21,8}{2,5}$	$\frac{23,8}{2,4}$	$\frac{31,3}{3,0}$	1,98
$\frac{14,4}{2,0}$	$\frac{16,1}{2,1}$	$\frac{18,9}{2,1}$	$\begin{array}{r} \cdot \underline{21,9} \\ \underline{2,2} \end{array}$	$\frac{25,3}{2,4}$	1,76
$\frac{9,2}{1,3}$	$\frac{10,1}{1,3}$	$\frac{11,3}{1,3}$	$\frac{13,0}{1,3}$	$\frac{15,7}{1,5}$	1,70
$\frac{5,3}{0,7}$	$\frac{6,0}{0,8}$	$\frac{7,0}{0,8}$	$\frac{7,5}{0,8}$	$\frac{10,5}{1,0}$	1,98
	$ \begin{array}{c c} $	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

Динамика мирового производства фреонов в 1970—1974 гг. и производства их в некоторых странах [225] (числитель-производство, тыс. т; знаменатель — доля, %

от мирового производства)

Таблица 11

Использование (%) фреонов

Назначение	СССР, 1973 г.	Англия, 1974 г.	США, 1973 г.	Мир в целом, 1973 г.
Аэрозоли Холодильники Пластмассы Растворители Вспениватели Прочее	44 51 1 4	81 7 10 2	49 28 4 5 7 7	55 29 3 4 7 2

потребления продавалось в аэрозольной упаковке. В середине 1976 г. в разгар кампании доля аэрозолей упала до 36%, но в 1977 г. она опять возросла до 60%.

В отличие от США, в Европе отношение к «фреоновой опасности» было более осторожным и производство аэрозолей не только не упало, но даже и возросло. Так, например, в Англии производство аэрозольных упаковок в 1977 г. возросло на 5,6%

Таблица 12

Выпуск в	США в 1973 г. отдельных видов аэрозольных упаковок,
среднее	содержание фреонов в упаковке и доля (%) фреонов
	от общего расхода [298]

Содержание	Количество упаковок, млн. шт.	Среднее содержание фреонов, %	Доля от общего расхода фрео- иов, %
Индивидуальные Лак для волос Дезодоранты Медикаменты Одеколон н духи Крем для бритья Прочне	1497 469 577 66 144 171 70	50 65 80 45 10 60	84,0 35,0 40,4 3,8 1,5 0,2 3,1
Бытовые Освежителн воздуха Моющие средства Средства для стнрки Пасты и полирующие средства Прочие	692 170 211 163 105 43	50 20 35 15 50	5,9 1,5 0,8 2,0 0,8 0,8
Остальное Инсектициды Лаки и краски Промышленные продукты Пищевые продукты Автокосметика Средства ухода за животными Прочие	797 143 268 132 115 89 16 34	40 45 50 65 30 50 30	10,1 2,8 2,0 3,3 0,6 0,7 0,2 0,5

по сравнению с 1976 г. [193]. Европейским промышленникам удалось заметно потеснить американских конкурентов на международном рынке.

Фреоны, поступающие у поверхности Земли в атмосферу, под действием турбулентного перемешивания и упорядоченных вертикальных потоков переносятся в стратосферу, где под действием ультрафиолетового излучения подвергаются фотолитическому разложению с выделением активных атомов хлора. Энергия связи C---Cl хлорфторметанах примерно в 70----75 ккал/моль, что соответствует фотонам с длиной волны менее 500 нм. Однако при длинах волн более 200 нм сечение поглощения фреонов мало, что препятствует их фотодиссоциации в тропосфере, где жесткое ультрафиолетовое излучение отсутствует. В стратосфере между континуумом Шумана-Рунге молекулярного кислорода (λ≤170 нм) и полосой Гартли озона (λ≥ ≥210 нм) существует «окно», в пределах которого ультрафиолетовое излучение Солнца поглощается сравнительно слабо [55]. При поглощении молекулой фреона фотона происходит разрыв наиболее слабой связи С—СІ и выделяется активный атом хлора:

$$CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl_2$$
 (P38)

$$CF_2Cl_2 + hv \rightarrow CF_2Cl + Cl.$$
 (P39)

Квантовый выход этих реакций близок к единице [281]. Образующиеся при фотодиссоциации фреонов радикалы CFCl₂ и CF₂Cl быстро реагируют с молекулярным кислородом:

$$CFCl_2 + O_2 \rightarrow CFClO + ClO$$
, (P40)

$$CF_2C1 + O_2 \rightarrow CF_2O + CIO.$$
 (P41)

Таким образом, при фотодиссоциации одной молекулы фреона образуется два активных атома хлора. Скорость фотодиссоциации фреонов в стратосфере зависит как от высоты над поверхностью Земли, так и от зенитного угла Солнца, поскольку эти два параметра определяют интенсивность ультрафиолетового излучения. Образующиеся активные атомы хлора, участвуя в хлорном цикле, начинают разрушать стратосферный озон.

Одним из важнейших вопросов в проблеме действия фреонов на стратосферный озон является возможность их разложения в тропосфере. Наличие тропосферного стока уменьшает количество фреонов, попадающих в стратосферу, поэтому ведутся интенсивные поиски таких стоков. Заметная растворимость фреонов в воде (см. табл. 9) говорит о возможности вымывания их тропосферы осадками и непосредственного растворения ИЗ в морях и океанах. Действительно, фреоны были обнаружены в заметных количествах в водах Мирового океана [161, 219]. Однако из растворенных в водах имрового океана [101, 210]. Оснако из растворенных в воде фреонов лишь Ф-22 в заметной степени подвержен гидролизу. Наиболее распространенные Ф-11 и Ф-12 практически не гидролизуются [294], и Мировой океан, таким образом, не является стоком для этих фреонов, а представляет собой лишь резервуар, из которого фреоны в конце концов опять поступают в атмосферу. Измерение констант скорости реакций фреонов с гидроксилом показало, что эти реакции не могут быть сколько-нибудь значимым тропосферным стоком для фреонов [103]. До конца не ясна роль реакций фреонов с аэроионами. Высказаны предположения [93, 176], что эти реакции могут быть значимым тропосферным стоком. По мнению других исследователей [139—141], концентрация ионов в тропосфере для этого слишком мала. Биологические стоки для фреонов пока не известны [281].

Большой интерес вызвали сообщения [69, 272] о том, что фреоны, адсорбированные на поверхности частиц песка (кварца), могут эффективно разлагаться ультрафиолетовым излучением с длиной волны более 300 нм, достигающим поверхности Земли. Этот процесс может оказаться значимым тропосферым стоком для фреонов, если учитывать большое количество почвенных аэрозольных частиц в атмосфере и особенно большое количество кварцевых частиц, генерируемых пустынями, в частности в Северной Африке. Предпринимались попытки [282] оценить возможные тропосферные стоки фреонов, исходя из их производства, скорости фотодиссоциации в стратосфере и фактической концентрации в атмосфере. Оказалось, что разброс имеющихся данных допускает возможность разрушения в тропосфере от 0 до 50% поступающих в атмосферу фреонов.

Измерения концентрации фреонов в атмосфере начали проводить, после того как в 1971 г. было предложено [217] использовать эти стабильные антропогенные соединения в качестве трассеров при изучении движений воздуха. Особенно удобно использовать фреоны для изучения обмена воздуха между полушариями, поскольку около 83% [298] фреонов выпускается в атмосферу в северном полушарии. С 1973 г. измерения фреонов в атмосфере начали регулярно производить на фоновых станциях м. Барроу (Аляска), м. Мататула (Самоа), Мауна-Лоа (Гавайи) [149] и Адригола (Ирландия) [254]. Наряду с такими систематическими измерениями проводятся эпизодические исследования в различных пунктах.

Измерение концентрации фреонов в атмосфере является довольно сложной задачей, поскольку объемное отношение смеси фреонов в незагрязненной атмосфере лежит в пределах от 10-10 до 10-11. Обычно для анализа проб атмосферного воздуха используется метод газовой хроматографии [207], имеющий чувствительность до 10-11-10-12. Иногда для повышения чувствительности используется сочетание газового хроматографа с массспектрометром [157]. Применение криогенного обогащения проб воздуха позволяет повысить чувствительность метода примерно на порядок, что особенно важно при измерениях в стратосфере [196]. В последнее время для определения содержания фреонов в атмосферном воздухе стали применять инфракрасную спектрометрию высокого разрешения в полосах поглощения фреонов, лежащих в области 9-12 мкм. При использовании Солнца в качестве источника излучения можно определять общее содержание фреонов в столбе атмосферы [86, 328], а применяя многоходовую кювету — концентрацию в приземном воздухе [165].

Наибольший интерес представляют фоновые концентрации, характеризующие количество фреонов, находящееся в атмосфере, и тенденции его изменения. В табл. 13 приведены некоторые результаты измерений фоновых концентраций фреонов Ф-11 и Ф-12, расположенные в хронологическом порядке. Приведенные в табл. 13 данные показывают тенденцию к возрастанию концентрации фреонов в воздухе, однако, как видно, результаты измерений имеют очень большой разброс. Значительную неопределенность в результаты измерения фоновых концентраций вносит сильная изменчивость содержания фреонов,

Таблица 13

Некоторые результаты измерения фоновых концентраций Ф-11, Ф-12 и четыреххлористого углерода в воздухе (×10¹² объеми.)

Место измеренияПериодФ-11Ф-12ССІ,Литера- тураАдригола (Ирландия) Калифорния (США) Сев. Атлантика Барроу, Аляска (США) Мататула (Самоа) Мататула (Самоа) Мататула (Самоа) Мауна-Лоа (Гавайн) Адригола (Ирландия) Калифорния (США) П. – VIII 1973 г.VII – VIII 1970 г. 1971 – 1972 гг. 13687 50 60 90 11571 1219 138 67 67 149Мауна-Лоа (Гавайн) Адригола (Ирландия) Калифорния (США) П. – ХІІ 1973 г.104 1973 г. 1973 г.75 149 1973 г.1149 1973 г. 104 1973 г.Мауна-Лоа (Гавайн) Адригола (Ирландия) (США) П. Сев. Каролина (США) П. Вашингтон (США) Адригола (Ирландия) (Прандия) Антарктика Альпийские долины (Италия) Тропосфера над Анг- лиейVII – VIII 1975 г. 1975 г.90 123 1975 г.123 1262 135 123 1262 135Ит. Вашингтон (США) (США) (ША) (ША)III – VIII 1975 г. 1975 г.169 123 123 1262231 1262 135Ит. Вашингтон (США) (США) (ША) (Италия) Тропосфера над Анг- лиейIII – VIII 1975 г. 1975 г.169 120 120 120 120 120 120 120 120 120Италия) Тропосфера над Анг- лиейI – 11 1976 г. 11975 г.165 120 120 120228 122 111		l		l .	
Адригола (Ирландня) Атлаитика Калифорния (США)VII—VI11 1970 г. 1971—1972 гг. 11—VI11 1973 г. 5087 5071[217] 219]Калифорния (США) Сев. Атлантика Варроу, Аляска (США) Мататула (Самоа) Мататула (Самоа)I1—VI11 1973 г. IX—XII 1973 г. I 1973 г. IX—XII 1973 г. 10489115138[220] 337]Мататула (Самоа) Мауна-Лоа (Гавайн) Адригола (Ирландия) ІХ—ХІІ 1973 г. Адригола (Ирландия) П. Нью-Йорк (США) Шт. Вашингтон (США)IX—XII 1973 г. 1973 г. 1973 г. 1973 г. 1973 г. 1973 г. 78 9595[254] 149]Ит. Вашингтон (США) Ит. Вашингтон (США) П. Сев. Каролина (США)IX 1974 г. 1975 г. 190130110 240 262240Ит. Сев. Каролина (США) П. Калифориня (США)III—VIII 1975 г. 1975 г.190 262262165]Шт. Вашингтон (США) Алифориня (США)III—VIII 1975 г. 1975 г.190 262262165]Цаландия) (ГСША)III—VIII 1975 г. 1975 г.190 262262165]Цаландия) (Италия) Альпийские долины (ГСША)1975 г. 1975 г.104 181114 1303]Посфера над Анг- лией1—11 1976 г. 11975 г.16524065Сев (Италия) Тропосфера над Анг- лией1—11 1973 г.130 130228122Паланя Тихий океан1111973 г.130228122Палана (Италия)1—11 1973 г.130228122111	Место измерения Период	Φ-11	Φ-1 2	CCI4	Литера- тура
Калифорния (США) V 1976 г. 116 204 114 [304] Тропосфера над Евро- лой Шт. Вашиигтои (США) 1976 г. 138 228 133 [269]	Адригола (Ирландня) Атлаитика Калифорния (США) Сев. Атлантика Барроу, Аляска (США) Мататула (Самоа) Мауиа-Лоа (Гавайн) Адригола (Ирлаидия) Калифориия (США) Шт. Нью-Йорк (США) Шт. Сев. Каролина (США) Тропосфера над Англией Калифорния (США) Шт. Вашингтон (США) Пт. Вашиигтон (США) VII—VIII 1970 г. 1973 г. 1975 г. 1975 г. 1975 г. 1975 г. 1975 г. 1975 г. 1975 г. 1976 г. 1011 1976 г. 1011 1976 г.	87 50 60 89 136 104 112 78 97 130 159 100 190 169 104 125 90 159 210 165 130 116 172 138	90 115 70 110 262 262 262 231 181 230 330 240 228 204 257 228 195	71 138 67 75 60 95 240 135 123 91 14 130 152 65 122 114 99 133 121	$ \begin{bmatrix} 217 \\ [219] \\ [337] \\ [220] \\ [149] \\ [149] \\ [149] \\ [254] \\ [311] \\ [266] \\ [157] \\ [254] \\ [268] \\ [165] \\ [286] \\ [269] \\ [254] \\ [269] \\ [254] \\ [121] \\ [286] \\ [111] \\ [304] \\ [295] \\ [269] \\ [26$
Адригола (Ирландия)1974 г.100135[254]Южный полюс1 1975 г.90123[268]Шт. Сев. КаролинаI—V 1975 г.19026291[165](США)III—VIII 1975 г.19026291[266]Тропосфера иад АнглиейIII—VIII 1975 г.16923159[286]Шт. Вашингтон (США)III—VIII 1975 г.104181114[303]Шт. Вашингтон (США)1975 г.125230130[269]Антарктика1975 г.90120[269]Адригола (Ирландия)1975 г.159152[254]Альпийские долиныX 1975 г.159152[254]Италия)1—111976 г.16524065[286]Тихий океаиIII1973 г.130228122[111]	Адригола (Ирландня) Атлаитика VII—VI11 1970 г. 1971—1972 гг. Калифорния (США) Сев. Атлантика I1—VI11 1973 г. 1973 г. Барроу, Аляска (США) Мататула (Самоа) IX—XII 1973 г. IX—XII 1973 г. Мататула (Самоа) IX—XII 1973 г. 1X—XII 1973 г. Адригола (Ирландия) Калифориня (США) 1973 г. 1973 г. Шт. Нью-Йорк (США) IX 1974 г. XI 1974 г.	87 50 60 89 136 104 112 78 97 130 159	90 115 70 110 262	71 138 67 75 60 95 240	[217] [219] [337] [220] [149] [149] [149] [254] [311] [206] [157]

обусловленная поступлением к месту измерения воздушных масс из индустриальных и густонаселенных районов. Так, по измерениям на фоновых станциях во второй половине 1973 г., вариации концентрации Ф-11 составляли: м. Барроу (Аляска) — 79%, м. Мататула (Самоа) — 134%, Мауна-Лоа (Гавайи) — 78% [149]. На фоновой ст. Адригола (Ирландия) концентрация Ф-11 в воздушных массах, поступающих из западной Европы, в среднем на 27% выше, чем в воздушных массах, приходящих из Атлантики [254], и поэтому в Англии повышение концентрации Ф-11 используется для идентификации воздушных масс, пришедших из Западной Европы [110, 218].

В крупных городах и промышленных центрах концентрация фреонов значительно выше фоновой. Так, например, при измерениях в столицах и крупных городах Западной Европы зимой 1975/76 г. [121] концентрация фреонов Ф-11 н Ф-12 составляла (300...6000) 10-12, т. е. превышала фоновые концентрации иногда в 50 раз. Измерения в течение первой половины 1977 г. в 20 пунктах промышленного района ФРГ Вупперталь-Дюссельдорф [75] показали средние концентрации для Φ-11 $490 \cdot 10^{-12}$, а $\Phi - 12 - 650 \cdot 10^{-12}$, причем максимальные концентрадля Ф-11 достигали 1200·10⁻¹², а Ф-12 — 1900·10⁻¹². цИИ В условиях, способствующих загрязнению атмосферы, концентрация фреонов возрастает. Так, например, в г. Вашингтоне, США, 9 июля 1974 г. концентрация Ф-11 была 380 · 10⁻¹², а на следующий день, после прохождения холодного фронта, снизилась до $200 \cdot 10^{-12}$ и еще через день до $160 \cdot 10^{-12}$ [325].

Повышение концентрации фреонов в крупных городах наблюдается иногда не только в приземном воздухе, но и на достаточно больших высотах. Так, 30 января 1976 г. над г. Базелем (Швейцария) на высоте 7,3 км отмечена концентрация Φ -12 410 · 10⁻¹², 19 марта 1976 г. на высоте 7,5 км над Венецией (Италия) концентрация Φ -11 910 · 10⁻¹² и 26 февраля 1976 г. над Цюрихом (Швейцария) на высоте 10 км концентрация Φ -11 360 · 10⁻¹² [121].

Регулярные измерения концентрации фреонов позволяют оценить скорость их накопления в атмосфере. Так, например, на фоновой ст. Адригола (Ирландия), где измерения проводились с мая 1973 г. и до конца 1975 г., было проанализировано более 2000 проб воздуха [254]. Среднемесячные концентрации Ф-11 по измерениям на этой станции приведены на рис. 14. Как уже говорилось, воздух, поступающий в Англию и Ирландию из Западной Европы, содержит повышенное количество фреонов, и для того чтобы исключить этот эффект, при взятии каждой пробы находилась траектория воздушной массы. Затем пробы делились на две группы -- одна из воздушных масс, поступающих с запада, а другая — с востока. Среднемесячные значения концентрации Ф-11 для каждой из этих групп показаны на рис. 14. Анализ данных в пробах из «чистого» океанического воздуха показал, что концентрация Ф-11 возрастает ежегодно на 13,2%, что близко к ежегодному росту производства Ф-11 за период 1960—1975 гг. — в среднем 15,1%.

Для оценки количества фреонов, содержащихся в атмосфере, и для определения времени их существования в тропосфере крайне важны даниые о широтном ходе концентрации фреонов в воздухе. Проведенные в 1971—1972 гг. измерения концентрации Ф-11 во время рейса НИС «Шеклтон» в Антарктику [219] показали наличие четко выраженного широтного хода: концентрация резко убывала по направлению с севера на юг. Это обусловлено тем, что основные источники фреонов — промышленно развитые страны — расположены в северном полушарии. Сглаживание приведенных данных [183] показало, что на 60° с. ш. концентрация Ф-11 в 2,1 раза выше, чем на 60° ю. ш. С другой стороны, сравнение фоновых концентраций Ф-11 в шт. Вашингтон, США (47° с. ш.), и в Антарктике [269] показало, что различие составляет всего 21—22%. Таким образом.

1.1人资源增加之"



Рис. 14.

1 — изменение за 1973—1975 гг. среднемесячного приземного отношения смеси фреона Ф-11 на ст. Адригола (Ирландия); 2 — среднемесячные значения для воздуха с запада, 3 — то же для воздуха с востока [254].

имеющиеся данные о широтном ходе концентрации фреонов противоречивы и недостаточны.

Измерення вертикального распределения концентрации фреонов в атмосферном воздухе, результаты которых приведены на рис. 15 и 16, показывают, что в тропосфере концентрация фреонов несколько уменьшается с высотой, но непосредственно под тропопаузой в 500-метровом слое обычно наблюдается повышение концентрации иногда в 1,5 раза [295]. В стратосфере концентрация фреонов быстро уменьшается с высотой вследствие их фотодиссоциации. Поскольку у Ф-11 скорость фотодиссоциации несколько выше, чем у Ф-12 [281], то концентрация Ф-11 в стратосфере убывает с высотой быстрее (15% на 1 км), чем концентрация Ф-12 (12% на 1 км) [277]. Результаты, при-



Рис. 15. Вертикальное распределение отношения смеси фреона Ф-11.

1— Гримсруд [157], 2— Крей [195], 3— Шмельтекопф [289], 4— ДеБортоли [121], 5— Хестер [172]. 6— Вильямс [328], 7— Муркрей [241], 8— Робинзон [277], 9— Хейдт [171], 10— Санделс [286], 11— Галлахер [146], 12— Ловелок [220], 13— Велдер [320].

веденные на рис. 15 и 16, имеют значительный разброс, однако в стратосфере обнаружен [320] заметный широтный ход концентрации фреонов с несколько повышенными значениями в низких широтах, что объясняется переносом фреонов из

4 Заказ N: 204

тропосферы в области внутритропической зоны конвергенции. Следует отметить, что в зонах струйных течений и высотных фронтов однородность коицентрации фреонов в тропосфере и стратосфере тоже может существенно нарушаться вследствне интру-



Рис. 16. Вертикальное распределение отношения смеси фреона Ф-12. *I* — Гримсруд [157]. 2 — Шмельтекопф [289], 3 — ДеБортоли [121], 4 — Хестер [172], 5 — Вильмс [328], 6 — Саиделс [286], 7 — Хейдт [171], 8 — Робинзон [277], 9 — Муркрей [241], *10* — Галлахер [146], *II* — Тайсон [317], *12* — Веддер [320].

зий тропосферного воздуха в стратосферу и стратосферного в тропосферу. На рис. 17 показано сечение вертикального профиля концентрации фреона Ф-12 в зоне субполярного струйного течения в северо-западной части Тихого океана.

Измеренное распределение концентрации фреонов в стратосфере удовлетворительно согласуется с результатами расчетов на одномерной [321] и двумерных [317, 320] моделях. В тропосфере отношение фоновых концентраций Ф-12 и Ф-11 близко к отношению производимых количеств — 1,5 по массе или 1,7 по объему.

Неоднократные попытки оценить время существования фреонов в тропосфере как с помощью простых «ящичных» моделей [104, 195, 196], так и при использовании одномерной диффузионной модели [183, 231, 234], из-за разброса экспериментальных



Рис. 17. Изменение во времени высоты тропопаузы и вертикального распределения отношения смеси фреона Ф-12 (×10¹²) в зоне струйного течения [111].

данных не привели к успеху. По этим оценкам время существования фреонов в тропосфере лежит в пределах от 6 лет до бесконечности.

Хлорированные углеводороды. Наряду с фреонами мировая химическая промышленность выпускает большое количество различных хлорированных углеводородов, часть которых попадает в атмосферу и может действовать на стратосферный озон [108, 236, 302]. Физико-химические свойства и объем производства наиболее распространенных хлорированных углеводородов приведены в табл. 14, а концентрация некоторых из них в тропосфере — в табл. 15.

4*

٩



Таблица 14

Хлорированные углеводороды, их производство и физико-химические свойства [298]

Наименование	Формула	Темпера- тура кипения, °С	Раствори- мость в воде, вес %	Производство в 1973 г., тыс т/год
Четыреххлористый угле- род Хлороформ Хлористый этил Дихлорэтан Хлористый метил Метилхлороформ Хлористый метилен Перхлорэтилен Трихлорэтилен Хлористый винил	CCI_4 $CHCI_3$ C_2H_5CI $CH_2CI - CH_2CI_1$ CH_3CI_2 CH_3CCI_3 CH_2CI_2 $CCI_2=CCI_2$ $CHCI=CCI_2$ $CH_2=CHCI$	76,8 61,3 12,2 83,5 24,2 74,1 40,1 121,0 87,0 13,9	$0,08 \\ 1,0 \\ 0,577 \\ 0,877 \\ 0,894 \\ 1,96 \\ 0,1 \\ -$	950 (475) 225 (115) 550 (299) 12 000 (4215) 400 (247) 420 (249) 425 (236) 750 (320) 700 (205) 7 100 (2427)

(в скобках даниые для США)

Четыреххлористый углерод (CCl4) используется в основном в качестве полупродукта при производстве фреонов Ф-11 и Ф-12 (около 90%) и в небольшой степени как растворитель и средство борьбы с сельскохозяйственными вредителями. Поскольку четыреххлористый углерод как окончательный продукт почти не используется, то поступление его в атмосферу связано лишь с потерями в производстве, которые составляют около 1,5% [298]. Несмотря на это, измерения в атмосфере, результаты которых приведены в табл. 13, показали довольно высокую концентрацию, которая увеличивается в северном полушарии ежегодно на 10,5%, хотя годовой рост производства CCl₄ за этот период (1960-1975 гг.) составлял всего 3,9% [254]. Кроме стратосферы, где четыреххлористый углерод, как и фреоны, разрушается путем фотодиссоциации, другие стоки ССІ4 неизвестны. Возможно, что источником и стоком CCl₄ является биосфера [219, 220], хотя существуют оценки [302], показывающие, что весь четыреххлористый углерод в атмосфере имеет антропогенное происхождение. О возможном влиянии биосферы на четырехулористый углерод говорит сезонный ход концентрации ССІ4 в воздухе, характеризующийся устойчивым минимумом в августе [254].

Хлороформ (CHCl₃) используется в основном как полупродукт в химическом производстве. Примерно половина его расходуется на производство Ф-22, около 40% на производство фторопластов (тефлон и т. п.) и менее 10% используется в качестве растворителя и в медицине [298]. Поступление хлороформа в атмосферу связано в основном с производственными потерями, и оно не должно быть велико. Результаты измерений концент-

ŝ
-
g
Ħ
Ξ
S
5
F

хлорированных углеводородов в тропосфере

с Результаты измерения содержания (×10¹² объемн.) некоторых

(1)的)。 Литература [158] [303] [269] [269] [269] [269] [269] [269] [206] [220][220] [269] [269] CHCI=CCI ີ ∨ \sim 30 16 20 152 V 14 $CCI_{3} = CCI_{3}$ 16 21 28 8 20 41 31 CH₃CCI₃ 90 95 99 98 110 22 65 83 8 84 57 20 CH₃CI 713 530 953 569CHCI₂ 23 19 27 50 6 17 Шг. Вашингтон (CIIIA), XII 1974 г.— II 1975 г. Калифорния (CIIIA), XI-XII 1975 г. Шг. Нью-Йорк (США), IX 1974 г. Шг. Вашингтон (США), 1975 г. Шт. Вашингтон (США), 1977 г. Адригола (Ирландия), VI---VII 1974 г. Шт. Вашингтон (США), 1976 г. Калифорния (США), V 1976 г. Место и период измерения Сев. Атлантика, Х 1973 г. Гихий океан, III 1976 г. Антарктика, 1975 г. Антарктика, 1976 г. Антарктика, 1977 г. рации хлороформа в атмосфере приведены в табл. 15. Поскольку содержание хлороформа в атмосфере явно не согласуется с его промышленным производством, то была высказана [220] гипотеза о его биогенном или фотохимическом происхождении.

Хлористый этил (C₂H₅Cl) служит полупродуктом при производстве антидетонатора тетраэтилсвинца (ТЭС), в небольших количествах используется при производстве пластмасс и в качестве растворнтеля. В атмосферу хлористый этил попадает лишь при потерях на производстве. Концентрация хлористого этила в атмосфере менее 5 · 10⁻¹² [158].

Дихлорэтан, или хлористый этилен (CH₂Cl — CH₂Cl) используется в качестве полупродукта при производстве хлористого винила — исходного материала при получении полихлорвиниловых пластиков, а также других хлорпроизводных (трихлорэтилена, перхлорэтилена, метилхлороформа, этиламинов, хлористого винилидена и др.). Содержание дихлорэтана в атмосфере менее 5 · 10⁻¹² [158].

Хлористый метил (СН₃Сl) используется в качестве полупродукта при производстве кремнийорганических соединений (силиконов), антидетонатора тетраметилсвинца, бутил-каучука, метил-целлюлозы, гербицидов, четвертичных аминов и др. Некоторые результаты измерений концентрации хлористого метила в атмосфере приведены в табл. 15. Антропогенные источники не могут объяснить такую высокую концентрацию хлористого метила. По-видимому, основная часть хлористого метила биогенного происхождения [303].

Метилхлороформ (CH₃CCl₃) широко применяется в качестве растворителя при очистке металлов, значительная его часть при этом может попадать в атмосферу. Данные о концентрации метилхлороформа в атмосферном воздухе приведены в табл. 15. Первоначально предполагалось [220], что атмосферный метилхлороформ естественного (биогенного) происхождения, однако сопоставление его содержания в атмосфере и объема промышленного производства [303] и особенно быстрый рост содержания в атмосфере, согласующийся с ростом производства [221], привели к выводу, что основная часть атмосферного метилхлороформа антропогенного происхождения.

Хлористый метилен (CH₂Cl₂) используется в основном как растворитель в лакокрасочной промышленности (до 40%) и как составная часть комбинированных растворителей (10— 20%). Кроме того, он используется при производстве пластмасс и медикаментов. Хлористый метилен наряду с четыреххлористым углеродом и бромпроизводными применяется в жидкостных огнетушителях. При использовании хлористого метилена в качестве растворителя значительная часть его должна попадать в атмосферу, однако содержание хлористого метилена в атмосферном воздухе не превышает 5 · 10⁻¹² [158]. Перхлорэтилен (CCl₂=CCl₂) в основном (65-85%) используется в качестве растворителя при химчистке одежды и в текстильном производстве. До 10% его используется для производства фреонов Ф-113 и Ф-114. Использование перхлорэтилена в качестве растворителя способствует его попаданию в атмосферу, однако наличие в молекуле двойной связи приводит к нестойкости перхлорэтилена и к его разложению под действием атмосферных факторов. Результаты измерений концентрации перхлорэтилена в атмосфере приведены в табл. 15. Концентрация перхлорэтилена в крупных городах [250, 300], почти на два порядка превышающая концентрацию в незагрязненном воздухе, подтверждает, с одной стороны, его антропогенное происхождение, а с другой — быстрое разложение в атмосфере.

Трихлорэтилен (CHCl=CCl₂) в основном применяется как растворитель для очистки металлов (80—90%) и как растворитель для экстракции. Это приводит к попаданию трихлорэтилена в атмосферу. Как и все соединения с двойной связью, трихлорэтилен довольно нестоек и время его существования в атмосфере менее двух суток. Некоторые результаты измерений концентрации трихлорэтилена в атмосферном воздухе приведены в табл. 15. Очень высокая концентрация трихлорэтилена в воздухе крупного города [250] по сравнению с менее населенными районами и воздухом над океанами доказывает его антропогенное происхождение и малое время существования в атмосфере.

Хлористый винил (CH₂=CHCl) применяется для производства полихлорвинила — одного из важнейших пластиков, поступление его в воздух происходит лишь при потерях на производстве, которые составляют около 4% [298]. Содержание хлористого винила в атмосферном воздухе менее 5 · 10⁻¹² [158].

Завершая рассмотрение загрязнения атмосферы фреонами и хлорированными углеводородами, т. е. соединениями, для которых основным стоком является стратосфера, необходимо отметить, что эмиссия хлорированных углеводородов значительно выше, чем фреонов. По оценкам [298], в 1973 г. в мире было произведено 1080 тыс. т фреонов, из которых в атмосферу попало 785 тыс. т. Из выпущенных в этом же году 23 520 тыс. т хлорированных углеводородов в атмосферу попало 2921 тыс. т Таким образом, отношение выпущенных в атмосферу фреонов к хлорированным углеводородам составляет 1:4,1.

Данных о концентрации в атмосфере хлорированных углеводородов, их поведении, естественных источниках и стоках почти нет. Во время одного полевого эксперимента в Калифорнии [303] одновременно измерялась концентрация фреонов (Ф-11, Ф-12, Ф-113) и шести из рассмотренных выше хлорированных углеводородов (четыреххлористого углерода, хлороформа, хлористого метила, метилхлороформа, перхлорэтилена, трихлорэтилена). Отношение концентраций суммы фреонов и суммы хлорированных углеводородов при этом составило 1:3,7. В аналогичном эксперименте, проведенном в сельской местности в шт. Вашингтон, США [158], за трехмесячный период среднее отношение суммы концентраций фреонов к сумме концентраций хлорированных углеводородов составило 1:1,9. Оценка отношения выпущенных в атмосферу фреонов и этих же хлорированных углеводородов [298] дает 1:2,1. Различие в отношениях можно, по-видимому, объяснить влиянием естественных источников, иеточностью оценок и иедостаточной репрезентативностью измерений. Таким образом, загрязнения атмосферы хлорированными углеводородами в 3—4 раза превышают загрязнения фреонами, и нет оснований ожидать, что в будущем это отношение существенно изменится.

5. Моделирование процессов образования и разрушения озона

Большую роль в изучении стратосферного озона играет метод моделирования. Использование моделей позволяет лучше понять роль тех или иных процессов в стратосфере, определить значение малых примесей и выявить причины наблюдаемого пространственно-временного распределения озона и изменчивости его распределения. Это так называемое диагностическое использование моделей. В последнее десятилетие получило широкое распространение прогностическое использование моделей для оценки возможных изменений состава и свойств стратосферы и в первую очередь озона под влиянием антропогенных факторов.

В зависимости от решаемой задачи, желания и возможности учета различных факторов и процессов используются модели различной степени сложности. Все многообразие моделей можно разделить на четыре основных типа [150]:

Ящичные модели предполагают пространственную однородность и полное отсутствие переноса. Они представляют собой ряд дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени содержания отдельных компонентов под действием фотохимических реакций. Иногда в этих моделях рассматривают концентрацию отдельных компонентов, находящихся в фотохимическом равновесии; в этом случае модель сводится к системе алгебраических уравнений. Для учета изменения с высотой давления, интенсивности и спектрального состава солнечного излучения обычно используют расчет по слоям в предположении отсутствия перемешивания между слоями. Естественно, что применение моделей такого типа весьма ограничено и их обычно используют для балансовых расчетов отдельных компонентов и для анализа результатов измерений, например для расчета баланса фреонов в атмосфере [104, 195, 196].

Одномерные фотохимические диффузионные модели в настоящее время наиболее распространены. В моделях этого типа наряду с фотохимическими процессами учитывается вертикальный перенос отдельных компонентов путем использования эмпирических параметров переноса, подобных коэффициенту диффузии; горизонтальная неоднородность стратосферы и горизонтальный перенос не учитываются, применяется глобальное или зональное осреднение. Расчет по этим моделям не требует использования ЭВМ с большим быстродействием и памятью, на расчет расходуется умеренное количество машинного времени. Достаточно полно модели такого типа описаны в [28, 113, 232].

Двумерные модели, включающие наряду с фотохимическими процессами и вертикальным переносом перенос и в меридиональном направлении (как упорядоченный, так и турбулентный), более физичны, чем одномерные. Они позволяют моделировать сезонные и меридиональные вариации малых компонентов стратосферы, но перенос в этих моделях параметризован, что не позволяет учитывать все обратные связи и в первую очередь влияние малых компонентов, включая озон, на динамические характеристики стратосферы. Расчет на двумерных моделях требует значительно большего машинного времени, чем на одномерных, и это иногда приводит к необходимости упрощения фотохимической части модели, к исключению тех реакций, которые авторы, зачастую субъективно, считают «малозначимыми». Полное описание моделей такого типа дано, иапример, в [169, 173, 267].

Трехмерные модели по существу представляют собой физически замкнутые модели реальной атмосферы. Вследствие решения во всех трех измерениях соответствующих уравнений непрерывности для момента, энергии и массы модели этого типа могут включать все механизмы обратной связи. Однако они требуют высокого быстродействия и большой памяти ЭВМ и много машинного времени. Поэтому обычно жертвуют детализацией фотохимических процессов и модели, по существу, превращаются в известные модели общей циркуляции атмосферы с включением тех или иных фотохимических процессов [179, 215, 235, 246].

Фотохимические процессы учитываются во всех моделях по одной и той же схеме. Скорость образования продуктов фотодиссоциации

$$AB + h\nu \rightarrow A + B$$
 (P42)

на уровне г вычисляется по формуле

$$d [A]/dt = d [B]/dt = -d [AB]/dt = J [AB], \qquad (4)$$

где *J* — скорость фотодиссоциации в с⁻¹

$$J = \int_{0}^{\infty} I_{0}(\lambda) \tau(\lambda) \sigma(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda, \qquad (5)$$

 $I_0(\lambda)$ — распределение интенсивности внеатмосферного солнечного излучения в квант/(см² · с · нм), τ(λ) — ослабление излучения с длиной волны λ на пути от верхней границы атмосферы до данного уровня, $\sigma(\lambda)$ — сечение поглощения компонента ÅB в см²/мол, φ(λ) — квантовый выход реакции, определяющий вероятность диссоциации молекулы компонента АВ при поглощении кванта излучения в мол/квант. Определение скорости фотодиссоциации связано с некоторыми затруднениями. Во-первых, неизвестно точно распределение интенсивности внеатмосферного солнечного излучения в ультрафиолетовой области спектра. С уменьшением длины волны увеличивается временная изменчивость потока излучения. В важном для фотохимии диапазоне длин волн от 175 до 240 нм 27-суточная изменчивость достигает 40%, а 11-летняя — 100% [301]. Измерения в этой области достаточно сложны, расхождения между данными различных авторов достигают 40%.

Другим затруднением при определении скорости фотодиссоциации является недостаток надежных данных о сечениях поглощения диссоцийрующих веществ и о квантовом выходе реакций. Особенно сильно это проявилось, когда стало ясно, что химию стратосферы определяет большое число химических соединений и реакций, в которых они участвуют. Достаточно хорошо известны [147] характеристики реакций (P1), (P5), (P25), реакций

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$
, (P43)

$$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D),$$
 (P44)

$$HNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2, \qquad (P45)$$

$$HNO_2 + h_{\gamma} \rightarrow OH + NO.$$
 (P46)

Мало изучены важные для стратосферы реакции

$$NO_3 + h_V \rightarrow NO_2 + O_1$$
 (P47)

$$NO + h\nu \rightarrow N + O$$
, (P48)

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow OH + OH, \qquad (P49)$$

$$HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO, \qquad (P50)$$

 $HCHO + h\nu \rightarrow H + HCO.$ (P51)

Сложной задачей является и расчет поглощения ультрафиолетового излучения кислородом в области полос Шумана— Рунге (180—200 нм) с сильно выраженной линейчатой структурой. Аппроксимация этой области поглощения плавной кривой приводит к большой ошибке [194, 239].

Учет взаимодействия продуктов фотодиссоциации друг с другом и с остальными компонентами атмосферы производится из балансовых соображений с использованием констант скорости реакций. Методику расчета можно показать на примере цикла Чепмена — реакции (P1) — (P5). Скорость изменения концентрации атомарного кислорода описывается дифференциальным уравнением

$$d[O]/dt = 2J_1[O_2] + J_5[O_3] - k_2[O][O_2][M] - k_4[O][O_3] - k_3[O]^2[M],$$
(6)

где *J* и *k* — соответственно скорость фотодиссоциации и константа скорости реакций, номер которых обозначен индексом. Для скорости изменения концентрации озона можно записать аналогичное уравнение:

 $d[O_3]/dt = k_2[O][O_2][M] - J_5[O_3] - k_4[O][O_3].$ (7)

В неравновесных (времязависимых) моделях решают СИстему этих уравнений и получают изменение во времени концентрации озона и атомарного кислорода на данной высоте. В равновесных моделях в этих уравнениях полагают производную равной нулю и решают систему алгебраических уравнений. В уравнения (6) и (7), кроме скоростей фотодиссоциации и констант скоростей реакций, входят концентрация молекул кислорода [O₂] и полная концентрация молекул кислорода И азота - [М]. Эти величины обычно хорошо известны и содержатся в таблицах стандартной атмосферы [48, 181]. При включении в модель других реакций число уравнений, описывающих систему, возрастает. Так, при включении в модель водородного и гидроксильного циклов [178] и учете 28 реакций записываются и решаются уравнения для изменения концентрации O₃, O(¹D), О, Н, НО₂, ОН, Н₂, Н₂О и Н₂О₂. Однако при включении в модель новых реакций возникает проблема не только увеличения числа решаемых уравнений, данных о скорости фотодиссоциации и констант скоростей реакций, но и необходимости задания концентрации малых компонент, участвующих в этих реакциях. Если для кислородной атмосферы (цикл Чепмена) достаточно задать концентрацию кислорода и полную концентрацию молекул, то для кислородно-водородной атмосферы необходимы также данные о концентрации водяного пара и водорода, а для кислородно-водородно-азотной --- дополнительно данные о концентрации закиси азота и активных соединений азота, находящихся в фотохимическом равновесии. Как было сказано выше,

экспериментальные данные о концентрации этих малых примесей в стратосфере и об изменении ее с высотой далеко не полны и не всегда надежны. Этот фактор накладывает дополнительную неопределенность на результаты расчетов с использованием фотохимических моделей.

Вертикальный перенос. Расчеты, основанные на фотохимических ящичных моделях, использующих только уравнения вида (6) и (7), не позволяют описать наблюдаемое вертикальное распределение концентрации озона и его общее содержание. Модель для кислородной атмосферы дает завышенные концентрации озона [177, 178], а модель для кислородно-водородноазотной — заниженные [112, 113]. Кроме того, описанные выше наблюдения за поведением озона привели к выводу о значительной роли вертикального переноса в формировании озонного слоя. В моделях вертикальный перенос всех компонентов параметризуется через коэффициент турбулентной диффузии K_z.

$$F = -K_z(z) \rho(z) \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{c}{\rho(z)} \right], \qquad (8)$$

где $\rho(z)$ — плотность воздуха, а c — концентрация данного компонента. Выбор вертикального профиля коэффициента турбулентной диффузии в значительной мере носит субъективный характер и вносит значительную неопределенность в результаты расчета [102]. Принципиальные затруднения в данном случае обусловлены необходимостью описания одним параметром всего многообразия динамических процессов в стратосфере. Вертикальный перенос в стратосфере обусловлен как турбулентными вихрями субсиноптического масштаба, так и макротурбулентными процессами; особенно велико значение вертикального переноса в зонах фронтов [76, 201] и струйных течений [17, 54, 55, 136]. Значительный обмен между тропосферой и стратосферой происходит при проникновении через тропопаузу вершин мощных конвективных облаков [287]. Вертикальный обмен также сезонными изменениями высоты определяется тропопаузы и упорядоченными вертикальными потоками в стратосфере [274].

Интенсивность субсиноптической микро- и мезомасштабной турбулентности может быть непосредственно измерена при полетах самолетов на высотах до 21 км [208, 255], анемометрами высокого разрешения, поднимаемыми на аэростатах до высоты около 30 км [72, 89], а также по совместным измерениям вертикального сдвига ветра и профиля температуры [279]. Проведенные исследования обнаружили слоистую структуру профиля турбулентности: часто турбулизованные слои стратосферного воздуха толщиной около 200 м разделяются слоями с ламинарным потоком толщиной около 500 м [72, 89]. Самолетные измерения турбулентности [208] показали, что на высотах от 14 до 17 км коэффициент турбулентности в среднем равеи 120 см²/с, а выше 17 км быстро убывает.

Поскольку субсиноптическая турбулентность не описывает всех видов вертикального переноса, то коэффициент турбулентности обычно определяют по вертикальному распределению пассивных трассеров. В стационарных условиях вертикальный поток трассера можно записать в виде

$$dF/dz = P - L, \tag{9}$$

где P и L — соответственно источники и стоки трассера. Зная источники и стоки трассера и распределение его концентрации по высоте, с помощью уравнений (8) и (9) можно найти вертикальный профиль коэффициента турбулентности K_z . В качестве трассеров при изучении переноса обычно используют метан, закись азота и радиоактивные продукты ядерных взрывов. Метан и закись азота поступают в атмосферу с поверхности Земли, а их стоком являются фотохимические процессы в тропосфере и стратосфере. Значительная неопределенность в интенсивности источников, особенности стоков этих газов и недостаточное количество данных об их концентрации на разных высотах приводят к существенным различиям в вертикальных профилях коэффициента турбулентности у разных авторов. На рис. 18 приведены вертикальные профили K_z , используемые в одномерных моделях различными авторами.

Был выполнен [101] расчет вертикального распределения озона на одной модели, при одинаковых условиях, но с разными профилями K_z , приведенными на рис. 18. Результаты расчета показывают, что на высотах до 25 км, где находится примерно половина всего содержащегося в атмосфере озона, различия в его расчетной концентрации составляют больше порядка. Выше 30 км, где фотохимическое равновесие устанавливается очень быстро и вертикальный перенос играет малую роль, результаты для различных профилей K_z совпадают.

Перенос в двух- и трехмерных моделях. В отличие от простых одномерных моделей, в двух- и трехмерных наряду с вертикальным учитывается и горизонтальный перенос компонентов. В двумерных моделях перенос описывается в параметризованном виде через две составляющие средней скорости и через три коэффициента макротурбулентной диффузии. Уравнение переноса имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial vc}{\partial y} - \frac{\partial wc}{\partial z} + \frac{\mathrm{tg}\,\varphi}{a}\,vc + \frac{\partial}{\partial y}\left(K_{yy}\,\frac{\partial c}{\partial y}\right) + \\
+ \frac{\partial}{\partial y}\left(K_{yz}\,\frac{\partial c}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma K_{yz}c\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(K_{yz}\,\frac{\partial c}{\partial y}\right) + \\
+ \frac{\partial}{\partial z}\left(K_{zz}\,\frac{\partial c}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\Gamma K_{zz}c\right) - \frac{\mathrm{tg}\,\varphi}{a}\left[K_{yy}\,\frac{\partial c}{\partial y} + \\
+ K_{yz}\,\frac{\partial c}{\partial z} + \Gamma K_{yz}c\right],$$
(10)

где *v* — средняя меридиональная скорость ветра, *w* — средняя вертикальная скорость, *K_{yy}* — горизонтальный коэффициент турбулентности, *K_{zz}* — вертикальный коэффициент турбулеитности, *K_{yz}* — коэффициент анизотропной турбулентности, *c* — средняя



концентрация трассера (масса на единицу объема), y – направление север – юг, z – вертикальное направление, $\Gamma = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dz}$, ρ – плотиость воздуха, φ – широта места, a – радиус Земли.

Пять параметров, определяющих перенос (v, w, K_{zz} , K_{yy} , K_{yz}), при расчетах обычно задают как функцию высоты, широты 62

и сезона года. Первоначально эти параметры были определены по переносу тепла [273], затем, для того чтобы описать наблюдаемый перенос радиоактивного изотопа вольфрама-185, образовавшегося при ядерных испытаниях 1958 г., оии были произвольно уменьшены [160], причем уменьшение для зимы, весны, лета и осени было соответственно в 8, 7, 8 и в 10 раз. Обычно в двумерных моделях за исходный берут какой-либо набор параметров, а затем методом проб и ошибок «исправляют» их значения, для того чтобы модель лучше всего описывала наблюдаемые широтные и сезонные изменения концентрации озона и водяного пара [173]. Таким образом, выбор параметров, определяющих перенос, довольно произволен, что снижает надежность результатов, получаемых с помощью этих моделей.

В трехмерных моделях общей циркуляции атмосферы перенос обычно рассчитывают по термическим и динамическим параметрам атмосферы [215, 235, 246], хотя в некоторых моделях [118] вертикальный перенос задают в параметризованном виде, через вертикальный профиль K_z , как и в одномерных моделях. Наиболее полный анализ проблемы переноса, в основном с точки зрения распространения продуктов ядерных взрывов, сделан в монографии Кароля [26].

Заканчивая рассмотрение моделей формирования слоя стратосферного озона, необходимо отметить, что все существующие модели, вследствие недостаточного знания о фотохимических процессах и особенно о закономерностях переноса малых компонентов в атмосфере, их источников и стоков, не позволяют без априорной информации о распределении озона (как по горизонтали, так и по вертикали) рассчитать это распределение. В результате при соответствующем подборе параметров переноса, используя лишь реакции цикла Чепмена, можно удовлетворительно описать распределение озона [17, 148]. Хотя такие модели и представляют некоторый интерес с точки зрения диагноза — определения роли различных факторов в формировании слоя озона, их прогностическая ценность невелика.

6. Оценки изменения озонного слоя под действием антропогенных , загрязнений стратосферы

Впервые мысль о возможном антропогенном нарушении озоносферы возникла в 60-х годах в связи с интенсивными испытаниями ядерного оружия. Были высказаны опасения, что интенсивное световое излучение, сопровождающее ядерный взрыв, приведет к фотодиссоциации озона по реакции (Р5). Проведенные расчеты [31] показали, что разрушение озона, действительно, происходит, но сразу же после взрыва озон восстанавливается за 10 с восстанавливается 90% озона.

В 1970 г. в Массачусетском технологическом институте была выполнена программа «Исследование критических проблем окружающей среды» — ИКПОС (Study of Critical Environmental Problems - SCEP), в работе по которой приняли участие более 70 американских ученых [13, 94]. В ходе работ по этой программе было рассмотрено влияние на озон полетов сверхзвуковых самолетов и сделано предположение [168] о том, что водяной пар, образующийся при сгорании топлива, может усилить водородный и гидроксильный циклы разрушения озона и уменьшить его общее содержание на 3,8%. Роль образующихся окислов азота сочли пренебрежимо малой. Однако в 1971 г. Джонстон [184] на простой ящичной модели, включающей 30 реакций О-H-N циклов, показал, что для принятого в программе ИКПОС варианта — полетов в 1985 г. 500 сверхзвуковых самолетов по 7 ч в день — уменьшение общего содержания озона под действием увеличения содержания окислов азота будет лежать в пределах от 17 до 53%. В проведенном летом 1971 г. тридцатью учеными из 14 стран исследовании влияния человека на климат [40] был сделан осторожный вывод о том, что для уменьшения содержания озона в атмосфере, вероятно, потребуется заметно видоизменить естественный состав нижней стратосферы. Одновременно было указано, что из-за сложности проблемы взаимодействия фотохимии и динамики атмосферы сейчас невозможно сказать, как велико будет уменьшение общего содержания озона. Одновременно в США в 1971 г. были начаты исследования по программе оценки воздействия на климат (Climatic Impact Assessment Program — CIAP), организованной министерством транспорта [9]. В работах по этой программе участвовало около тысячи ученых, а общие расходы достигли 100 млн. долларов; целью работ являлось всестороннее рассмотрение влияния загрязнения стратосферы авиацией на климат и биосферу. Аналогичные программы исследований осуществлялись в Англии (The Committee on Meteorological Effects of Stratospheric Aircraft — COMESA) [242], во Франции (Conséquences des vols stratosphériques - COVOS) [89], в Канаде [85], Японии [315] и других странах. Значительное, если не основное, внимание при этом было уделено проблеме уменьшения количества озона под действием окислов азота и возможным последствиям увеличения интенсивности ультрафиолетового излучения для биосферы в целом и для человека в частности. Было разработано более 10 фотохимических моделей различной степени сложности, с помощью которых делались прогнозы возможных изменений в озоносфере. На рис. 19 приведено сравнение результатов расчетов по моделям разных

авторов зависимости степени уменьшения озона от количества вводимых в атмосферу окислов азота. Как видно, оценки, сделанные различными авторами, отличаются более чем на порядок. Причина этого заключается в выборе различных параметров перемешивания и констант скоростей реакций.



Рпс. 19. Уменьшение количества озона в зависимости от интенсивности выброса окислов азота на высотах 20 км (*I*) и 17—18 км (*II*) по модельным расчетам разных авторов [100].

I — Крутцен, 2 — Хестведт, 3 — Чанг, 4 — МакЭлрой, 5 — Уитеи, 6 — Шимазаки, 7 — Стьюарт, 8 — Джонстон.

Первая оценка [142] возможного уменьшения общего содержания озона под действием окислов азота, образовавшихся при ядерных взрывах 1961—1962 гг., была качественной более 10%, однако авторы этой оценки не смогли по имеющимся данным сети озонометрических станций обнаружить заметное уменьшение общего содержания озона. Позже были проведены расчеты уменьшения содержания озона на моделях. По одной модели [185] уменьшение должно быть от 1 до 6% в зависимости от широты, а по другой [99] — на 4% в северном полушарии в 1963 г. со снижением до 2% к 1965 г. Специально проведенный анализ данных сети озонометрических станций [64, 65, 79] также не смог выявить никакого влияния ядерных взрывов 1961—1962 гг. В 1970 г., когда на спутнике «Нимбус-4» осуществлялось измерение глобального содержания озона, Францией было произведено два термоядерных взрыва— 30 мая и 4 июля мощностью соответственно 1 и 2 Мт. По оценкам, локальное уменьшение общего содержания озона должно было составить 5—10%. Однако анализ спутниковых данных



Рис. 20. Широтное распределение общего содержания озона (отн. ед.) в период ядерного взрыва 30 мая 1970 г., по данным спутника «Нимбус-4» [74].

[74, 106] этого прогноза не подтвердил. Были обнаружены лишь кратковременные изменения непосредственно в месте взрыва (на рисунке отмечено точкой), что объясняется чисто динамическими причинами. Пример таких изменений показан на рис. 20.

Отсутствие наблюдаемых эффектов в результате ядерных взрывов вызывает серьезное сомнение во всех прогнозах антропогенного уменьшения общего содержания озона, и поэтому рассмотрение возможного влияния ядерных взрывов на стратосферный озон продолжается. Пересмотрев фотохимию процессов, происходящих при ядерном взрыве, Джонстон [189] пришел к выводу, что при взрыве должно наблюдаться не уменьшение, а увеличение общего содержания озона, достигающее 40% в первый день и постепенно убывающее в течение двух носледующих месяцев. Увеличение содержания озона, по мнению Джонстона, обусловлено, во-первых, образованием озона под действием ультрафиолетового излучения огненного шара, а, во-вторых, фотодиссоциацией двуокиси азота (Р43), содержание которой может составлять до 40% от суммы образующихся при взрыве окислов азота. Существенным также оказывается практически полное связывание окислами азота активных компонентов гидроксильно-водородного циклов.

В 1975 г. появилось сообщение [80], в котором с ссылкой на интервью с известным ученым МакЭлроем утверждалось, что продолжающееся производство и использование искусственных азотных удобрений уже к концу этого столетия приведет к уменьшению количества озона на 30%. Однако расчеты, проведенные на моделях, используемых в СІАР [116, 210, 312], показали, что при ежегодном росте производства удобрений на 6% к 2025 г. возможно уменьшение озона на 1—10% в зависимости от принятой схемы денитрификации.

Во второй половине 1974 г. была опубликована серия работ [107, 115, 237, 280, 332], в которых рассматривалось возможное уменьшение общего содержания озона под действием хлора и его окислов, образующихся при фотолизе хлорфторметанов (фреонов). Расчеты производились на моделях, используемых в CIAP, с добавлением реакций хлорного цикла. По расчетам Крутцена [115], при сохранении производства фреонов на уровне 1973 г. произойдет уменьшение общего содержания озона на 6,5 или 7% в зависимости от принятого для расчетов вертикального профиля коэффициента турбулентности. Время достижения максимального эффекта составляет в двух рассчитываемых вариантах 80 и 40 лет.

Существенной оказалась перестройка вертикального содержания озона. Значительное уменьшение концентрации озона должно происходить на высотах более 30 км, где наиболее интенсивно протекает фотодиссоциация фреонов. На меньших высотах концентрация озона может даже увеличиваться вследствие более глубокого проникновения озонообразующей ультрафиолетовой радиации (200-230 нм). Рассчитанные для двух вариантов изменения концентрации озона на разных высотах приведены в табл. 16. В первом варианте коэффициент турбулентности считался постоянным от 15 до 50 км и равным 104 см²/с: во втором варианте он от 20 до 30 км увеличивался по экспоненте от 10^4 до 10^5 см²/с, а от 30 до 50 км был постоянным и равным 10⁵ см²/с. Вофси, МакЭлрой и Цзе [332] рассчитали на одномерной модели степень разрушения стратосферного озона вплоть до 2064 г. для шести вариантов производства фреонов. В варианте А предполагалось, что производство сохранится на уровне 1972 г., в вариантах В, С и D предполагался ежегодный прирост производства на 10% с полным прекращением производства в 1978 г. (вариант В), в 1995 г. (вариант С) и без

5*

прекращения (варнант D). Варнанты Е н F предполагалн ежегодный прирост производства на 22% с прекращением в 1987 г. (Е) и без прекращения (F).

	Вариант		
Высота, км	t	2	
50 45 40 35 30 25 20 Изменение общего содержания	$ \begin{array}{r} -6 \\ -23 \\ -42 \\ -27 \\ -8,4 \\ +4,5 \\ +6,5 \\ -7,0 \\ \end{array} $	$ \begin{vmatrix} -3 \\ -11 \\ -17 \\ -3,6 \\ -5,5 \\ -4,0 \\ -2,5 \\ -6,5 \end{vmatrix} $	

Таблица 16							
Изменение	концентрации фреон	озона ов [115]	(%)]	под	действнем		

Результаты расчетов, приведенные на рис. 21, показывают, что продолжающийся рост производства фреонов быстро при-



Рис. 21. Прогноз нзменения общего содержання озона в завнснмостн от регулнровання пронзводства фреонов [332].

ведет к сильному уменьшению общего содержания озона. По оценкам Роуленда [280], уже в 80-х годах уменьшение озона должно составить 3—6%. Включение реакций хлорного цикла в модели значительно увеличило степень неопределенности получаемых результатов как из-за недостатка данных о вертикальных профилях концентрации малых компонентов, на что указывали и авторы оценок [115], так и, главным образом, вследствие резко возрастающего количества реакций, константы скорости которых не всегда точно известны. Большое значение при этом приобретают реакции взаимодействия циклов (P19), (P27), (P28), (P30), (P32).

В первых расчетах разрушения озона под действием фреонов не учитывалась реакция образования нитрата хлора (РЗ2), прерывающая каталитические циклы и окислов азота и окислов



Рис. 22. Прогноз изменение содержания озона под действием фреонов без учета образования нитрата хлора и при разных константах скорости реакции его образовання [109].

хлора. По предварительным оценкам [162], учет образования нитрата хлора приведет к уменьшению прогнозируемого разрушения озона в 2 раза. До 1976 г. константа скорости реакции образования нитрата хлора (РЗ2) была неизвестна, что затрудняло строгий ее учет. Были проведены [109, 126] расчеты разрушения озона под действием фреонов в предположении, что константа скорости реакции (РЗ2) равна константе скорости подобной ей термодинамически реакции (Р19), а также меньше ее в 10 и 100 раз (соответственно оценки «высокая», «средняя», «низкая»).

Результаты расчетов, приведенные на рис. 22, показывают, что без учета образования интрата хлора прогнозируемое уменьшение общего содержания озона к 2150 г. составит 7%, при «средней» скорости образования нитрата хлора разрушение озона снизится до 2%, а при «высокой» скорости должно увеличиться на 6%. Как оказалось впоследствии [150, 283], константа скорости реакции образования нитрата хлора $(1,5...3,5) \times \times 10^{-31} \text{ см}^6/(\text{мол}^2 \cdot \text{с})$ на порядок меньше, чем реакции гидроксила с двуокисью азота (P19), которая равна $(1,2...3,9) \times \times 10^{-30} \text{ см}^6/(\text{мол}^2 \cdot \text{с})$ [164], т. е. соответствует «средней» на рис. 22.

Роль нитрата хлора в химии стратосферы привела к интенсификации исследований этого давно известного, но редко встречающегося в современной химической практике соединения. Было показано [283], что под действием ультрафиолетового излучения нитрат хлора подвергается фотодиссоциации, и измерено его сечение поглощения в области длин волн от 186 до 460 нм. Изучение взаимодействия нитрата хлора с атмосферным кислородом и гидроксилом [271] показало, что скорость этих реакций мала и разрушение нитрата хлора в стратосфере происходит главным образом вследствие фотодиссоциации.

Продолжающееся совершенствование фотохимических моделей, учет новых реакций, уточнение констант скоростей реакций, приводят к изменению оценок возможного изменения содержания озона. Так, например, введение окислов азота от стратосферной авиации в количестве 2,46 млн. т в год на высоте 20 км, по оценкам 1974 г., должно было привести к глобальному уменьшению общего содержания озона на 12%, а по оценкам 1978 г. — к его увеличению на 0,5%. При введении такого же количества окислов азота на высоте 17 км в 1974 г. прогнозировалось уменьшение общего содержания озона на 5,5%, а в 1978 г. — увеличение на 2% [305].

Противоречивые оценки, получаемые на различных моделях, стимулировали изучение самих моделей. Исследования влияния замены в моделях меняющегося во времени солнечного излучения (суточный и сезонный ход) некоторым непрерывным средним значением показали, что при оценке влияния на озон окислов азота такое допущение оказалось приемлемым [101, 336], а при расчете влияния фреонов оно приводит к значительным ошибкам [200]. В последнем случае многие компоненты (О, ОН, NO, NO₂, HNO₃, N₂O₅, Cl, ClO, ClNO₃) значительно, некоторые больше чем на порядок, изменяют концентрацию в течение суток. Существенно различные скорости фотодиссоциации и рекомбинации приводят к нелинейности, а использование среднего непрерывного значения излучения — к значительным ошибкам в расчетах. Вследствие этого при расчете концентрации озона на высотах 25-30 км ошибки лежат в пределах от -10 до +8%, причем они имеют нерегулярный характер и не поддаются учету. Ошибка в определении общего содержания озона достигает 9%, и, следовательно, любые оценки его изменения в этих пределах могут быть ошибочными [200].

Интенсивно исследуется влияние погрешностей измерения констант скорости реакций на оценку изменения содержания озона. Так, на одномерной модели из 45 реакций, используемой
в исследованиях по программе СІАР, было проверено влияние выбора констант скорости реакций на рассчитываемое уменьшение содержания озона [123]. Для этого для разных наборов констант скорости реакций в одинаковых условиях рассчитывались содержание озона и его изменения при введении в течение 300 лет окислов азота со скоростью 2000 мол/(см³·с) в слое толщиной 1 км, что соответствует 2,5 млн. т двуокиси азота в год, существенно больше, чем прогнозируется на 1990 г. (см. табл. 7 и 8). Введение окислов азота в таких количествах моделировалось на высотах 17, 20 и 35 км, кроме того, проверялось влияние содержащегося в продуктах сгорания водяного пара. В вариантах 1—4 проверялось влияние константы скорости реакции (P14) и схемы фотодиссоциации NO₃:

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$$
, (P52)

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O_1$$
 (P53)

В вариантах 1 и 2 для реакции (Р14) принято максимальное значение константы скорости (2·10-10 см3/с), а в вариантах 3 и 4 минимальное (2.10-11 см³/с). В вариантах 1 и 3 фотодиссоциация NO₃ происходила по схеме (Р52), а в вариантах 2 и 4 — по схеме (Р53). В варианте 5 константы скорости всех реакций изменялись в пределах точности их определения, приведенной в [164], а выбор их значения определялся максимальным уменьшением общего содержания озона; фотодиссоциация NO3 принималась по схеме (Р25). В вариантах 6 и 7 константы скорости реакций изменялись, как и в варианте 5, однако выбор определялся минимизацией уменьшения общего содержания озона. В варианте 6 для фотодиссоциации NO₃ принята схема (Р52), а в варианте 7- (Р53). Предварительные расчеты по всем семи вариантам для «невозмущенной» стратосферы привели к «разумным» результатам — общее содержание озона из-менялось от 256 Д.Е. в варианте 6 до 297 Д.Е. в варианте 2, что лежит в пределах изменчивости на широте 30° (см. рис. 9), и все варианты можно считать удовлетворительно описывающими естественное распределение озона.

Результаты расчета изменения содержания озона под действием окислов азота и водяного пара, приведенные в табл. 17, показывают, что может быть получено как уменьшение, так и увеличение общего содержания озона. Это еще раз подтверждает недостаточность наших знаний о фотохимических процессах в атмосфере и ненадежность прогнозов, сделанных в результате расчетов на моделях. Анализ результатов расчетов [123] показал, что наибольшую неопределенность вносит учет взаимодействия азотного и водородно-гидроксильного циклов. В зависимости от принятого набора констант скорости реакций по азотному циклу разрушается от 45 до 90% озона, а по водородно-гидроксильному от 5 до 49%.

Таблица 17

Варнант воздействия	Вариант набора констант скорости						
	1	2	3	4	5	6	7
$10^{0}/_{0}$ H ₂ O NO _x (17 km)	+0.03 -4,34	0,0 1 3,52	-0,14 -1,75	0,21 1,16	$^{+0,15}_{-8,06}$	0 ,52 +1,74	-0,54 +2,22
HO_{x} (17 km) + + 10% H ₂ O NO _x (20 km) NO _x (35 km)	-4,25 -9,79 -17,24	3,48 8,47 15,34	-1,88 -5,21 -14,06	$-1,34 \\ -4,03 \\ -12,46$	-7,89 -15,92 -25,11	$^{+1,23}_{+1,61}_{-6,42}$	$^{+1,67}_{+2,64}_{-4,77}$

Расчет на одномерной модели изменении общего содержания озона (%) под действием окислов азота и водяного пара при различных значениях констант скорости реакций [123]

Для проверки одновременного влияния на оценку изменения содержания озона неопределенности данных о константах скорости многих реакций в последнее время начали использовать метод Монте-Карло. На специально разработанной для этой цели модели [284] случайным образом в каждом из рассчитываемых вариантов изменялась константа скорости одной из 55 реакций, что приводило к уменьшению или к увеличению общего содержания озона. Было просчитано 2000 вариантов изменения содержания озона при условии антропогенного увеличения содержания хлора в стратосфере в 4,8 раза. Анализ результатов расчетов [310] показал, что оценки уменьшения содержания озона в пределах 10 могут быть завышены в 1,69 раза или занижены в 1,35 раза. В пределах 20 эти величины соответственно равны 2,86 и 1,81.

В наиболее распространенных одномерных моделях обычно используют глобально осредненные концентрации малых компонентов. Специально проведенное сравнение результатов расчетов содержания озона на одномерной, двумерной и трехмерной моделях [316] показало, что глобальное осреднение в одномерных и зональное в двумерных моделях вследствие нелинейности процессов может приводить к ошибкам, достигающим 100%.

К неопределенности результатов, получаемых на моделях вследствие недостаточно точных данных о константах скорости реакций и недостаточно корректного учета переноса и перемешивания, добавляется и отсутствие в моделях обратной связи стратосфера—тропосфера. Было показано, например, [98], что уменьшение содержания озона в стратосфере приводит к увеличению фотодиссоциации закиси азота в тропосфере и к увеличению концентрации тропосферного гидроксила. При этом увеличивается тропосферный сток активных примесей, в результате на 6—13% уменьшается разрушение стратосферного озона. Другой пример [50] стратосферно-тропосферных связей — интенсификация в тропосфере фотохимических процессов, приводящих к образованию озона: частичное разрушение стратосферного озона под действием окислов азота, выделяемых сверхзвуковыми самолетами, повышает содержание озона в тропосфере, и общее содержание озона в столбе атмосферы может увеличиться примерио на 1,5%.

Несовершенство моделей подтверждает сравнение результатов расчетов на двумерной времязависимой модели со спутниковыми наблюдениями уменьшения концентрации озона после протонной солнечной вспышки 4 августа 1972 г. [170]. Расчетное уменьшение концентрации озона под действием окислов азота, образуемых высокоэнергетичными протонами, оказалось на 30% меньше, чем наблюдаемое. Кроме того, при расчете было получено уменьшение озона в широтном поясе 30—40°, которое не наблюдалось со спутника. Если учесть, что наблюдения и расчеты относятся к высоте 43 км, где определяющими являются фотохимические процессы, то расхождения следует считать слишком большими.

Завершая рассмотрение оценок возможного изменения содержания озона под действием антропогенных загрязнений стратосферы окислами азота и галоидопроизводными (фреонами), приходится констатировать, что все эти оценки весьма ненадежны. Их ненадежность обусловлена как недостатком данных о содержании примесей в стратосфере и о процессах, протекающих в ней, так и сложностью моделей, учитывающих все существенные факторы (динамику, фотохимию, радиацию), и используемыми в них упрощениями. Сегодня нельзя даже уверенно сказать о возможном знаке изменения содержания озона под действием тех или иных примесей: не получили убедительного объяснения противоречащие всем существующим теориям факты увеличения содержания озона при повышении концентрации в стратосфере водяного пара и отсутствия изменений в содержании озона под действием окислов азота, образующихся при ядерных взрывах.

7. Возможные последствия уменьшения содержания озона в стратосфере

Наибольшую опасность для биосферы в целом и для человека, в частности, представляет обусловленное снижением содержания озона увеличение биологически активного ультрафиолетового излучения. Как показывают расчеты [77, 82, 270], слой озона с достаточной поглощательной способностью образовался уже на ранней стадии формирования атмосферы Земли, когда содержание кислорода было примерно в тысячу раз меньше, чем в настоящее время. Постоянное существование слоя озона определило некоторые особенности развития жизни на Земле. В частности, спектр поглощения важнейшего компонента живых организмов — нуклеиновых кислот, как видно из рис. 23, в ультрафиолетовой области подобен спектру поглощения озона в полосе Гартли, и озоновый фильтр препятствует попаданию на поверхность Земли ультрафиолетового излучения Солнца



гис. 25. Спектра поглощения озона (1), нуклеиновых кислот (2) и белка (3) в ультрафиолетовой области спектра [83].

с длиной волны менее 280 нм, способного поглощаться нуклеиновыми кислотами и разрушать их. Белки, спектр поглощения которых также показан на рис. 23, являются дополнительным фильтром, защищающим нуклеиновые кислоты от разрушающего действия ультрафиолетового излучения. При этом спектр поглощения белка сдвинут вправо относительно спектра поглощения озона, что способствует более полному поглощению излучения с длиной волны более 280 нм, частично пропускаемого озоном.

По биологическому действию ультрафиолетовое излучение, достигающее поверхности Земли, разделяется на две области более активную 280—315 нм (УФ-В) и менее активную 315— 400 нм (УФ-А). Количество радиации, достигающее поверхности Земли, зависит от широты места, высоты местности над уровнем моря, прозрачности атмосферы, количества облаков и осадков и других факторов. Распределение годовых доз радиации с длиной волны менее 315 нм (УФ-В) на уровне моря показано на рис. 24. Как видно, годовая доза ультрафиолетового нзлучения изменяется на порядок, от 360 Вт \cdot ч/м² в Арктике до 3600 Вт \cdot ч/м² в тропиках.

Действие ультрафиолетового излучения на человека зависит от дозы: при малых и умеренных дозах ультрафиолетовое излучение оказывает тонизирующее действие, укрепляет защитные силы организма. Предполагаемый механизм такого действия связан с частичным распадом (денатурацией) белков кожного покрова при поглощении ультрафиолетового излучения [25, 41]. Среди аминокислот, появляющихся при ферментативном расшеплении денатурированного белка, содержится гистидин, преврашающийся под действием фермента гистидиндекарбоксилазы в протеиногенный амин гистамин, который является мощным стимулятором симпатико-адреналовой зашитной системы организма. Массовые обследования [1], проведенные в СССР, показали, что в северных районах вследствие ультрафиолетовой недостаточности заболеваемость детей пневмонией в 2 раза. а рахитом в 2,5-3 раза выше, чем в южный районах. Под действием ультрафиолетового излучения повышается устойчивость организма к действию тяжелых металлов, фтора, ядохимикатов [16], а также ионизирующих излучений [57]. Давно известна роль ультрафиолетового излучения в обеспечении организма человека, животных и птиц витамином D₃, регулирующим процесс кальциевого обмена. Витамин D₃ образуется под действием ультрафиолетового излучения из 7-дегидрохолистерола, содержашегося в выделениях кожных сальных желез (кожная смазка), а затем всасывается кожей [41, 83].

В умеренных дозах ультрафиолетовое излучение оказывает благотворное действие на одноклеточные организмы и растения. Так, после ультрафиолетового облучения культур инфузорий, амеб и других микроорганизмов, находящихся по тем или иным причинам в угнетенном физиологическом состоянии, их жизнеспособность резко возрастает, интенсифицируется клеточное размножение [44]. В результате ультрафиолетового облучения семян сельскохозяйственных культур (сахарной свеклы, моркови) значительно повышается их продуктивность [5, 24]. Высказано предположение [38], что повышенный уровень ультрафиолетовой радиации в горах интенсифицирует обмен веществ в растениях и способствует приспособлению растений к крайне неблагоприятным условиям с коротким вегетационным пернодом. Механизм благотворного действия ультрафиолетового излучения на микроорганизмы и растения совершенно не ясен.

При действии повышенных доз ультрафиолетового излучения происходят повреждения важнейшего компонента живых клеток — нуклеиновых кислот. При этом в молекуле ДНК образуются димеры пиримидинов, блокирующие процессы репликации ДНК и синтеза информационной РНК, что приводит



and the second s



к возникновению мутаций, а иногда и к гибели клеток [22, 297]. Повышенные дозы ультрафиолетового излучения отрицательно действуют на растения. Были проведены [78] эксперименты с растениями 29 видов в фитотроне, теплице и открытом грунте при повышенном уровне ультрафиолетовой радиации, соответствующем 50%-ному уменьшению общего содержания озона. Для некоторых видов растений наблюдалось снижение накопления сухого вещества и уменьшение высоты растений, связанное с подавлением фотосинтеза, однако статистическая значимость различий невелика. Аналогичные эксперименты, проведенные с традесканцией, удобным объектом для исследований, показали некоторое увеличение числа мутаций [91]. В целом вопрос о степени вреда, наносимого растениям повышенной дозой ультрафиолетового излучения, остается открытым [78, 125].

У человека увеличение дозы ультрафиолетового излучения приводит к появлению ожогов на коже, а при длительном действии ультрафиолетового излучения повышенной интенсивности может возникать рак кожи. Число заболеваний раком кожи увеличивается к югу, где годовая доза ультрафиолетового излучения, как можно видеть на рис. 24, значительно выше. В южных районах СССР (Ставрополье, Грозненская, Бухарская. Самаркандская области) заболеваемость раком кожи на 100 тыс. жителей достигает 30-33 случаев, в то время как в северных районах (Архангельская и Мурманская области) всего 5-6 случаев [56]. В США при перемещении на юг с 45° с. ш. (г. Миннеаполис) до 33° с. ш. (г. Даллас), т. е. на 12° широты, годовая доза эритемной (УФ-В) радиации увеличивается в 2,3 раза, а число заболеваний всеми формами рака кожи в 1,9 раза [318]. Эти и подобные данные показывают, что в средних широтах (30-50°) число заболеваний раком кожи пропорционально годовой дозе УФ радиации с коэффициентом, равным единице (с разбросом от 0,5 до 2) [319]. Для учета влияния на дозу ультрафиолетовой радиации географических и климатических факторов предложен эпидемиологический индекс [154]

$$I = 100 \cdot \frac{1 - r e^{\theta} c_L}{1 + \exp\left(\frac{L - L_0}{L_f}\right)} \cdot \frac{\exp\left(\frac{h}{H_0} - \frac{\tau_s}{\tau_{s0}}\right)}{1 - r_0 A}, \quad (11)$$

где L — широта местности, c_L — среднее количество облаков в баллах, h — высота над уровнем моря, τ_s — оптическая толщина смога, A — альбедо (отражающая способность) местности, $\theta = (\tau_c/\tau_{c0})^{1/2} - 1; \tau_c$ — средняя оптическая толща облаков. Остальные константы: $\Gamma = 0,056$, $L_0 = 30^\circ$, $L_f = 15^\circ$, $H_0 = 8$ км, $\tau_{s0} = 4,2$, $r_0 = \frac{1}{3}, \tau_{c0} = 15$. Число случаев заболевания раком кожи в год на миллион жителей связано с эпидемиологическим индексом соотношением

$$N = N_0 \exp(I/I_0),$$
 (12)

где N₀=100, а I₀=13.

Комплексный учет различных характеристик ультрафиолетовой радиации позволил разделить [2, 3] территорию СССР на три широтные зоны: к северу от 57,5° с. ш — зона УФ дефицита, южнее 42,5° с. ш. — зона избыточной УФ облученности и между ними — зона УФ комфорта.

В ходе развития живые организмы выработали различные механизмы, защищающие их от поражающего действия ультрафиолетового излучения. Об одном из таких защитных механизмов — спектральных характеристиках нуклеиновых кислот и белков — уже говорилось выше. На молекулярном уровне поражение генетических структур клетки может быть ликвидировано репарационными механизмами [22]. Примером таких механизмов является фотореактивация, основанная на реакции мономеризацин димеров пиримидинов в ДНК, осуществляемой особым ФР-ферментом, который активизируется ближним ультрафиолетовым излучением с длиной волны 330-430 нм. Структура и механизм действия ФР-фермента еще не изучены. Другой малоизученный механизм репарации — темновая реактивация. В этом случае сначала происходит выщепление (эксцизия) поврежденного участка ДНК особым ферментом эндонуклеазой, а затем под действием фермента ДНК-полимеразы осуществляется репаративный синтез — восстановление вышепленного **участка** ДНК. Репарационные механизмы особенно важны для одноклеточных организмов, поскольку они могут обеспечить их существование в широком диапазоне изменения интенсивности и суммарных доз ультрафиолетового излучения, существующем на поверхности Земли. Можно предполагать, что и у растений выработаны защитные механизмы, такие как образование пигментов типа антоцианина, наблюдающееся у растений, произрастающих в высокогорных районах [125]. Большие различия между севером и югом в дозе ультрафиолетового излучения привели к выработке в ходе эволюционного развития и у человека защитных механизмов. Возможно, что таким защитным механизмом является темный цвет кожи у южных народов [56, 70]. Эту гипотезу подтверждают и данные о числе заболеваний меланомной формой рака кожи в США [163]: за период с 1969 по 1971 г. среди белого населения зарегистрировано 4,5 случая заболевания в год на 100 тыс. человек, а среди негроввсего 0,7, т. е. в 7,5 раз меньше.

Появление гипотез о возможном уменьшении общего содержания озона под действием антропогенных факторов привело к необходимости проведения расчетов увеличения интенсивности и дозы биологически активного ультрафиолетового излучения. Спектральная характеристика поглощения озона, приведенная на рис. 1, приводит к различной степени изменеиня излучения с различными длинами волн при уменьшении общего содержания озона. На рис. 25 показано увеличение интеиснвиости излучения с различной длиной волны при уменьшении общего содержания озона. Расчетные данные показывают что степень

увеличения интенсивности излучения возрастает **уменьшением** длины волны. Так, если при уменьобшего содержашении ния озона на 10% интенсивность прямого солнечного излучения с длиной волны 292,5 нм увеличивается примерно в 6 раз, то интенсивность излучения с ллиной волны 287.5HM возрастает В 50 раз. Полная биологическая эффективность ультрафиолетового излучения определяется как

$$E = \int_{290}^{320} P(\lambda) \varepsilon(\lambda) \, d\lambda, \qquad (13)$$

где $P(\lambda)$ — интенсивность излучения с длиной волны λ , $\varepsilon(\lambda)$ — спектральная зависимость эритемной эффективности излучения [229]. Оценки многих авторов показывают, что



Рис. 25. Увеличение интенсивности ультрафиолетового излучения с различными длимами волн в зависимости от уменьшения общего содержания озона при зенитном угле Солнца 60° [119].

уменьшение содержания озона на 1% приводит к увеличению интенсивности эффективного излучения на 2% (от 1,4 до 2,5%) [224, 319]. Суммарный коэффициент усиления, связывающий возможное увеличение случаев заболевания раком кожи с уменьшением общего содержания озона, принимается равным двум с пределами изменения от 0,7 до 5,0 [319].

Необходимо, однако, сделать ряд уточнений, поскольку, как отмечают некоторые ученые [293], само упоминание слова «рак» в_широкой печати и подсчет возможного увеличения числа случаев заболевания раком иногда носят спекулятивный характер. Прежде всего необходимо отметить, что все эти оценки относятся к зоне избыточной ультрафиолетовой облученности, лежащей примерно между 45° с. ш. и 45° ю. ш. Далее, все эти оценки относятся, как правило, к населению, недавно переселившемуся на юг из северных районов (из зоны УФ дефицита), у которого еще не успели выработаться защитные механизмы и повышена чувствительность к ультрафиолетовой радиации.

Значительное влияние на вероятность заболевания раком кожи оказывает образ жизни: длительное пребывание человека на солнце приводит к накоплению эритемной дозы на участках тела, не покрытых одеждой. В СССР рак кожи лица составляет от 80 до 93% всех случаев заболеваний раком кожи [56]. Условия жизни, характер работы и привычки населения, особенно одежда и головные уборы играют большую роль в эпидемиологии рака кожи и затрудняют выявление корреляционных связей с дозой ультрафиолетового излучения Солнца. Так, в одинаковых климатических условиях хлопкоробы Узбекистана, где обычный головной убор тюбетейка, заболевают раком кожи в 1,8 раза чаще, чем хлопкоробы Туркмении, которые носят большие меховые шапки, защищающие лицо от солнца [56]. Сильное влияние на увеличение числа случаев заболевания раком кожи оказало происшедшее в 1940-1960 гг. резкое изменение стиля одежды и образа жизни. Так, среди женщин в возрасте от 14 до 44 лет в Великобритании в период с 1931 по 1940 г. смертность от меланомы составляла 3,7 случая на миллион, а в 1966—1970 гг. она увеличилась до 7,8 случаев. Еще более резкое увеличение смертности (с 3,6 случая на миллион в 1935—1939 гг. до 45 случаев в 1970—1972 гг.) зафиксировано в шт. Коннектикут, США [163]. Таким образом, доза ультрафиолетового излучения, получаемого кожей человека, зависит не только и не столько от интенсивности радиации, достигающей поверхности Земли, сколько от времени пребывания человека на открытом воздухе и от степени защищенности поверхности тела одеждой. Можно ожидать, что санитарное просвещение и комплекс профилактических мероприятий в зонах избыточной УФ облученности не только предотвратят увеличение заболеваемости раком кожи при возможном антропогенном уменьшении общего содержания озона, но и позволят существенно снизить заболеваемость при существующем уровне ультрафиолетового излучения.

Высказываются опасения, что повышение уровня ультрафиолетового излучения окажет губительное действие на водные экосистемы и приведет к уменьшению продуктивности фитопланктона — основного, а в большинстве случаев и единственного корма рыб и других морских организмов, включая млекопитающих. Однако эта проблема изучена очень слабо. Известно, что УФ-В нзлучение Солнца при существующей интенсивности губительно действует на большинство водных организмов (бактерии, водоросли, простейшие, мелкие беспозвоночные), если они находятся на поверхности воды [92, 243]. Выживание популяций, возможно, обусловлено сильным поглощением ультрафиолетового излучения в поверхностных водах, содержащих много примесей. В этом случае перемещение водных организмов в более глубокие слои воды защищает их от поражающего действия возросшего уровня УФ излучения. С другой стороны, можно предполагать, что популяции выживают и развиваются, вырабатывая различные защитные механизмы. Высказано предположение [243], что увеличение ультрафиолетового излучения при антропогенном уменьшении содержания озона может превысить защитное действие этих механизмов и привести к перестройке экологических систем.

Наряду с биологическими эффектами, связанными с увеличением интенсивности ультрафиолетового излучения, антропогенное разрушение стратосферного озона может привести и к глобальным изменениям климата. Поглощение солнечного излучения озоном приводит к значительному нагреву стратосферы на высотах от 30 до 75 км: на высоте 50 км скорость нагрева достигает 14 К/день [256]. Расчет на модели общей циркуляции атмосферы [226] влияния уменьшения озоиа на 50% показал, что происходит охлаждение верхней стратосферы и нижней мезосферы в среднем на 23°С. На высотах 18-40 км охлаждение достигает 6-8°С, а на 7-18 км - всего 1-6°С. Уменьшение контраста температур между экваториальными и полярными широтами приводит к уменьшению скорости зонального ветра на 5 м/с в верхней стратосфере, а в средней — всего на 1-2 м/с, уровень тропической тропопаузы повышается на 1-2 км. Значимых изменений в тропосфере обнаружить не удалось. При изменении содержания озона начинают действовать различные механизмы обратной связи: изменение температуры стратосферы изменяет скорость фотохимических реакций, изменение температуры поверхности Земли изменяет альбедо поверхности, изменяются характеристики облачности и т. д. Признано, что возможные изменения климата вследствие уменьшения содержания озона в настоящее время оценить нельзя [68].

Завершая рассмотрение возможных последствий уменьшения содержания озона в стратосфере, следует отметить, что они не столь драматичны, как их иногда представляют. Сильная широтная изменчивость общего содержания озона при все возрастающей миграции населения Земли приводит к гораздо бо́льшим колебаниям дозы ультрафиолетового излучения, чем любые возможные изменения содержания озона. Изменение образа жизни — стиля одежды, длительности пребывания людей на открытом воздухе, рост туризма и многие другие факторы также могут привести к увеличению дозы ультрафиолетового излучения в несколько раз. На фоне этих изменений увеличение дозы излучения вследствие возможного уменьшения содержания озона, по-видимому, следует считать несущественным. Растения и другие живые существа в ходе эволюции выработали защитные механизмы, которые позволяют им переносить значительные изменения дозы ультрафиолетового излучения вследствие естественных флуктуаций среднегодового содержания озона. Существенную роль могут играть и различные механизмы обратной связи, ииогда неожиданные и непредсказуемые. Так, например, анализ 13-летних данных по продолжительности солнечного сияния и по общему содержанию озона в США [155] показал, что, за исключением осени, между этими величинами иаблюдается связь. Летом коэффициент корреляции равен 0,65. Таким образом, увеличение ультрафиолетового излучения при уменьшении общего содержания озона компенсируется ослаблением излучения вследствие увеличения облачности.

8. Международное сотрудничество в области предотвращения разрушения озона

Проблема антропогенного разрушения стратосферного озона в своей основе является глобальной. Хотя активные компоненты (окислы азота, фреоны и т. д.) поступают в атмосферу в пределах национальных границ отдельных стран, под действием атмосферных движений они быстро распространяются в пределах полушария и несколько медленнее, но все же достаточно быстро проникают в атмосферу другого полушария. Возможное уменьшение общего содержания озона в силу этого будет носить глобальный характер. Глобальный характер загрязнений и возможных последствий выдвигает ряд проблем, связанных с международными отношениями и мировой экономикой [43].

Возможное влияние сверхзвуковой авиации на стратосферный озон было кратко рассмотрено в 1971 г. при исследовании влияния человека на климат [40], в котором приняли участие 30 ученых из 14 стран, и детально изучено при проведении программы CIAP [9]. Хотя эта программа формально была национальной и финансировалась Министерством транспорта США, в ней приняли участие ученые многих стран. Однако впервые в международном масштабе вопрос о возможном разрушении стратосферного озона под действием окислов азота от сверхзвуковых самолетов был поставлен иа Конференции ООН по проблеме окружающей среды, проходившей в Стокгольме в июне 1972 г. По этому вопросу сразу же обнаружились довольно серьезные противоречия между США, с одной стороны, и Англией и Францией, разрабатывающими сверхзвуковой пассажирский самолет «Конкорд», с другой. После того как в результате выполнения программы СІАР [159] было показано, что планируемое на ближайшее время количество сверхзвуковых самолетов не приведет к обнаруживаемому эффекту, интерес общественности к проблеме стратосферного озона заметно уменьшился. Однако появившиеся в 1974 г. сообщения [107, 115, 237] о возможном разрушении озона под действием фреонов вновь пробудили интерес к этой проблеме.

Состоявшийся в мае 1975 г. седьмой конгресс Всемирной метеорологической организации одобрил инициативу Комиссии по атмосферным наукам, направленную на более широкое осведомление общественности об опасности загрязнения стратосферы и постановил, что необходимо проведение дальнейших исследований для выяснения того, в какой степени антропогенные загрязнения могут уменьшить содержание озона в стратосфере. Учитывая большой интерес к проблеме озона, в сентябре 1975 г. в г. Женеве была созвана сессия рабочей группы по проблемам стратосферы и мезосферы Комиссии по атмосферным наукам (BMO), на которой с привлечением ряда экспертов был подготовлен текст «Заявления ВМО о воздействии на слой озона в результате деятельности человека и о некоторых вероятных геофизических последствиях» [23]. Ввиду его важности Президент ВМО и члены Исполнительного комитета согласились на немедленную публикацию Заявления, не ожидая его формального одобрения очередной сессией Исполнительного комитета [39]. В Заявлении ВМО признано существование потенциальной угрозы значительного убывания содержания озона в будущем и одновременно отмечено, что современные знания имеют существенные пробелы во многих важных аспектах рассматриваемой проблемы. В Заявлении сформулированы наиболее крупные и сложные проблемы, которые могут быть решены в координированной международной программе под эгидой BMO:

— полный цикл азота, его роль в химии стратосферы и возможные изменения вследствие деятельности человека;

-- связь между химическим составом стратосферы, притоком тепла и циркуляцией, включая перенос малых примесей и процессы обмена тропосфера----стратосфера;

--- влияние на климат изменений в составе стратосферы, включая количественную трактовку связанной с ней системы обратной связи;

--- биологические последствия изменений солнечного УФ-В излучения для глобальной экологической системы.

В соответствии с этими рекомендациями в 1976 г. на XXVIII сессии Исполиительного комитета ВМО был одобрен проект по глобальному исследованию и мониторингу озона, который должен выполняться в сотрудничестве с Программой ООН по окружающей среде (ЮНЕП—UNEP) и Международным советом научных союзов (МСНС—ICSU).

В октябре 1978 г. было опубликовано второе Заявление ВМО [15], в котором констатируется, что

— планируемые в настоящее время сверхзвуковые транспортные самолеты вследствие малой высоты полета (17 км) и ограниченного количества (предположительно 30—50 шт.) окажут пренебрежимо малое влияние на слой озона;

— большое количество самолетов, летающих ниже 25 км окажет незначительное влияние на глобальное количество озона;

--- невозможно значительное изменение слоя озона в ближайшем будущем вследствие изменяющегося сельскохозяйственного производства, однако эта проблема заслуживает внимания из-за возможных отдаленных последствий;

— продолжающийся выпуск фреонов на уровне 1977 г. в предположении отсутствия других стоков может привести к постепенному уменьшению общего содержания озона примерно на 15% с неопределенностью от 4 до 30%.

Перечень проблем, которые необходимо решить, не изменился по сравнению с приведенным в Заявлении ВМО 1975 г.

Наиболее представительным было созванное по инициативе ЮНЕП в марте 1977 г. в г. Вашингтоне совещание экспертов по озону, в работе которого приняли участие представители от 10 международных организаций и 32 государств шести континентов [180]. К совещанию были подготовлены отчеты специализированных организаций ООН (ВМО, ВОЗ, ФАО и др.), а также отчеты более чем десятка государств. На совещании после всестороннего обсуждения проблемы был принят «Мировой план действий по озонному слою» [334], состоящий из трех разделов, касающихся основных сторон проблемы. Первый раздел «Слой озона и его изменение в результате деятельности человека» предусматривает в первую очередь улучшение системы глобального мониторинга озона, повышение точности измерений его общего содержания для выявления небольших долгопериодных изменений, а также одновременное измерение содержания в атмосфере активных соединений, содержащих водород, азот и хлор. Отмечена необходимость моделей, описывающих химические, радиационные, гидродинамические процессы в тропосфере и стратосфере, а также повышение точности определения констант скорости химических и фотохимических реакций и квантового выхода реакций фотодиссоциании, используемых в моделях. Второй раздел Плана действий «Влияние изменений слоя озона на человека, биосферу и климат» предусматривает мониторинг УФ-В излучения на поверхности Земли, по крайней мере, в течение одного 11-летнего солнечного цикла, улучшения приборов для измерения УФ-В излучения, разработку статистики заболеваемости раком кожи и исследования действия УФ

излучения на различные биологические объекты. Поставлена также задача создания моделей, позволяющих выявить влияние изменений стратосферного озона на региональный и глобальный климат. Третий раздел Плана действий посвящеи социальноэкономическим аспектам проблемы, в частности сбору более точных данных о производстве и выбросах в атмосферу веществ, способных действовать на стратосферный озон. Следует особо отметить, что совещание не постулировало очевидность изменения общего содержания озона в результате деятельности человека, и признало необходимость получения дополнительных научных доказательств, которые могут быть получены в ходе реализации Плана действий.

Решения о создании и развитии систем мониторинга озона начали реализовываться в ряде стран, в первую очередь в СССР и США. Одним из эффективных методов исследования пространственно-временного распределения озона являются его измерения на рейсовых самолетах гражданской авиации. В 1971-1975 гг. в СССР была выполнена большая программа таких исследований на самолетах Ту-104, Ту-134, Ту-154, Ту-114 и Ил-62 [47]. В марте 1975 г. начались аналогичные измерения на рейсовых самолетах «Боинг-747» в США [136, 137]. По этой программе глобального исследования малых компонентов (Global Atmospheric Sampling Program — GASP) наряду с озоном измеряется содержание водяного пара, окиси углерода И частиц атмосферного аэрозоля. Измерения осуществляются при полетах над территорией США, на трассах США — Гавайи, США — Европа и в меньшей степени при полетах в южное полушарие. Данные, полученные при выполнении программы GASP, позволили, в частности, оценить вертикальные и горизонтальные потоки озона на уровне тропопаузы [245]. Осущестпрограмма ежемесячного измерения концентрации вляется озона на высотах от 15 до 60 км ракетными озонозондами (Applications Sounding Rocket Program — ASRP) [278]. Пуски ракет по этой программе были начаты на о. Уоллопс, шт. Виргиния, США, затем были дополнены пусками в Форт-Черчилле. Канада, а в дальнейшем сеть ракетного зондирования предполагается дополнить пунктами в экваториальной зоне и Антарктике.

Качественно новые данные по глобальному распределению общего содержания озона позволит получать созданный в США Центр спутникового анализа озона (Satellite Ozone Analysis Center — SOAC) [222]. Измерения озона, вертикальных профилей температуры и концентрации водяного пара производятся 16-канальным сканирующим радиометром SSH (Spectral Sensor И), установленным на метеорологическом спутнике BBC США Block-5 D-1, запущенном на круговую орбиту на высоте 835 км. Озон измеряется по ослаблению ИК излучения Земли в полосе 9,8 мкм. Измерения производятся сканированием от полюса до полюса в 25 точках с разрешением в подорбитной точке 39,3 км. На каждом витке осуществляется 190 сканирований, а поскольку спутник за сутки делает 14,4 витка, то ежедневно производится 68 400 измерений содержания озона, температуры и водяного пара. Результаты измерений из Центра управления полетом через спутник связи передаются в глобальный метеоцентр ВВС США в шт. Небраска, где обрабатываются. Обработанные данные представляются в виде карт содержания озона с сеткой 1 и 2°, составляются карты среднемесячных значений для публикации.

Значителен вклад в реализацию Плана действий советских ученых [252]. В СССР организована сеть, включающая более 40 озонометрических станций, кроме того, проводятся измерения общего содержания озона на дрейфующих станциях «Северный полюс», на исследовательских судах, совершающих плавания в Мировом океане, включая рейсы в Антарктику. Периодически проводятся ракетные зондирования озоносферы. Ведутся работы по численному моделированию распространения и фотохимических превращений антропогенных загрязнений от поверхностных и высотных источников, разрабатываются одномерные и двумерные диффузионно-фотохимические модели, описывающие широтные и временные изменения концентрации озона.

Не вызывает сомнения, что реализация крупных международных программ исследований, координируемых специализированными организациями ООН, значительно расширит наши знания о процессах, протекающих в стратосфере, и позволит более определенно ответить на вопрос о возможном влиянии деятельности человека на стратосферный озон и о возможных последствиях этого влияния.

9. Заключение

Завершая рассмотрение проблемы антропогенного действия на слой стратосферного озона, приходится констатировать, что существующий уровень знаний не позволяет дать скольконибудь определенный ответ на этот важный для человечества вопрос. Очевидно одно, что производительные силы на современном уровне развития науки и техники достаточны для заметного изменения окружающей среды, в том числе и состава стратосферы. Развитие химической промышленности привело к производству и выбросу в атмосферу загрязнений, сравнимых по количеству с компонентами естественного происхождения, и необходимо знать, к каким последствиям это может привести. Однако получение ответа на этот вопрос является чрезвычайно сложным, прежде всего вследствие многочисленных обратных связей, существующих в природе. Обратные связи могут быть положительными и усиливать эффект воздействия, но могут быть и отрицательными и до определенного предела компенсировать возмущающие факторы.

К сожалению, до сих пор подход к проблеме стратосферного озона был слишком упрощен, что, как правило, приводило к выводам, которые позже либо не подтверждались, либо отвергались как ошибочные. В проблеме воздействия на окружающую среду есть одно принципиальное затруднение — невозможность экспериментальной проверки теоретических оценок. Это накладывает большую ответственность на ученых, делающих такие оценки, поскольку человечество стоит перед дилеммой: либо сомневаться в этих оценках и ждать, когда изменения станут очевидными и, возможно, непоправимыми, либо осуществлять связанные с большими расходами и потерями мероприятия по предотвращению опасных последствий, которые и не должны иметь места.

Уже в настоящее время начинают предприниматься попытки уменьшить возможное воздействие на стратосферный озон. Ведутся работы по уменьшению содержания окислов азота в выхлопных газах авиационных двигателей. В США тремя организациями: Управлением по продуктам и лекарствам (Food and Drug Administration), Агентством по защите окружающей среды (Environmental Protection Agency) и Комиссией по безопасности потребительских товаров (Consumer Product Safety Comission) выдвинут законопроект об ограничении использования фреонов [96, 145]. В соответствии с этим законопроектом предполагается прекратить производство, а затем и продажу аэрозольных упаковок, содержащих в качестве пропеллента хлорфторметаны. Исключение сделано лишь для дозированных стероидных и бронхиальных препаратов, а также противозачаточных средств. Принятие в США закона об ограничении производства и использования хлорфторметанов в качестве пропеллента, конечно, снизит загрязнение атмосферы этими веществами, поскольку в США сосредоточена почти половина ИХ производства. Однако, как уже говорилось выше, хлорфторметаны (фреоны) составляют всего 20-25% производимых хлорорганических веществ, способных действовать на стратосферный 030H.

Аэрозольные упаковки являются наиболее удобной, но не единственной формой использования содержащихся в них продуктов, и ограничение и даже полное их запрещение практически не повлияет на мировую структуру производства и потребления. Значительно сложнее обстоит дело с другими галоидопроизводными — полупродуктами органического синтеза и растворителями: ограничение их производства и потребления приведет к необходимости кардинальной перестройки многих отраслей химической промышленности с многомиллиардными основными фондами. Естественно, что для принятия решений о законодательстве, предусматривающем регулнрование этих продуктов, необходима высокая степень уверенности в оценках приносимого ими ущерба.

Еще сложнее положение с возможным ограничением производства и использования искусствеиных азотных удобрений, без которых невозможен дальнейший рост производства остро необходимых для человечества продуктов питания. Однако даже для постановки этого вопроса необходима уверенность в опасности, но такой уверенности до сих пор не существует. Более того, выдвинута гипотеза [133] о том, что культурное земледелие, ирригация и использование удобрений приводят к изменению микрофлоры почвы и снижают образование закиси азота, т. е. человечеству, возможно, грозит не ослабление, а усиление слоя стратосферного озона.

Недостаточность наших знаний о стратосферном озоне и потенциальная опасность его разрушения должны в первую очередь стимулировать исследования. Лишь при появлении достаточной уверенности в оценках возможной опасности настанет нора перейти к принятию решений, затрагивающих экономику.

1. Беликова В. К., Забалуева А. П., Гальперин. Гигиеническая оценка зоннрования территории СССР по УФ обеспеченности.-В кн.: Биол. действие ультрафиол. излучения — М.: Наука, 1975, 161—165.

• (

2. Белинский В. А. Районирование территории СССР в отношении режима УФ радиации Солнца и неба. В кн.: Климатическое районирование для проектирования жилищ. Изд. ГУГМС. М., 1969, 39-47.

3. Белинский В. А. Зоинрование территории СССР в отиошении естественной ультрафиолетовой (УФ) радиации. В кн.: Метеорол и климатол. Вып. 2.— Изд. Моск. филиала геогр. о-ва СССР. М., 1970, 15-21.

4. Белинский В. А., Аидриеико Л. М. Распределение ультрафиолетовой радиации на земном шаре. В кп.: Раднационные процессы в атмосфере и на земной поверхности. Л.: Гидрометеонздат, 1974, 277-281.

5. Бечюс В. И. Действие УФ излучения на семена кормовой моркови. В кн.: Биол. действие ультрафиол. излучения. М.: Наука, 1975, 190 - 191.

6. Божков Р. Д. Связь между изменениями парциального количества озона на разных высотах и изменениями его общего содержания. — Метеорол. и гидрол., 1967, № 5, 24-28.

7. Борисенков Е. П., Кайгородцев А. E., Покровский О. М. Определение профиля озона по уходящему тепловому излучеиию.— Метеор. и гидрол., 1977, № 5, 11—22.

8. Брагии Ю. А. О важности «иоиного цикла» в процессе разрушения озона атмосферы.— Косм. исслед., 1977, 15, № 2, 315.

9. Будыко М. И., Кароль И. Л. Исследование СІАР.-- Метеорол. и гидрол., 1976, № 9, 103—111.

10. Булгаков В. В., Слободской Д. С. Гигиенические вопросы безопасности применения фторуглеводородных пропеллентов в бытовых аэрозольных упаковках.— Сан. и гиг., 1977, № 4, 22-25.

11. Виноградова Н. Н. Особенности распределения озона в зимием стратосферном полярном циклоне.— Метеорол. и гидрол., 1976, № 4, 46—50. 12. Виноградова Н. Н. К вопросу о естественных колебаниях

атмосферного озона.— Метеорол, и гидрол., 1977, № 6, 24-29.

13. Влияние человека на глобальные климатические условия.- Пер.. с англ. Л.: Гидрометеоиздат, 1972. - 84 с.

14. Вольнов И. И. Антропогенное загрязнение атмосферы фреонами и его возможные последствия.— Природа, 1977, № 4, 19-24.

15. Второе Заявление ВМО о воздействии на слой озона в результате деятельности человека и о некоторых вероятных геофизических последствиях. Женева, октябрь, 1978.

16. Габович Р. Д., Михалюк И. А., Мотузков И. Н. Комбинпрованиое влияние на организм химических факторов внешней среды и различных режимов УФ облучения. -- В кн.: Биол. действие ультрафиол. излучения. — М.: Наука, 1975, 142-146.

17. Гущин Г. П. Озон и аэросиноптические условия в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1964.— 342 с.

18. Гущин Г. К. О связи между общим содержанием озона и количеством водяного пара в атмосфере иад океанами. Труды ГГО, 1974, вып. 324, 68—76.

19. Дианов-Клоков В. И., ЛукшинВ. В., Скляренко И. Я., Шакула Ю. П. О варнациях содержания метана во всей толще земной атмосферы.—Изв. АН СССР. ФАО, 1975, 11, № 10, 993—998.

20. Дианов-Клоков В. И., Лукшин В. В., Матвеева О. А., Скляренко И. Я. О распределении метана в тропосфере. — Изв. АН СССР. ФАО, 1977, 13, № 5, 529—536.

21. Еланский Н. Ф. О механизме воздействия струйного течения на озонный слой.— Изв. АН СССР, ФАО, 1975, 11, № 9, 916—925.

22. Завигельский В. Б., Парибок В. П. Молекулярные механизмы действия ультрафиолетового излучения на клетку.— В кн.: Ультрафиолетовое излучение.— М.: Медицина, 1971, 5—14.

23. Заявление ВМО о воздействии на слой озона в результате деятельности человека и о некоторых вероятных геофизических последствиях. Бюлл. ВМО, 1976, 25, № 1, 74—79. 24. Казакавичюс З. Ю., Чайкаускас В. М., Сокас П. И.

24. Казакавичюс З. Ю., Чайкаускас В. М., Сокас П. И. Действие УФ излучения на урожайность сахарной свеклы. — В кн.: Биол. действие ультрафиол. излучения. — М.: Наука, 1975, 195—196.

действие ультрафиол. излучения. — М.: Наука, 1975, 195—196. 25. Каменецкая Т. М., Митрофанова Г. Ф., Рахманова Т. Б. Состояние искоторых систем исйро-гуморальной регуляции при УФ облучении разной длины волны. — В кн.: Биол. действие ультрафиол. излучения. — М.: Наука, 1975, 109—111.

26. Кароль И. Л. Радиоактивные изотопы и глобальный перенос в атмосфере. — Л.: Гидрометеоиздат, 1972. — 365 с.

27. Кароль И. Л. Высотные самолеты и стратосфера. Л.: Гидрометеоиздат, 1974. 48 с.

28. Кароль И. Л., Киселев А. А. Численная модель глобального переноса фреонов в атмосфере и оценки их влияния на стратосферный озон. Труды ГГО, 1977, вып. 394, 44—55.

29. Кондратьев К. Я., Поздняков Д. В. Стратосфера н фреоны.— Изв. АН СССР. ФАО, 1976, 12, № 7, 683—695.

30. Кореньков Г. Л., Кузьменко И. В., Лейнасаре Д. А., Мерсова Н. А. Бытовые аэрозолн.— Л.: Хнмия, 1968.— 268 с.

31. Кофский И. Л. Воздействие на озоносферу термического излучения при ядериых взрывах. В кн.: Озон в земной атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1966, 19—30.

32. Кузнецов Г. И. О иекоторых связях между общей циркуляцией и озоном атмосферы.— Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1961, № 3; 467—477.

33. Кузнецов Г. И., Хргиан А. Х. Общие черты распределения озона в атмосфере в период от МГГ до МГСС. — Метеорол. н гидрол. 1968, № 3, 24-38.

34. Ларин И. К., Тальрозе В. Л. Условия и возможный масштаб влияния заряженных частиц на гибель озона в стратосфере.— ДАН СССР, 1977. 233, № 3, 410—413.

35. Лукшин В. В., Матвеева О. А., Скляренко И. Я. Определение приземных концентраций метана в атмосфере.— Изв. АН СССР. ФАО, 1977. 13, № 1, 97—99.

36. Лукшин В. В., Матвеева О. А., Скляренко И. Я. и др. Определение потока атмосферного метана от земной поверхности.— Изв. АН СССР. ФАО, 1978, 14, № 1, 65—71.

37. Малкевич М. С., Шукурова Л. М., Чавро А. И. О некоторых особенностях пропускання солнечной радиации атмосферой в нолосе озона 9,6 мкм. — Изв. АН СССР. ФАО, 1975, 11, № 12, 1239—1246.

38. Миргаесиев М., Толибеков Д. Т. Влияние интенсивности и ультрафиолетовой части солнечной раднации на белковые фракции ячменя в условиях Памира.— Докл. АН ТаджССР, 1977, 20. № 7, 59—62.

39. Научные исследования и развнтие.— Бюлл. ВМО, 1975, **25**, № 1, 34—36.

40. Непреднамеренные воздействия на климат. Пер. с англ. Л.: Гидрометеоиздат, 1974.- 260 с.

41. Парфенов А. П. Солнечное голодание человека. — Л.: Медгиз, 1963.- 192 c.

42. Предельио допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. — Л.: Химия, 1975. — 456 с.

43. Проблема окружающей среды в мировой экономике и международиых отношениях. — М.: Мысль, 1976. — 359 с. 44. Самойлова К. А. Клеточные и молекулярные механизмы бноло-

гических эффектов УФ излучения. - В кн.: Биол. действие ультрафиол. излучения. — М.: Наука, 1975, 20—31.

45. Синельникова Г. Е., Кисилева М. С. Экспериментальные оценки содержания двуокиси азота в стратосфере. Изв. АН СССР, ФАО, 1977, 13, № 4, 417-420.

46. Смирнов Б. М. Экологические проблемы атмосферы Земли.-УФН, 1975, 117, № 2, 313—332.

47. Солонин С. В., Осечкин В. В. Измерение атмосферного озона на рейсовых самолетах гражданской авиации. Труды Ленингр. политехн. ин-та, 1976, вып. 61, 119-129.

48. Стандартная атмосфера. Параметры. ГОСТ 4401-73.

49. Тальрозе В. Л., Поройкова А. И., Ларин И. К. и др. Химико-кинетические критерии воздействия на озоносферу веществ естествениого и антропогениого происхождения. — Изв. АН СССР. ФАО, 1978, 14, № 4, 355 - 365.

50. Уидхопф, Глэтт, Крамер. Потенциальное увеличение высоты столба озона за счет выброса NO_x при полетах дозвуковых и сверхэвуковых самолетов.— Ракетная техника и космонавтика, 1977, 15, № 9, 131-140.

51. У ранова Л. А. Междусуточная изменчивость общего содержания озона по сезонам и давления на уровне моря. — Метеорол. и гидрол., 1975, № 4. 39-46.

52. У ранова Л. А. Весенняя перестройка термобарического поля стратосферы и поля общего содержания озона в 1971 и 1972 гг. - Труды ГМЦ, 1977, вып. 171, 20—27.

53. Холодильная техника. Энцнклопедический справочник. Т. 1. Госторгиздат, 1960.

54. Хргиан А. Х., Березин В. М., Еланский Н. Ф. и др. Некоторые результаты наблюдения озона со спутника 17-18 июня 1966 г.-Метеорол. и гидрол., 1973, № 4, с. 3-12.

55. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеоиздат, 1973.— 292 c.

56. Чаклин А. В. Краевые особенности распространения злокачественных опухолей. Л.: Медгиз, 1963. 184 с.

57. Я цула Г. С. О профилактической ролн ультрафиолетового излучения в случае воздействия понизпрующей радиации. — Гигиена и санитария, 1978. Nº 2, 48-52

58. Ackerman M., Fontanella J. C., Frimout D. e. a. Simultaneous measurements of NO and NO_2 in the stratosphere.— Planet. Space Sci., 1975, 23, N 4, 651-660.

59. Ackerman M., Frimout D., Girard A. e. a. Stratospheric HCl from infrared spectra .- Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 2, 81-83.

60. A π d e r s o n J. G. The measurement of atomic oxigen and hydroxyl in the stratosphere.- In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb., 1975, 458-464.

61. Anderson L. G. Atmospheric chemical kinetics data survey.- Revs. Geophys. Space Phys., 1976, 14, N 2, 151-171. 62. Anderson J. G. The absolute concentration of $OH(X^2\pi)$ in the

earth's stratosphere.- Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 3, 165-168.

63. Angell J. K., Korshover J. Quasi-biennal variations in temperature, total ozone and tropopause height.— J. Atm. Sci., 1964, 21, N 5, 479—492. 64. Angell J. K., Korshover J. Quasi-biennial and long-term fluc-

tuations in total ozone.- Mon. Weath. Rev., 1973, 101, N 5, 426-443.

65. Angell J. K., Korshover J. Global analysis of recent ozone fluc-tuations.— Mon. Weath. Rev., 1976, 104, N 1, 63—75.
 66. Angell J. K., Korshover J. The relationship between equatorial

tropopause, temperature and water vapor mixing ratio in the low stratosphere at Washington, D. C.- Mon. Weath. Rev., 1976, 104, N 6, 756-760.

67. Arnold F., Krankowsky D. Water vapour concentrations at the mesopause.— Nature, 1977, 268, N 5617, 218—219.

68. Atmospheric ozone. Rept. WMO for UNEP Meeting of experts, Washington, D. C., 1-9 March, 1977.-77 p.

69. Ausloos P., Rebbert R. E., Glasgow L. Photodecomposition of chloromethanes absorbed on silica surfaces.— J. Res. Nat. Bur. Stand., 1977. 82, N 1, 1-8.

70. Baker-Blocker A. Stratospheric ozone fluctuations and the evo-lution of skin pigmentation in man.— Arch. Met. Geophys. Biokl., 1977, B25, N 1, 91-100.

71. Baker-Blocker A., Donahue T. M., Mancy K. H. Methane flux from wetlands areas.- Tellus, 1977, 29, N 3, 245-250.

72. Barat J. Étude expérimentale de la structure du champ de turbulence dans la moyenne stratosphère.-- C. r. Acad. Sci., 1975, 280, N 22, B691-B693.

73. Bates D. R. Some reactions occurring in the earth's upper atmosphere.-- Ann. Geophys., 1952, 8, N 2, 194-204.

74. Bauer E., Gilmore F. R. Effect of atmospheric nuclear explosions оп total ozone.— Revs Geophys. and Space Phys., 1975, 13, N 4, 451—458. 75. Вескег К. Н., Іопезси А., Іопезси М. Ground level measure-

ments of atmospheric concentrations of CCl₂F₂ and CCl₃F in the Wuppertal-Düsseldorf region.— Pure and Appl. Geophys., 1978, 116, N 2/3, 554-566.

76. Berggren R., Labitzke K. A detailed study of the horizontal and vertical distribution of ozone.- Tellus, 1966, 18, N 4, 761-772.

77. Berkner L. V., Marshall L. C. On the origin and rise of oxygen concentration in the earth's atmosphere.- J. Atm. Sci., 1965, 22, N 3, 225-261.

78. Biggs R. H. Effects on plants of increased UV-B radiation.-In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 62-65.

79. Birrer W. M. Some critical remarks on trend analysis of total ozone data.— Pure and Appl. Geophys., 1974, 112, N 3, 523-532.

80. Bishop J. E. Earth's ozone shield may be imperiled by more iertilizer use, scientist says. (Article based on interview with M. B. McElroy.) ---Wall Street J., 1975, N 13.

81. Blackmer A. M., Bremner J. M. Potential of soil as a sink for atmospheric nitrous oxide.— Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 2, 739—742.

82. Blake A. J., Carver J. H. The evolutionary role of atmospheric ozone. J. Atm. Sci., 1977, 34, N 5, 720-728. 83. Blum H. F. Is sunlight a factor in the geographical distribution of

human skin color?— Geogr. Rev., 1969, 59, N 4, 557-581.

84. Bojkov R. D. Computing the vertical ozone distribution from its relationship with total ozone amount.- J. Appl. Met., 1969, 8, N 2, 284-292.

85. Boville B. W. Stratospheric ozone layer research .- In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 55-57.

86. Bradford Ć. M., Murcray F. H., VanAllen J. W. e. a. Ground level detection and feasibility for monitoring of several trace atmospheric constituents by high resolution infrared spectroscopy.- Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 7, 387–390.

87. Breiland J. G. Short-term variations in the vertical distribution of atmospheric ozone at Albuquerque, New Mexico.- J. Appl. Met., 1970. 9, N 4, 697-701.

88, Brice K. A., Eggleton A. E. J., Penkett S. A. An important ground surface sink for atmospheric nitrous oxide.- Nature, 1977, 268, N 5616, 127-129.

89. Brun E. A. Principal activities of COVOS in 1974.- In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb., 1975, 45-54.

90. Cadle R. D., Kiang C. S., Louis J. F. The global scale dispersion of the eruption clouds from major volcanic eruptions.— J. Geophys. Res., 1976, 81, N 18, 3125-3132.

91. Caldwell M. M., Campbell W. F., Sisson W. B. Plant response to elevated UV intensities.— In: Proc. Third. Conf. CIAP, Feb. 1974.

92. Calkins J. A preliminary assessment of the effect of UV irradiation on aquatic microorganisms and their ecosystems.- In: Proc. Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 505-517.

93. Campbell M. J. Halocarbon decomposition by natural ionization.-Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 11, 661-664.

94. Carter L. J. The global environment: M. I. T. study looks for danger

signs. — Science, 1970, 169, N 3946, 660—662. 95. Castleman A. W., Davis R. E., Tang I. N., Bell J. A. Heterogeneous processes and the chemistry of aerosol formation in the upper atmosphere.- In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb., 1975, 470-477.

96. Certain fluorocarbons (chlorofluorocarbons) in food, food additive, drug, animal food, animal drug, cosmetic and medical device products as propellants in self-pressurized containers. Prohibition on use.- Federal Register, 1978, 43, N 53, 11 301-11 326.

97. Chameides W. Tropospheric odd nitrogen and the atmospheric water vapor cycle.— J. Geophys. Res., 1975, 80, N 36, 4989—4996. 98. Chameides W. L., Walker J. C. G. Stratospheric ozone: the pos-

sible effects of tropospheric-stratospheric feedback.- Science, 1975, 190, N 4221, 1294-1295.

99. Chang J. S., Duewer W. H. The possible effect of NO_x injection in the stratosphere due to past atmospheric nuclear weapons tests .-- In: AIAA Paper N 73-538, 1973.

100. Chang J. S., Johnston H. S. The effect of NOx effluents on ozone.— In: Proc. Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 323—329.

101. Chang J. S. Simulation, perturbations and interpretations.- In: Proc. Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 330-341.

102. Chang J. S. Uncertainties in the validation of parameterized transport in I-D models of the stratosphere. In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 175-182.

103. Chang J. S., Kaufman F. Upper limits of the rate constants for the reactions of CFCl₃ (F-11), CFCl₂ (F-12) and N₂O with OH. Estimates of corresponding lower limits to their tropospheric lifetimes.— Geophys. Res. Lett., 1977, 4, N 5, 192—194.

104. Chang J. S., Penner J. E. Analysis of global budgets of halocarbons.— Atm. Environ., 1978, 12, N 9, 1867-1873.

105. Chlorofluorocarbons and their effect on stratospheric ozone.— In: Poll. Pap. N 5, H. M. S. O. London, 1976.

106. Christie A. D. Atmospheric ozone depletion by nuclear weapons testing.-J. Geophys. Res., 1975, 81, N 15, 2583-2594.

107. Cicerone R. J., Stolarski R. S., Walters S. Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes.- Science, 1974, 185, N 4157, 1165—1167.

108. Cicerone R. J., Stedman D. H., Stolarski R. S. Estimate of late 1974 stratospheric concentration of gaseous chlorine compounds (CIX).-Geophys. Res. Lett., 1975, 2, N 6, 219-222.

109. Cox R. A., Derwent R. G., Eggleton A. E. J. Chlorine nitrate-a possible stratospheric sink for CIO radicals and NOx with significant implication for ozone depletion.- In: AERE Rept. R-8383, HMSO, 1976.

110. Cox R. A. Some measurements of ground level NO, NO2 and O3 concentrations at an unpolluted maritime site.— Tellus, 1977, 29, N 4, 356--362. 111. Сгопп D. R., Rasmussen R. A., Robinson E., Harsch D. E.

Halogenated compound identification and measurement in the troposphere and

lower-stratosphere. J. Geophys. Res., 1977, 82, N 37, 5935-5944. 112. Crutzen P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content.- Quart. J. Roy. Met. Soc., 1970, 96, N 408, 320-325.

113. Crutzen P. J. Ozone production rates in a oxigen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere .-- J. Geophys. Res., 1971, 76, N 30, 7311-7327.

114. Crutzen P. J. Estimates of possible variations in total ozone due to natural causes and human activities.- AMBIO, 1977, 3, N 6, 201-210.

115. Crutzen P. J. Estimates of possible future ozone reductions from continued use of fluoro-chloro-methanes (CF₂Cl₂, CFCl₃).- Geophys. Res. Lett., 1974, 1, N 5, 205-208.

116. Crutzen P. J. Upper limits on atmospheric ozone reductions following increased application of fixed nitrogen to the soil.— Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 3, 169-172.

117. Cumming C., Lowe R. P. Balloon-borne spectroscopic measurement of stratospheric methane.-- J. Geophys. Res., 1973, 78, N 24, 5259-5264.

118. Cunnold D. M., Alyea F. N., Phillips N. A., Prinn R. G. Preliminary results of the M. I. T. photochemical-dinamical ozone model.— In: Proc. Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 403-421.

119. Cutch is P. Stratospheric ozone depletion and solar ultraviolet radiation on earth .-- Science, 1974, 184, N 4132, 13-19.

120. Davis D. D., Heaps W., McGee T. Direct measurement of natural tropospheric levels of OH via an aircraft borne tunable dye laser.- Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 6, 331-333.

121. De Bortoli M., Pecchio E. Measurements of some halogenated compounds in air over Europe.— Atm. Environ., 1976, 10, N 11, 921—923.

122. Delwiche C. C. Biological production and utilisation of N_2O_{-} Pure and Appl. Geophys., 1978, 116, N 2/3, 414-422.

123. Duewer W. H., Wubbles D. J., Ellsaesser H. W., Chang J. S. NO_x catalytic ozone destruction: sensitivity to rate coefficients .--J. Geophys. Res., 1977, 82, N 6, 935—942. 124. Dütsch H. U. The ozone distribution in the atmosphere.— Canad.

J. Chem., 1974, 52, N 8 (II), 1491–1504.

125. Effects of changing levels of UV radiation on plant and timber pro-duction. Rept. the Food and Agriculture Organization (FAO) for UNEP Meeting of experts, Washington, D. C., 1-9 March 1977-23 p.

126. Eggleton A., Cox T., Derwent D. Will chlorofluorocarbons really affect the ozone shield.— New Sci., 1976, 70, N 1001, 402-403.

127. Ehhalt D. H., Heidt L. E. Vertical profiles of CH4 in the troposphere and stratosphere - J. Geophys. Res., 1973, 78, N 24, 5265-5271.

128. Ehhalt D. H. Sampling of stratospheric trace constituents.— Canad. J. Chem., 1974, 52, N 8 (II), 1510-1518.

129. Ehhalt D. H. The atmospheric cycle of methane.— Tellus, 1974, 26, N 1-2, 58-70.

130. Ehhalt D. H., Heidt L. E., Lueb R. H., Pollock W. The vertical distribution of trace gases in the stratosphere.- Pure and Appl. Geophys., 1975, 113, N 3, 389-402.

131. Ehhalt D. H., Schmidt U., Heidt L. E. Vertical profiles of melecular hydrogen in the troposphere and stratosphere.- J. Geophys. Res., 1977. 82, N 37, 5907-5911. 132. Ellsaesser H. W. Water budget of the stratosphere.- In: Proc.

Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 273-283.

133. Ellsaesser H. W. Has man increased stratospheric ozone?- Na-ture, 1977, 270, N 5638, 592-593.

134. Eyre J. R., Roscoe H. K. Radiometric measurement of stratospheric HCl.- Nature, 1977, 266, N 5599, 243-244.

135. Fabian P., Junge C. E. Global rate of ozone destruction at the carth's surface.- Arch. Met. Geophys. Biokl., 1970, A19, N 2, 161-172.

136. Falconer P., Miller J. A review of lower stratospheric -- upper tropospheric trace gas constituents to be monitored by the Global Air Sampling Programm - (GASP). Int. Conf. Environ. Sensing and Assess., Las Vegas, Nev., 1975. Vol. 2. New York, 1976, 26-5/1-26-5/6.

137. Falconer P. D., Holdeman J. D. Measurements of atmospheric ozone made from a GASP-equpped 747 airliner: mid-March, 1975.— Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 2, 101—104.
138. Farmer C. B., Raper O. F., Norton R. H. Spectroscopic detectories.

138. Farmer C. B., Raper O. F., Norton R. H. Spectroscopic detection and vertical distribution of HCl in the troposphere and stratosphere.— Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 1, 13—16.

Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 1, 13-16. 139. Fehsenfeld F. C., Crutzen P. J., Schmeltekopf A. L. e. a. Ion chemistry of chlorine compounds in the troposphere and stratosphere.— J. Geophys. Res., 1976, 81, N 24, 4454-4460.

140. Fehsenfeld F. C., Albritton D. L. Comment on "Halocarbon decomposition by natural ionization" by M. J. Campbell.— Author's reply.— Geophys. Res. Lett., 1977, 4, N I, 61-64.
141. Fehsenfeld F. C., Albritton D. L., Streit G. E. e. a. Distriction of the second s

141. Fehsenfeld F. C., Albritton D. L., Streit G. E. e. a. Discussion: "Measurement of the reaction rate of CFCl₃ with atmospheric-like ions" by R. G. Hirsch.— Author's reply. Atm. Environ., 1977, 11, N 3, 283-285.

ions" by R. G. Hirsch.— Author's reply. Atm. Environ., 1977, 11, N 3, 283-285. 142. Foley H. M., Ruderman M. A. Stratospheric NO production from past nuclear explosions.— J. Geophys. Res., 1973, 78, N 21, 4441-4450. 143. Fontanella J.-C., Girard A., Gramont L., Louisnard N.

143. Fontanella J.-C., Girard A., Gramont L., Louisnard N.
Vertical distribution of NO, NO₂ and HNO₃ as derived from stratospheric absorption infrared spectra.— Appl. Opt., 1975, 14, N 4, 825—839.
144. Freney J. R., Denmead O. T., Simpson J. R. Soil as a source

144. Freney J. R., Denmead O. T., Simpson J. R. Soil as a source or sink for atmospheric nitrous oxide.— Nature, 1978, 273, N 5663, 530—532. 145. Fully halogenated chlorofluoroalkanes. Proposed prohibitions and no-

tice of CPSC action.— Federal Register, 1977, 42, N 93, 24 536—24 550. 146. Gallagher C. C., Pieri R. V., Goldan P. D. Stratospheric

146. Gallagher C. C., Pieri R. V., Goldan P. D. Stratospheric measurements of H_2O , CFCl₃ and CF₂Cl₂.— J. Atm. Sci., 1977, 34, N 9, 1481—1482.

147. Garvin D., Hampson R. F., Kurylo M. J. Reaction rate data for the stratosphere: how good are they now.— In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 391—397.

148. Gebhart R., Bojkov R., London J. Stratospheric ozone: a comparison of observed and computed models.—Beitr. Phys. Atmos., 1970, 43, N 4, 209-227.

149. Geophysical monitoring for climatic change. Summary report N 2-1973. NOAA, Environ. Res. Lab., Boulder, Colo., 1974.

150. Global ozone research and monitoring project. Rept. Meet. of experts on ozone modelling and stratosph./troposph. exchange processes. WMO, Apr. 1977.—21 p.

151. Gold man A., Murcray D. G., Murcray F. H. e. a. Distribution of water vapor in the stratosphere as determined from balloon measurements of atmospheric emission spectra in the 24–29 μ m region.— Appl. Opt., 1973, 12, N 5, 1045–1053.

152. Goldman M. A. NO_2 measurements on the Island of Hawaii.— Tellus, 1975, 27, N 1, 71—74.

153. Goldsmith P., Tuck A. F., Foot J. S. e. a. Hitrogen oxides. nuclear weapon testing, Concorde and stratospheric ozone.— Nature, 1973, 244, N 5418, 545—551.

154. Green A. E. S., Mo T. An epidemiological index for scin cancer incidence.— In: Proc. Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 518—522.

155. Greenstone R. The possibility that changes in cloudiness will compensate for changes in ozone and lead to natural protection against ultraviolet radiation.— J. Appl. Met., 1978, 17, N 1, 107—109.

156. Griggs M. Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible regions.— J. Chem. Phys., 1968, 49, N 2, 857—859. 157. Grimsrud E. P., Rasmussen R. A. The analysis of chlorofluo-

157. Grimsrud E. P., Rasmussen R. A. The analysis of chlorofluoro-carbons-in the troposphere by gas chromatography-mass spectrometry.— Atm. Environ., 1975, 9, N 11, 1010—1013.

Environ., 1975, 9, N 11, 1010—1013. 158. Grimsrud E. P., Rasmussen R. A. Survey and analysis of halocarbons in the atmosphere by gas chromatography-mass spectrometry.— Atm. Environ., 1975, 9, N 11, 1014—1017.

159. Grobecker A. J. The CIAP report of findings: the effect of stratospheric pollution by aircraft.- In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 1-23.

160. Gudiksen P. H., Fairhall A. W., Reed R. J. Roles of mean meridional circulation and eddy diffusion in the transport of trace substance in the lower stratosphere. J. Geophys. Res., 1968, 73, N 14, 4461-4473.

161. Hahne A., Volz A., Ehhalt D. H. e. a. Depth profiles of chlorofluoromethanes in the Norwegian Sea.—In: Pure and Appl. Geophys., 1978, 116, N 2/3, 575-582.

162. Halocarbons: effects on stratospheric ozone. Nat. Acad. Sci., Washington, D. C., 1976.- 352 p.

163. Halocarbons: environmental effects of chlorofluoromethane release. Nat. Acad. Sci., Washington, D. C., 1976 .- 125 p.

164. Hampson R. F., Garvin D. Chemical kinetic and photochemical data for modelling atmospheric chemistry.— In: NBS Techn. Note, 1975, N 866.--- 114 p.

165. Hanst P. L., Spiller L. L., Watts D. M. e. a. Infrared measurement of fluorocarbons, carbon tetrachloride, carbonyl sulfide, and other atmosphere trace gases.— J. Air Poll. Contr. Assoc. 1975, 25, N 12, 1220-1226.

166. Hardy R. W. F., Havelka U. D. Nitrogen fixation research: a key to world food.— Science, 1975, 188, N 4188, 633—643. 167. Harries J. E. The distribution of water vapor in the stratosphere.—

Revs Geophys. and Space Phys., 1976, 14, N 4, 565-575.

168. Harrison H. Stratospheric ozone with added water vapor: influence

of high altitude aircraft.— Science, 1970, **170**, N 3959, 734—736. 169. Harwood R. S., Pyle J. A. Studies of the ozone budget using a zonal mean circulation model and linearized photochemistry.— Quart. J. Roy. Met. Soc., 1977, 103, N 436, 319-343.

170. Heath D. F., Krueger A. J., Crutzen P. J. Solar proton event: influence on stratospheric ozone. -- Science, 1977, 197, N 4306, 886--889. 171. Heidt L. E., Lueb R., Pollock W., Ehhalt D. H. Strato-

spheric profiles of CCl₃F and CCl₂F₂.-- Geophys. Res. Lett., 1975, 2, N 10, 445-447.

172. Hester N. E., Stephens E. R., Taylor O. C. Fluorocarbon air pollutants measurements in lower stratosphere.- Environ. Sci. and Technol., 1975, 9, N 9, 875-876.

173. Hidalgo H., Crutzen P. J. The tropospheric and stratospheric composition perturbed by NO_x emissions of high-altitude aircraft – J. Geophys. Res., 1977, 82, N 37, 5833-5866.

174. Hill W. J., Sheldon P. N. Statistical modeling of total ozone measurements with an example using data from Arosa, Switzerland.— Geophys. Res. Lett., 1975, 2, N 12, 541-544.

175. Hilsenrath E., Guenther B., Dunn P. Water vapor in the lower stratosphere measured from aircraft flight .-- J. Geophys. Res., 1977, 82, N 34, 5453-5458.

176. Hirsch R. G. Measurement of the reaction rate of CFCI3 with atmospheric-like ions.- Atm. Environ., 1976, 10, N 9, 703-705.

177. Hunt B. G. The need for a modified photochemical theory of the ozonosphere.— J. Atm. Sci., 1966, 23, N 1, 88-95.

178. Hunt B. G. Photochemistry of ozone in a moist atmosphere.- J. Geophys. Res., 1966, 71, N 5, 1385-1398.

179. Hunt B. G. Experiments with a stratospheric general circulation model. 111. Large-scale diffusion of ozone including photochemistry.— Mon. Weath. Rev., 1969, 97, N 4, 287—306.

180. Hunt D. H. Ozone: a call to action .- NOAA Mag., 1977, 7, N 3, 4-7.

181. International Standard ISO 2533 "Standard Atmosphere". Ref. N ISO, 2533-1975 (E). Switzerland, 1975.

182. Jacobsen R. Momentum'78 -- Aerosol Age, 1978, 23, N 7, 16-19. 183. Jesson J. P., Meakin P., Glasgow L. C. The fluocarbon-ozone theory. II. Tropospheric lifetimes — an estimate of the tropospheric lifetime of CCl₃F.— Atm. Environ., 1977, 11, N 6, 499—508.

184. Johnston H. Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust .-- Science, 1971, 173, N 3996, 517-522.

185. Johnston H., Whitten G., Birks J. Effect of nuclear explosions on the stratospheric nitric oxide and ozone.-- J. Geophys. Res., 1973, 78, N 27, 6107-6135.

186. Johnston H. S., Selwyn G. S. New cross sections for the absorption of near ultraviolet radiation by nitrous oxide (N_2O) — Geophys. Res. Lett., 1975, 2, N 12, 549-551.

187. Johnston H. S. Global ozone balance in the natural stratosphere.-Revs Geophys. and Space Phys., 1975, 13, N 5, 637-649.

188. Johnston H. Analysis of the independent variables in the perturbation of stratospheric ozone by nitrogen fertilizers. J. Geophys. Res., 1977,

82, N 12, 1767—1772.
189. Johnston H. S. Expected short-term local effect of nuclear bombs on stratospheric ozone.— J. Geophys. Res., 1977, 82, N 21, 3119—3124.

190. Johnston H. S., Kattenhorn D., Whitten G. Use of excess carbon 14 data to calibrate models of stratospheric ozone depletion by super-sonic transports.— J. Geophys. Res., 1976, 81, N 3, 368—380. 191. Junge C. E. Residence time and variability of tropospheric trace

gases .-- Tellus, 1974, 26, N 4, 477-488.

192. Kaplan W. A., Elkins J. W., Kolb C. E. e. a. Nitrous oxide in fresh water systems: an estimate for the yield of atmospheric N_2O associated with disposal of human waste.— Pure and Appl. Geophys., 1978, 116, N 2/3, 423-438.

193. Kinglake V. British production sets record in 1977 .- Aerosol Age, 1978, 23, N 7, 20-21. 194. Kockarts G. Penetration of solar radiation in the Schumann-

Runge bands of molecular oxygen.— In: Mesospheric models and related experiments, 1971, 160-176.

195. Krey P. W., Lagomarsino R. J., Frey J. J. Stratospheric concentrations of CCl_3F in 1974.— J. Geophys. Res., 1976, 81, N 9, 1557—1560.

196. Krey P. W., Lagomarsino R. J., Toonkel L. E. Gaseous halogens in the atmosphere in 1975.— J. Geophys. Res., 1977, 82, N 12, 1753— 1766. (Correction: J. Geophys. Res., 1977, 82, N 37, 5999).

197. Krueger A. J., Minzner R. A. A mid-latitude ozone model for the 1976 U. S. Standard Atmosphere .-- J. Geophys. Res., 1976, 81, N 24, 4477---4481.

198. Kuhn P. M., Magaziner E., Stearns L. P. Stratospheric areal distribution of water vapor burden and the jet stream.- Geophys. Res. Lett., 1976, **3**, N 9, 529-532.

199. Kulkarni R. N. Breakdown of the biennal variation of ozone and of lower stratospheric temperatures in the middle latitudes of the southern hemisphere.— Nature, 1966, 210, N 5033, 286—287. 200. Kurzeja R. J. The diurnal variation of minor constituents in the

stratosphere and its effect on the ozone concentration — J. Atm. Sci., 1975, 32, N 5, 899-909.

201. Lamb R. G. A case study of stratospheric ozone affecting groundlevel oxidant concentrations .- J. Appl. Met., 1977, 16, N 8, 780-794.

202. Lamontagne R. A., Swinnerton J. W., Linnenbom V. J., Smith W. D. Methane concentrations in various marine environments.-J. Geophys. Res., 1973, 78, N 24, 5317-5324.

203. Lazrus A. L., Gandrud B. W. Distribution of stratospheric nitric acid vapor.— J. Atm. Sci., 1974, 31, N 4, 1102—1108. 204. Lazrus A. L., Gandrud B. W., Woodard R. N., Sedla-

cek W. A. Stratospheric halogen measurements.- Geophys. Res. Lett., 1975, 2, N 10, 439-450.

205. Lazrus A. L., Gandrud B. W., Woodard R. N., Sedlacek W. A. Direct measurements of stratispheric chlorine and bromine.-- J. Geophys. Res., 1976, 81, N 6, 1067-1070.

206. Lillian D., Singh H. B., Appleby A. e. a. Atmospheric fates of halogenated compounds.— Environ. Sci. Technol., 1975, 9, N 12, 1042—1048. 207. Lillian D., Singh H. B., Appleby A., Lobban L. A. Gas chromatographic methods for ambient halocarbon measurements.— J. Environ. Sci. Health., 1976, A11, N 12, 687-710.

208. Lilly D. K., Waco D. E., Adelfang S. I. Stratospheric mixing estimated from high-altitude turbulence measurements - J. Appl. Meteorol., 1974, 13, N 4, 488-493. 209. Liu S. C., Donahue T. M., Cicerone R. J., Chameides W. L.

Effect of water vapor on the destruction of ozone in the stratosphere perturbed by CIX or NOx pollutants.- J. Geophys. Res., 1976, 81, N 18, 3111-3118.

210. Liu S. C., Cicerone R. J., Donahue T. M., Chameides W.L. Limitation of fertilizer induced ozone reduction by the long lifetime of the reservoir of fixed nitrogen.— Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 3, 157-160. 211. Liu S. C., Cicerone R. J., Donahue T. M., Chamei-

des W. L. Sources and sinks of atmospheric N2O and the possible ozone reduction due to industrial fixed nitrogen fertilizers .- Tellus, 1977, 29, N 3, 251 - 263.

212. Loewenstein M., Savage H. F., Whitten R. C. Seasonal variations of NO and O_3 at altitudes of 18,3 and 21,3 km.— In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 425-431,

213. Loewenstein M., Savage H. Latitudinal measurements of NO and O₃ in the lower stratosphere from 5° to 82° North.- Geophys. Res. Lett., 1975, 2, N 10, 448-450.

214. Loewenstein M., Savage H. Latitudinal measurements of NO and O_3 in the lower stratosphere from 5.5° to 82° North – In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 422-424.

215. London J., Park J. H. The interaction of ozone photochemistry and dynamics in the stratosphere. A three-dimensional atmospheric model.-Canad. J. Chem., 1974, 52, N 8 (II), 1599-1609.

216. London J., Kelley J. Global trends in total atmospheric ozone.-Science, 1974, 184, N 4140, 987-989.

217. Lovelock J. E. Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements .-- Nature, 1971, 230, N 5293, 379.

218. Lovelock J. E. Atmospheric turbidity and CFCl₃ concentrations in rural Southern England and Southern Ireland.- Atm. Environ., 1972, 6, N 12, 917-925.

219. Lovelock J. E., Maggs R. J., Wade R. J. Halogenated hydro-carbons in and over Atlantic.—Nature, 1973, 241, N 5386, 194—196.

220. Lovelock J. E. Atmospheric halocarbons and stratospheric ozone. Nature, 1974, 252, N 5481, 292-294.

221. Lovelock J. E. Methyl chloroform in the troposphere as an indicator of OH radical abundance.- Nature, 1977, 267, N 5606, 32.

222. Lovill J. E., Sullivan T. J., Knox J. B., Korver J. A. Satel-lite ozone analysis center (SOAC).—In: Proc. Sympos. on Atmos. Ozone, Dresden, Aug., 1976. Vol. 2. Berlin, 1977, 67-76.

223. Lowe R. P., McKinnon D. J. Measurements of stratospheric methane over North America. Can. J. Phys., 1972, 50, N 7, 668-673.

224. Machta L., Cotton G., Hass W., Komhyr W. Erythemal ultraviolet solar radiation and environmental factors - In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 405-411.

225. Machta L. The ozone depletion problem (an example of harm commitment). Monit. Assess. Res. Centre (MARC), Gener. Rept., 1976-33 p.

226. Mahlman J. D., Sinclair R. W., Schwarzkopf M. D. Si-mulated response of the atmospheric circulation to a large ozone reduction.

WMO Sympos. on the geophys. aspects and consequences of changes in the composition of the stratosphere.— WMO — N 511. 1978, 219—220.

227. Mastenbrook H. J. The variability of water vapor in the stratosphere.— J. Atm. Sci. 1971, 28, N 8, 1495—1501.

228. Mastenbrook H. J. Water-vapor measurements in the lower stratosphere. — Canad. J. Chem., 1974, 52, N 8(11), 1527—1531.

229. Mattingly S. R. Spatial and temporal variation of solar UV sunburn dosage. Atm. Environ, 1976, 10, N 11, 935-939.

230. Mattingly S. R. The contribution of extratropical severe storms to the stratospheric water-vapour budget.— Meteor. Mag., 1977, 106, N 1261, 256—262.

231. McCarthy R. L., Bower F. A., Jesson J. P. The fluorocarbonozone theory. I. Production and release-world production and release of CCl_3F and CCl_2F_2 (fluorocarbons 11 and 12) through 1975.— Atmos. Environ., 1977, 11, N 6, 491—497.

232. McElroy M. B., Wofsy S. C., Penner J. E., McConnell J. C. Atmospheric ozone: possible impact of stratospheric aviation.— J. Atm. Sci., 1974, 31, N 1, 287—303.

233. McElroy M. B., Elkins J. W., Wofsy S. C., Yung Y. L. Sources and sinks for atmospheric N₂O.— Revs. Geophys. and Space Phys., 1976, 14, N 2, 143—150.

234. Meakin P., Gumerman P. S., Glasgow L. C., Jesson J. P. The fluorocarbon—ozone theory. III. Fluorocarbon mixing and photolysis. The effects of eddy diffusion and tropospheric lifetime on CCl_3F and CCl_2F_2 tropospheric mixing ratios.— Atmos. Environ., 1978, 12, N 6/7, 1271—1285.

235. Mintz Y., Schlesinger M. Ozone production and transport with the UCLA general-circulation model.— In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 201-223.

236. Molina M. J., Rowland F. S. Predicted present stratospheric abundances of chlorine species from photodissociation of carbon tetrachloride.— Geophys. Res. Lett., 1974, 1, N 7, 309—312.

237. Molina M., Rowland F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. Nature, 1974, 249, N 5460, 810-812.

238. Moore H. Isotopic measurement of atmospheric nitrogen compounds.— Tellus, 1974, 26, N 1-2, 169-174.

239. Muramutsu H. Dissociation rates of oxygen and ozone molecules in the stratosphere and the mesosphere.— Pap. Meteor. and Geophys., 1975, 26, N 4, 219—264.

240. Murcray D. G., Goldman A., Csoeke-Poeckh A. e. a. Nitric acid distribution in the stratosphere.— J. Geophys. Res., 1973, 78, N 30, 7033—7038.

241. Murcray D. G., Barker D. B., Brooks J. N. e. a. Variation of HNO₃ total column density with latitude and season, and a measurement of stratospheric CF_2Cl_2 .— In: Proc. Fourth. Conf. CIAP, Feb. 1975, 432—437.

stratospheric CF₂Cl₂.— In: Proc. Fourth. Conf. CIAP, Feb. 1975, 432—437. 242. Murgatroyd R. J. The committee on meteorological effect of stratospheric aircraft (COMESA).— In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 39—44.

243. Nachtwey D. S. Polential effects on aquatic ecosystems of increased UV-B radiation. In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 79-86. 244. Nash T. Nitrous acid in the atmosphere and laboratory experiments

244. N a s h T. Nitrous acid in the atmosphere and laboratory experiments on its photolysis.— Tellus, 1974, 26, N 1—2, 175—179.

245. Nastrom G. D. Vertical and horizontal fluxes of ozone at the tropopause from the first year of GASP data.— J. Appl. Met., 1977, 16, N 7, 740—744.

246. Newson R. L. An experiment with a tropospheric and stratospheric three-dimensional general-circulation model.— In: Proc. Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 461—474.

247. Nicolet M. Nitrogen oxides in the chemosphere.— J. Geophys. Res., 1965, 70, N 3, 679—689.

248. Nicolet M. Stratospheric ozone: an introduction to its study.--Revs Geophys. and Space Phys., 1975, 13, N 5, 593-636.

249. Nicolet M. On the production of nitric oxide by cosmic rays in the mesosphere and stratosphere .-- In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 292-302.

250. Ohta T., Morita M., Mizoguchi J. Local distribution of chlorinated hydrocarbons in the ambient air in Tokyo.—Atm. Environ., 1976, 10, N 7, 557-560.

251. Oliver R. C., Bauer E., Hidalgo H. e. a. Aircraft emission potential effect on ozone and climate. Rept. Lawrence Liverm. Lab. FAA-EQ-77-3, 1977.-391 p.

252. Ozone layer. Bull. UNEP N 1, Jan. 1978, Kenya. - 35 p.

253. Ozone theories probed from every angle .- Commer. Amer., 1976, 1, N 18, 4-6.

254. Pack D. H., Lovelock J. E., Cotton G., Curthoys C. Halocarbon behaviour from a long time series.- Atm. Environ., 1977, 11, N 4, 329 - 344

255. Panofsky H., Heck W. Vertical dispersion near 20 km.- In: Proc. Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 102.

256. Park J. H., London J. Ozone photochemistry and radiative heating of the middle atmosphere.— J. Atm. Sci., 1974, 31, N 7, 1898—1916. 257. Patel C. K. N., Burkhardt E. C., Lambert C. A. Spectro-

scopic measurements of stratospheric nitric oxide and water vapor.— Science, 1974, 184, N 4142, 1173-1176.

258. Penner J. E., Chang J. S. Possible variations in atmospheric ozone related to the eleven year solar cycle.- In: WMO Sympos. on the geophys. aspects and consequences of changes in the composition of the stratosphere.- WMO - N 511. 1978, 137-145.

259. Piaget A. Étude synoptique de cas particuliers de la distribution horizontale et verticale de l'ozone almosphérique. Ann. Geophys., 1969, 25, N 1, 183-194.

260. Pierotti D., Rasmussen R. A. Combustion as a source of nit-

rous oxide in the atmosphere. – Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 5, 265–267. 261. Pierotti D., Rasmussen R. A. The atmospheric distribution of nitrous oxide. – J. Geophys. Res., 1977, 82, N 37, 5823–5832.

262. Pittock A. B. Climatology of the vertical distribution of ozone over Aspendale (38°S 145°E).-Quart. J. Roy Met. Soc., 1977, 103. N 433. 263. Prabhakara C. Feasibility of determining atmospheric ozone from

outgoing infrared energy .- Mon. Weath. Rev., 1969, 97, N 4, 307-314.

264. Prabhakara C., Dalu G., Kunde V. G. A search for global and seasonal variation of methane from Nimbus 4 Iris measurements .- J. Geophys. Res., 1974, 79, N 12, 1744-1749.

265. Prabhakara C., Rodgers E. B., Conrath B. J. e. a. The Nimbus 4 infrared spectroscopy experiment. 3. Observations of the lower stratospheric thermal structure and total ozone.- J. Geophys. Res., 1976, 81, N 36, 6391-6399.

266. Ramanathan K. R. Bi-annual variation of atmospheric ozone over the tropics .-- Quart. J. Roy. Met. Soc., 1963, 89, N 382, 540-545.

267. Rao V. R. K. Numerical experiments on the steady-state meridional structure and ozone distributions in the stratosphere .- Mon. Weath. Rev., 1973, 101, N 6, 510-527.

268. Rasmussen R. A., Allwine K. J., Zoller W. H. Analysis of

halocarbons in Antarctica. U. S. Antarct. J., 1975, 10, N 5, 231-234. 269. Rasmussen R. A., Robinson E. Analysis of halocarbons in Antarctica. U. S. Antarct. J., 1977, 12, N 4, 160-161.

270. Rather M. I., Walker J. C. G. Atmospheric ozone and the his-tory of life.-J. Atm. Sci., 1972, 29, N 5, 803-808. 271. Ravishankera A. R., Davis D. D., Smith G. e. a. A study

of the chemical degradation of ClONO₂ in the stratosphere.— Geophys. Res. Lett., 1977, 4, N 1, 7-9.

272. Rebbert R. E., Ausloos P. J. Decomposition of nitrous oxide and chloromethanes absorbed on particulate matter.- In: WMO Sympos: on the geophys. aspects and consequences of changes in the composition of the stratosphere. WMO — N 511. 1978, 31-35. 273. Reed R. J., German K. E. A contribution to the problem of stra-

tospheric diffusion by large scale mixing .- Month. Weath. Rev., 1965, 93, N 5, 313-321.

274. Reiter E. R. Stratospheric-tropospheric exchange processes.- Revs. Geophys. and Space Phys., 1975, 13, N 4, 459-474.

275. Reiter R. Increased frequency of stratospheric injection into the troposphere as triggered by solar events.- J. Atm. Terr. Phys., 1976, 38, N 5, 503-510.

276. Ripperton L. A., Vukovich F. M. Gas phase destruction of tropospheric ozone. - J. Geophys. Res., 1971, 76, N 30, 7328-7333.

277. Robinson E., Rasmussen R. A., Krasnec J. e. a. Halocarbon measurements in the Alaskan troposphere and lower stratosphere.— Atm. Environ., 1977, 11, N 3, 215—223.

278. Rocket ozone flights over Wallops Island, Va.- Bull. Amer. Met. Soc., 1977, 58, N 9, 966.

279. Rosenberg N. W., Dewan E. M. Stratospheric turbulence and vertical effective diffusion coefficients -- In: Proc. Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 91-101.

280. Rowland S. Aerosol sprays and the ozone shield.-- New Sci., 1974, 64, N 926, 717-720.

281. Rowland F. S., Molina M. J. Chlorofluoromethanes in the environment.-- Revs Geophys and Space Phys., 1975. 13, N 1, 1-35.

282. Rowland F. S., Molina M. J. Estimated future atmospheric concentrations of CCl₃F (fluorocarbon-ll) for various hypothetical tropospheric removal rates .-- J. Phys. Chem., 1976, 80, N 19, 2049-2056.

283. Rowland F. S., Spencer J. E., Molina M. J. Stratospheric formation and photolysis of chlorine nitrate. J. Phys. Chem., 1976, 80, N 24, 2711-2713.

284. Rundel R. D., Butler D. M., Stolarski R. S. Uncertainty propagation in a stratospheric model. 1. Development of a concise stratospheric model.— J. Geophys. Res., 1978, 83, NC6, 3063-3073.

285. Ryan J. A., Mukherjee N. R. Sources of stratospheric gaseous chlorine.— Revs Geophys. and Space Phys., 1975, 13, N 5, 650—658. 286. S and alls F. J., Hatton D. B. Measurements of atmospheric con-

centrations of trichlorofluoromethane, dichlorodifluoromethane and carbon tetrachloride by aircraft sampling over the British Isles.— Atm. Environ., 1977, 11. N 4, 321-327.

287. Schereschewsky P. La pénétration de la stratosphère par les protubérances des enclumes des cumulonimbus.- C. r. Acad. sci., 1977, 284, N 2, B33-B35.

288. Schiff H. I. Measurements of NO, NO₂, and HNO₃ in the stratosphere.— Canad. J. Chem., 1974, 52, N 8 (II), 1536-1543.

289. Schmeltekopf A. L., Goldan P. D., Henderson W. R. e. a. Measurements of stratospheric CFCl₃, CF₂Cl₂ and N₂O.— Geoph. Res. Lett., 1975. 2, N 9, 393–396.

290. Schmeltekopf A. L., Albritton D. L., Crutzen P. J. e. a. Stratospheric nitrous oxide altitude profiles at various latitudes .- J. Atm. Sci., 1977, 34, N 5, 729-736.

291, Schmidt U. Molecular hydrogen in the atmosphere. (Errata: Tel-

lus, 1975, 27, N 1, 93-94), Tellus, 1974, 26, N 1-2, 78-90.
292. Scholz T. G., Ehhalt D. H., Heidt L. E., Martell E. A. Water vapor, molecular hydrogen, methane, and tritium concentrations near the stratosphere.-- J. Geophys. Res., 1970, 75, N 15, 3049---3054.

293. Scorer R. S. A commentary on ozone depletion theories.— Atm. Environ., 1976, 10, N 2, 177—180.

294. Seigneur C., Caram H., Carr R. W. Atmospheric diffusion and chemical reaction of the chlorofluoromethanes CHFCl₂ and CHF₂Cl.- Atm. Environ, 1977, 11, N 3, 205-215. 295. Seiler W., Muller F., Oeser H. Vertical distribution of chloro-

fluoromethanes in the upper troposphere and lower stratosphere.- Pure and Appl. Geophys., 1978, 116, N 2/3, 554-566.

296. Sekihara K. Auroral X-ray and atmospheric ozone. A preliminary consideration. — Ann. Geophys., 1969, 25, N 1, 269—274.

297. Setlow R. B. The wavelength in sunlight effective in producting skin cancer: a theoretical analysis.— Proc. Nat. Acad. Sci., 1974, 71, N 9, 3363-3366.

298. Shamel R. E., Williams R., O'Neill J. K. Preliminary economic impact assessment of possible regulatory action to control atmospheric emissions of selected halocarbons. Arthur D. Little, Inc. Rept., 76072-80, 1975.— 365 p.

299. Shimazaki T., Cadle R. D. Theoretical model of vertical distributions of CO and CH₄ in the mesosphere and upper stratosphere.-J. Geophys. Res., 1973, 78, N 24, 5352-5361.

300. Simmonds P. G., Kerrin S. L., Lovelock J. E., Schair F.H. Distribution of atmospheric halocarbons in the air over the Los Angeles basin.— Atm. Environ., 1974, 8, N 3, 209—216. 301. Simon P. C. Irradiation solar flux measurements between 120 and

400 nm. Current position and future needs.— Planet, Space Sci., 1978. 26, N 4, 355---365.

302. Singh H. B., Fowler D. P., Peyton T. O. Atmospheric carbon tetrachloride: another man-made pollutant.- Science, 1976, 192, N 4245, 1231-1234.

303. Singh H. B., Salas L. J., Cavanagh L. A. Distribution, sources and sinks of atmospheric halogenated compounds.- J. Air Poll. Contr. Assoc., 1977, 27, N 4, 332-336.

304. Singh H. B. Atmospheric halocarbons: evidence in favor of reduced average hydroxil radical concentration in the troposphere.— Geophys. Res.

Lett., 1977, 4, N 3, 101-104. 305. S m i t h W. S. Uncertainties in evaluated atmospheric rate constants. In: WMO Sympos. on the geophys. aspects and consequences of changes in the composition of the stratosphere. WMO - N 511, 1978, 37-46.

306. Stanford J. L. On the nature of persistent stratospheric clouds in the Antarctic.— Tellus, 29, N 6, 1977, 530—534. 307. Stedman D. H., Chameides W. L., Cicerone R. J. The ver-

tical distribution of soluble gases in the troposphere. Geophys. Res. Lett., 2,

N 8, 1975, 333-336. 308. Stedman D. H., Cicerone R. J., Chameides W. L., Harvey R. B. Absence of N_2O photolysis in the troposphere.— J. Geophys. Res., 1976, 81, N 12, 2003-2004.

309. Stolarski R. S., Cicerone R. J. Stratospheric chlorine: a pos-

sible sink for ozone. Can. J. Chem., 1974, 52, N 8 (II), 1610—1615. 310. Stolarski R. S., Butler D. M., Rundel R. D. Uncertainty propagation in a stratospheric model. 2. Monte Carlo analysis of imprecisions

due to reaction rates.— J. Geophys. Res., 1978, 83, N C6, 3074—3078. 311. Su C.-W., Goldberg E. D. Chlorofluorocarbons in the atmo-sphere.— Nature, 1973, 245, N 5419, 27.

312. Sze N. D., Rice H. Nitrogen cycle factors contributing to N2O production from fertilizers.-- Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 6, 343-346.

313. The effects of ozone depletion .- Science, 1974, 186, N 4161, 337.

314. Thorne R. M. Energetic radiation belt electron precipitation: a natural depletion mechanism for stratospheric ozone. - Science, 1977, 195, N 4275, 287 - 289.

315. Tohmatsu T. CIAP-type research in Japan.- In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 58-61.

316. Tuck A. F. Covariance and averaging of gases in 1, 2 and 3-dimen-

sional atmospheric models.— In: WMO Sympos. on the geophys. aspects and consequences of changes in the composition of the stratosphere. WMO-N 511. 1978, 247-254.

317. Tyson B. J., Vedder J. F., Arvesen J. C., Brewer R. B. Stratospheric measurements of CF₂Cl₂ and N₂O.— Geophys. Res. Lett., 1978, 5. N 5. 369-372.

318. Urbach F., Berger D., Davies R. E. Field measurements of biologicaly effective UV radiation and its relation to skin cancer in man.— In: Proc. Third Conf. CIAP, Feb. 1974, 523—535.

319. Urbach F., Davies R. E. Estimate of the effect of ozone reduction in the stratosphere on the incidence of skin cancer in man.- In: Proc. Fourth Conf. CIAP, Feb. 1975, 66-78.

320. Vedder J. F., Tyson B. J., Brewer R. B. e. a. Lower strato-sphere measurements of variation with latitude of CF₂Cl₂, CFCl₃, CCl₄ and N₂O profiles in the Northern Hemisphere.-- Geophys. Res. Lett., 1978, 5, N 1, 33---36.

321. Volz A., Ehhalt D. H., Cosatto H. The vertical distribution of CFM and related species in the stratosphere.- Pure and Appl. Geophys., 1978, 116, N 2/3, 545-553.

322. Wang C. C., Davis L. I., Wu C. H. e. a. Hydroxyl radical con-centrations measured in ambient air.— Science, 1975, 189, N 4205, 797—800. 323. Watson R. T. Rate constants for reactions of ClO_x of atmospheric

interest.- J. Phys. and Chem. Ref. Data, 1977, 6, N 3, 871-917.

324. Weiss R. F., Craig H. Production of atmospheric nitrous oxide by combustion.--- Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 12, 751-753. 325. Wilkniss P. E., Swinnerton J. W., Lamontagne R. A.,

Bressan D. J. Trichlorofluoromethane in the troposphere, distribution and increase, 1971 to 1974 .- Science, 1975, 187, N 4179, 832-834.

326. Willett H. C. The relationship of total atmospheric ozone to the sunspot cycle.-- J. Geophys. Res., 1962, 67, N 2, 661-670.

327. Williams W. J., Brooks J. N., Murcray D. G. e. a. Distribution of nitric acid vapor in the stratosphere as determined from infrared atmospheric emission data.— J. Atm. Sci., 1972, 29, N 7, 1375—1379. 328. Williams W. J., Kosters J. J., Goldman A., Murcray D.G.

Measurements of stratospheric halocarbon distributions using infrared techniques.— Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 7, 379-382.

329. Williams W. J., Kosters J. J., Goldman A., Murcray D.G. Measurement of the stratospheric mixing ratio of HCl using infrared absorption technique.— Geophys. Res. Lett., 1976, 3, N 7, 383—385.

330. Wofsy S. C., McElroy M. B. On vertical mixing in the upper stratosphere and lower mesosphere.— J. Geophys. Res., 1973, 78, N 15, 2619-2624.

331. Wofsy S. C., McElroy M. B. HO_x , NO_x , and ClO_x : their role in atmospheric photochemistry --- Canad. J. Chem., 1974, 52, N 8 (11), 1582-1591.

332. Wofsy S. C., McElroy M. B., Sze N. D. Freen consumption: implications for atmospheric ozone.— Science, 1975, 187, N 4176, 535—537. 333. Wofsy S. C., McElroy M. B., Yung Y. L. The chemistry of

atmospheric bromine.— Geophys. Res. Lett., 1975, 2, N 6, 215-218.

334. World Plan of Action on the Ozone Layer, UNEP Meet. of experts, Washington, D. C., 1-9, March, 1977.

335. World production and release of chlorofluorocarbons 11 and 12 through 1977. Manufacturing Chemists Assoc., Fluorocarbons Technical Panel, July 17, 1978.—15 p.

336. Wuebbles D. J., Chang J. S. Sensitivity of time - varying parameters in stratospheric modeling.-J. Geophys. Res., 1975, 80, N 18, 2637--2642.

337. Zafonte L., Hester N. E., Stephens E. R., Taylor O. C. Back-ground and vertical atmospheric measurements of fluorocarbon-11 and fluorocarbon-12 over Southern California.— Atm. Environ., 1975, 9, N 11, 1007-1009.

Содержание

I. Введение	3
2. Озон в стратосфере	4
3. Малые примеси в стратосфере	24
4. Антропогенные загрязнения стратосферы	33
5. Моделирование процессов образования и разрушения озона.	56
6. Оценки изменения озонного слоя под действием антропогенных	
загрязнений стратосферы	63
7. Возможные последствия уменьшения содержания озона в стра-	
тосфере	73
8 Межлунаролное сотрудничество в области предотврашения	-
разрушения озона	82
	86
	89
onneon unreparyption and a second sec	00

Эрик Леонидович Александров, Юрий Степанович Седунов

человек и стратосферный ОЗОН

Редактор В. И. Кузьменко. Художник В. В. Бабанов.

Технический редактор Л. М. Шишкова. Корректор Г. С. Макарова

ИБ № 1188

Сдано в иабор 14.05.79. Подписано в печать 01.08.79. М-41049. Формат 60×90¹/16, бумага типографская № 1. Гариитура литературная. Печать высокая. Печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 7,36. Тираж 1700 экз. Индекс МЛ-41. Заказ № 204. Цена 1 руб.

Гидрометеоиздат. 199053. Ленинград, 2-я линия, д. 23.

Ленинградская типография № 8 ЛПО «Техническая кинга» Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.