

«Озоновый кризис» и возможные экологические последствия его разрешения

В. А. Исидоров

ВАЛЕРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ИСИДОРОВ — доктор химических наук, профессор Химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: химия атмосферы, экотоксикология, экоаналитика.

198904 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 2, Санкт-Петербургский государственный университет, E-mail v_isidorov@mail.ru

В статье изложен нетрадиционный взгляд на причину возникновения феномена антарктической озоновой дыры. В качестве главных факторов, обуславливающих сезонное истощение озона в стратосфере, по мнению автора, выступают особенность циркуляции атмосферы над Антарктидой (возникновение циркумполярного вихря) и непрерывная эмиссия в стратосферу вулканом Эребус предшественников озоноразрушающих компонентов. Впервые обращается внимание на опасность возникновения серьезных негативных последствий международных соглашений по защите озоносферы Земли, принятых в условиях неполноты информации о происходящих в стратосфере химических процессах, вызывающих накопление в нижней атмосфере продуктов окисления заменителей озоноразрушающих фреонов.

В последней четверти XX века одной из наиболее острых проблем глобальной экологии признавалась проблема непреднамеренного воздействия на озоносферу Земли. Дискуссия на эту тему вышла далеко за пределы исследовательских лабораторий, глубоко взволновала широкую общественность и вызвала резонанс в наиболее авторитетных международных организациях, а сама проблема стала предметом обсуждения в парламентских и правительственных кругах многих стран. Во второй половине 1970-х годов в рамках Программы ООН по окружающей среде был создан Координационный комитет по озонному слою, а Всемирной метеорологической организацией — Международная комиссия по атмосферному озону. Финансирование исследований производилось как по линии правительственных организаций и международных фондов, так и крупнейшими промышленными корпорациями.

Такое внимание к одной из малых составляющих атмосферы понятно: эта аллотропная форма кислорода защищает от губительного действия ультрафиолетовой радиации Солнца все живые организмы, в том числе человека. Ознакомление населения с подобного рода экологическими нарушениями неизбежно вызывает чувство индивидуальной опасности, что имеет наивысший приоритет в мотивации поступков человека [1]. В сознании большинства граждан развитых стран крепнет убеждение в том, что уже в недалеком будущем нам грозят экологические катастрофы. Поэтому экологические проблемы в настоящее время приобретают перво-степенное социально-политическое значение, а их решение предполагает принятие мер на международном уровне, адекватных возникающей или надвигающейся угрозе.

Не подлежит сомнению, что наилучшие и более быстрые результаты при наименьших затратах природных ресурсов могут быть достигнуты в результате действий научно обоснованных, а не базирующихся на эмоциях или «доброй воле», за которой могут скрываться политические и экономические интересы отдельных государств. К сожалению, реалии современного мира не позволяют забывать, что любое государство свое *частное* решение *общей* задачи обеспечения глобальной экологической безопасности в первую очередь будет искать на пути наименьшего для себя сопротивления, например, за счет менее развитых или ослабленных стран [2].

К настоящему времени мировое сообщество уже приобрело достаточный опыт совместных действий по предотвращению глобальной экологической угрозы. Сам по себе факт таких согласованных действий мог бы служить основанием для оптимизма. Однако трудно избавиться от мысли, что как раз в данном случае неизбежное присутствие эмоционального фактора и скрытая борьба политических интересов, оттеснив строгий научный анализ проблемы на второй план, накладывает серьезный отпечаток на решения, принимаемые в условиях нехватки информации о протекающих в стратосфере процессах и влиянии на них природных и антропогенных факторов.

Постановка проблемы озонового кризиса

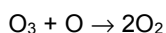
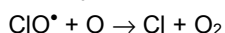
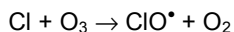
Всеобщее внимание к проблеме антропогенного воздействия на озоносферу Земли было привлечено после опубликования в середине 1974 г. статьи Молины и Роуланда [3], в которой излагалась гипотеза об участии в разрушении стратосферного озона хлорфторуглеродов (chlorofluorocarbons, CFC). Основные положения этой гипотезы можно сформулировать в форме следующих тезисов.

1. CFC являются исключительно антропогенными загрязняющими компонентами, природные источники этих соединений отсутствуют.

2. В условиях тропосферы CFC очень устойчивы и не подвергаются каким-либо процессам разложения. Единственным путем удаления — стоком для них оказывается медленный перенос в стратосферу.

3. В стратосфере CFC подвергаются разложению под действием УФ радиации Солнца с выделением атомов хлора, которые атакуют молекулы озона, разрушают их и образуют радикал ClO. Последний взаимодействует с возникающим при фотоллизе молекул O₂ атомарным кислородом, в результате чего вновь обра-

зуется активный хлор. Таким образом, атомы хлора выполняют роль катализатора, поскольку они не расходуются в процессе, в общем виде описываемом следующими уравнениями реакций:



4. Обусловленное этими процессами уменьшение содержания озона в стратосфере приведет к увеличению уровня опасной УФ-В радиации (285—315 нм) у земной поверхности.

Публикация этого краткого сообщения имела множество далеко идущих последствий для научного сообщества, а также для экономики и политики многих стран. Дополнительным и весьма сильным импульсом для расширения исследований и принятия политических решений послужило обнаружение феномена так называемых антарктических озоновых дыр [4]. Поскольку их образование также изначально связывали с антропогенными выбросами CFC, ниже будут представлены данные об их производстве, пространственно-временном распределении галогенуглеродов и галогенуглеводородов в атмосфере, влиянии на химические процессы в стратосфере, а также рассмотрены вероятные последствия замены фреонов другими химическими соединениями аналогичного назначения.

Источники и пространственно-временное распределение галогенуглеродов и галогенуглеводородов в атмосфере

Хлорфторуглероды, впервые полученные в 1892 г. бельгийским химиком Ф. Свартсом, нашли практическое применение после того как в 1928 г. работавший в химической корпорации «Дю Пон де Немур» химик Т. Мидгли мл. предложил использовать эти соединения, запатентованные корпорацией под названием «фреоны», в качестве хладагентов. Впоследствии сфера использования CFC расширилась — их стали применять в качестве пропеллентов в аэрозольных упаковках, вспенивателей и растворителей. Широкому применению CFC обязаны уникальным сочетанием свойств — они обла-

дают высокой теплоемкостью, не горючи и не токсичны, т.е. практически безопасны в быту.

В настоящее время галогенпроизводные углеводородов являются объектом крупнотоннажного синтеза: уже в 1986 г. производство летучих галогенуглеводородов C₁-C₂ превысило 11,1 млн. т. Главным потребителем хлороформа и четыреххлористого углерода являлись предприятия по производству хлорфторорганических соединений, около 60% CHCl₃ идет на получение хлордиформетана и более 95% CCl₄ до недавнего времени расходовалось на получение трихлорфтор- и дихлордиформетанов.

В 1976—1993 г. для заполнения аэрозольных упаковок, содержащих лекарственные препараты, косметические средства, инсектициды и краски, было израсходовано около 30% произведенных CFC₁₃ и CF₂Cl₂. В холодильных установках и кондиционерах нашли применение около 9% CFC₁₃ и 52% CF₂Cl₂. Хлорфторуглероды ряда этана (фреоны CFC-113, -114 и -115) использовали главным образом для обезжиривания различных поверхностей и материалов.

В силу специфики технического использования большая часть хлорфторуглеродов очень быстро попадает в атмосферу (до 90% их поступает в атмосферу в течение 1—2 лет после производства). До 1 января 1994 г. было произведено 8,523 млн. т CFC₁₃ и 11,061 млн. т CF₂Cl₂. Высказывалось мнение, что практически все это количество фреонов рано или поздно окажется в атмосфере и в результате циркуляционных процессов значительная часть CFC, перейдет в стратосферу. На рисунке представлена динамика мирового производства и эмиссии в атмосферу некоторых галогенуглеродов, а также двух галогенуглеводородов (CHF₂Cl и CF₂ClCH₃).

С конца 1970-х годов происходил поиск соединений, способных заменить фреоны, которые были бы не столь потенциально опасны для озоносферы. В качестве таких веществ сейчас используют хлорфтор-углеводороды CHFCl₂ (HCFC-21), CHClF₂ (HCFC-22), CFC₁₂CH₃ (HCFC-141b), CF₂ClCH₃ (HCFC-142b), CF₃CH₂F (HCF-134a) и др. Промышленный выпуск этих соединений начался в начале 1980-х годов и с тех пор непрерывно наращивается.

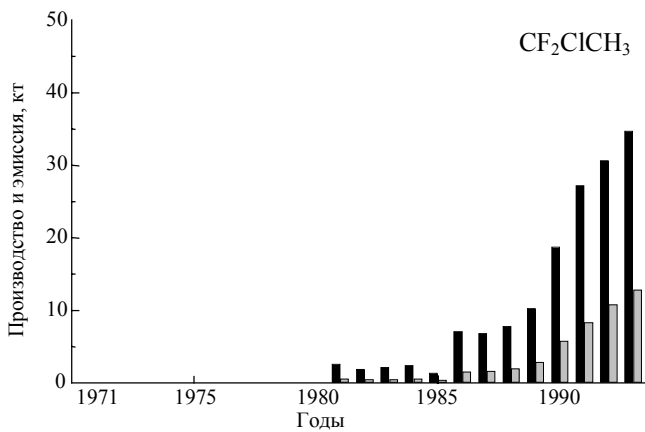
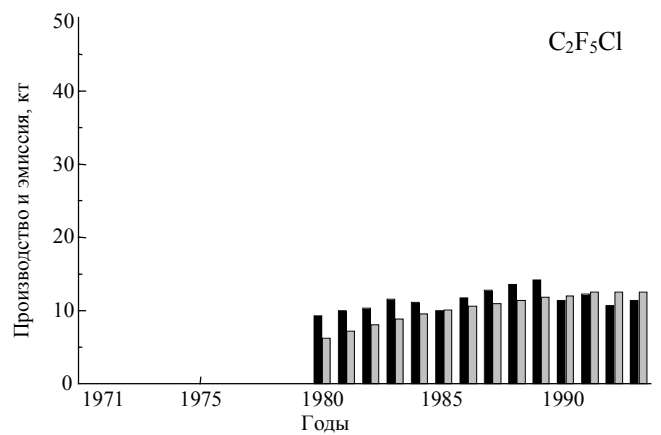
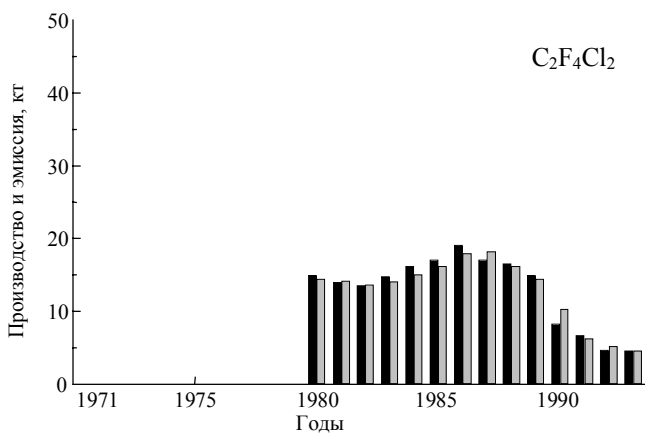
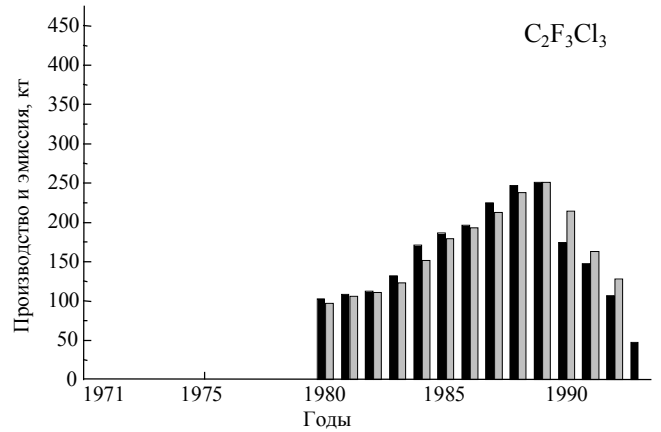
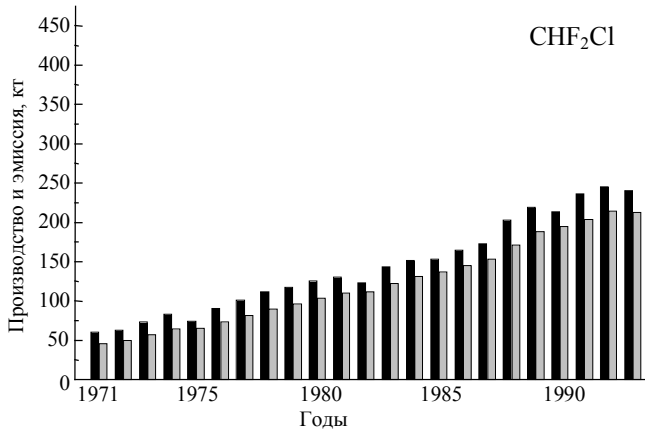
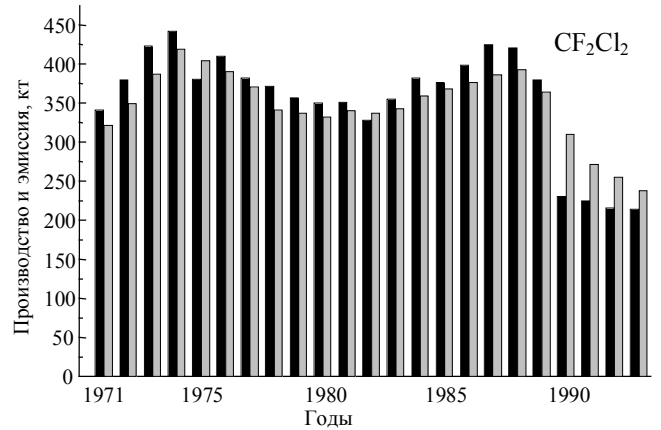
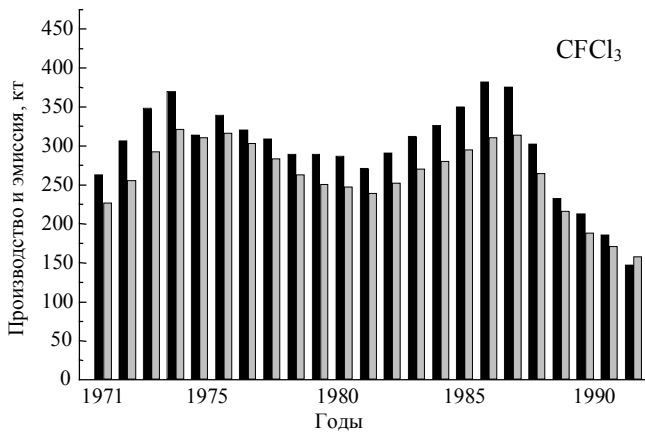
Из табл. 1, в которой приведены фоновые концентрации некоторых галогенуглеродов и галогенуглеводородов и тренды содержания на 1995 г., видно, что

Таблица 1

Фоновые концентрации, средние времена жизни и тренды содержания некоторых галогенорганических компонентов [6]

| Компонент и (шифр) | С (трлн ⁻¹) в тропосфере | | | | Время жизни, лет | Тренд, трлн ⁻¹ ·год ⁻¹ | С (трлн ⁻¹) в стратосфере* |
|---|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------------|------------------|--|--|
| | 90° с.ш.—30° с.ш. | 30° с.ш.—0° | 0°—30° ю.ш. | 30° ю.ш.—90° ю.ш. | | | |
| CH ₃ Cl | 585 | 607 | 605 | 585 | 1,3 | -0±1,0 | 290 |
| CCl ₄ (CFC-10) | 127 | 126 | 125 | 124 | 40 | -1,1±0,1 | 230 |
| CH ₃ CCl ₃ | 136 | 133 | 122 | 121 | 5,2 | -15,7±0,6 | 177 |
| CFC ₁₃ (CFC-11) | 279 | 277 | 275 | 273 | 50 | -1,1±0,2 | 399 |
| CF ₂ Cl ₂ (CFC-12) | 545 | 540 | 534 | 532 | 100 | 4,8±0,3 | 587 |
| C ₂ F ₃ Cl ₃ (CFC-113) | 58 | 58 | 58 | 57 | 90 | -0,03±0,1 | 94 |
| C ₂ F ₂ Cl ₄ (CFC-114) | 14 | 13 | 12 | 12 | 300 | 0,9 | 16 |
| CHClF ₂ (HCFC-22) | 112 | 104 | 96 | 95 | 11 | 6,3±0,3 | 71 |
| C ₂ H ₃ FCl ₂ (HCFC-141b) | 5 | 3,5 | 2,5 | 2,5 | 9 | 1,3 | — |
| C ₂ H ₃ F ₂ Cl (HCFC-142b) | 8 | 7 | 6 | 6 | 17 | 1 | — |
| CBrClF ₂ (H-1211) | 3,2 | 3,0 | 2,9 | 3,0 | 20 | 0,11 | 2 |

* В расчете на хлор.



Мировое производство и эмиссия в атмосферу некоторых хлорфторорганических соединений за период 1931—1993 гг. (без СССР) [5]
 — производство
 — эмиссия

главным хлорсодержащим компонентом земной атмосферы является метилхлорид, имеющий, в основном, природное происхождение. Средняя глобальная концентрация CH_3Cl составляет около 606 трлн^{-1} и, судя по проведенным наблюдениям, слабо изменяется во времени. Относительно долгоживущий метилхлорид частично проникает в стратосферу, где встречается на высоте до 35 км.

Характерной особенностью распределения большинства короткоживущих компонентов является значительный широтный градиент концентраций. Самый большой градиент наблюдается для три- и тетрахлорэтилена, тогда как для долгоживущих CCl_4 и CFC он составляет всего лишь несколько процентов.

Изучение вертикального распределения галогенуглеводородов в тропосфере показало слабую зависимость концентрации большинства из них от высоты. Наиболее резкое изменение концентраций происходит в сравнительно тонком слое тропопаузы и в нижних слоях стратосферы. Например, уменьшение концентрации CH_3Cl в пределах тропопаузы составляет 4—8% на 1 км [6].

В связи с привлечением всеобщее внимание проблемой стратосферного озона на многих фоновых станциях в разных частях света, начиная с конца 1970-х годов, был организован мониторинг галогенсодержащих компонентов атмосферы. Кроме того, было проведено очень большое количество судовых, самолетных и аэростатных измерений. Все это позволило накопить обширный массив данных о пространственно-временном распределении этих микропримесей [7].

Наиболее резкое увеличение выбросов фреонов CFC-11 (CFCl_3) и CFC-12 (CF_2Cl_2) пришлось на 1970-е годы. Средняя концентрация CFCl_3 в период с 1971 по 1979 гг. увеличилась примерно от 60 до 180 млрд^{-1} , т.е. утроилась менее чем за 10 лет. Прирост содержания, превышающий 12% в год, характерен на этот период и для CF_2Cl_2 . В дальнейшем наблюдалось уменьшение относительной скорости роста концентраций CFCl_3 и CF_2Cl_2 : многолетние наблюдения в Антарктике на станциях Палмер и Южный Полюс в 1982—1988 гг. показали положительный тренд, равный в среднем 5,8% для CFCl_3 и 5,5% в год для CF_2Cl_2 [8].

Из других хлор- и хлорфторуглеводородов наиболее значительные тренды демонстрировали CHF_2Cl , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, а также метилхлороформ CCl_3CH_3 . Для первого из них в 1987—1992 гг. на фоновой станции Пойнт-Барроу (Аляска) зарегистрирован средний прирост 11,2% в год. Примерно такой же тренд (10,9% или $15,5 \text{ трлн}^{-1}$ в год) был отмечен в 1979—1983 гг. на станции Кейп-Грим (о. Тасмания). По другим данным, полученным на высотных станциях в Швейцарии (ст. Юнгфрауйох, 3,38 км над у. м.) и в США (ст. Китт-Пик, 2,09 км над у. м.), тренд CHF_2Cl в 1986—1992 гг. составил 7,0% в год [9]. К середине 1996 г. прирост содержания этого галогенуглеводорода на острове Тасмания составил $6,0 \text{ трлн}^{-1}$ в год [10]. Концентрация $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ в 1985—1987 гг. увеличивалась на 11,5% в год. С гораздо меньшей скоростью (1,8% за период 1978—1981 гг. и около 1,3% в год в 1982—1988 гг.) повышалось в Южном полушарии содержание CCl_4 [11]. К середине 1990-х годов наметился отчетливый перелом: с этого времени наблюдается отрицательный тренд концентраций четыреххлористого углерода и озоноразрушающих фреонов (очевидно, за исключением CFC-12) (см. табл. 1), что связано с вступлением в силу ограничений на их производство и использование.

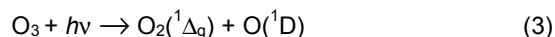
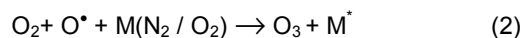
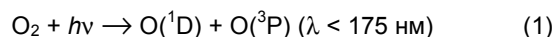
Судя по немногочисленным пока еще измерениям, в атмосфере происходит быстрое увеличение концентрации бромсодержащих аналогов фреонов – галонов. По сообщению Синга с соавт. [12] содержание CBrClF_2 (H-1211) и CBrF_3 (H-1301) в атмосфере в 1980-х годах возросло со скоростью 12 и 5% в год, соответственно. В рамках Монреальского и Лондонского Протоколов производство и продажа галонов должны были быть полностью прекращены с 1 января 1994 г. Однако концентрация этих соединений, а также $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ (H-2402) продолжает увеличиваться. Согласно [13], на 1 января 1997 г. были зарегистрированы уровни концентраций в $2,3, 3,5$ и $0,45 \text{ трлн}^{-1}$ CBrF_3 , CBrClF_2 и CBr_2F_4 , соответственно. В 1995—1996 гг. содержание CBrF_3 в атмосфере увеличилось на $0,044 \text{ трлн}^{-1}$. Предполагается, что выбросы этого галона с такой же скоростью могут продолжаться еще 40 лет, а прирост концентрации CBrClF_2 прекратится через 8—12 лет.

С начала промышленного производства хлорфторуглеводородов этанового ряда происходит стремительный рост их концентраций в тропосфере [14,15]. Например, по данным наблюдений с марта 1992 г. до конца 1993 г. концентрация $\text{C}_2\text{H}_3\text{FCl}_2$ в средних широтах Северного полушария увеличилась с 0,26 до $1,41 \text{ трлн}^{-1}$, т.е. примерно в 5,4 раза [15].

Сезонные колебания концентраций галогенпроизводных углеводородов наблюдаются только для компонентов, молекулы которых содержат атомы водорода или двойные связи (CHF_2Cl , CH_3Cl , CH_3CCl_3 , CH_3Br , C_2Cl_4 и т. д.). Минимумы концентраций в годовом ходе таких компонентов приходятся на летний период, причем амплитуды колебаний более отчетливо выражены в Северном полушарии.

Стратосферный озон

Озон содержится в атмосфере в ничтожных количествах. Приведенная к нормальным условиям толщина слоя озона составляет в среднем 3 мм или 300 единиц Добсона (ед). Фотохимическая теория образования и разрушения озона в стратосфере была сформулирована С. Чепменом в 1930 г. Суть ее выражают следующие реакции [16, 17]:



Первые две реакции цикла Чепмена объясняют образование озона. Лимитирующей стадией синтеза O_3 является реакция (1), а разрушения — реакция (4), поэтому стационарное состояние может быть описано следующим кинетическим уравнением:

$$d[\text{O}_3] / dt = I_1[\text{O}_2] - k_4[\text{O}_3][\text{O}] \quad (6)$$

где I_1 — константа скорости фотодиссоциации молекулярного кислорода.

Скорость образования озона слабо зависит от температуры; напротив, для реакции его распада (4) роль ее существенна: температурный коэффициент констан-

ты [$k_4 = 2 \cdot 10^{11} \exp(-2280/T) \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$] достаточно велик.

Глобальное распределение общего содержания озона (ОСО) очень неравномерно и находится в пределах примерно от 225 до 400—600 ед. Минимальная концентрация наблюдается над экваториальным поясом, и она возрастает в направлении полюсов. Максимум ОСО в Северном полушарии приходится на 65—75° с. ш., а в Южном — на 60—65° ю.ш. При этом в стратосфере Северного полушария содержится больше озона, чем в стратосфере Южного полушария, а годовой ход концентраций O_3 в них носит зеркальный характер. Что касается распределения концентрации O_3 по высоте, то наибольшие концентрации приходится на высоты от 15 до 40 км с максимумом при 24—27 км над экватором и 13—15 км над полярными областями обоих полушарий.

Озон образуется преимущественно в верхней стратосфере над экваториальным поясом. Однако здесь же с наибольшей скоростью происходит его разрушение под действием коротковолновой солнечной радиации: время жизни молекул O_3 над экватором на высотах около 40 км составляет примерно три часа. В нижней стратосфере, куда озон попадает с нисходящими потоками воздуха, время его жизни оказывается значительно большим, и он переносится с воздушными массами на большие расстояния. Максимальное время жизни озона характерно для стратосферы полярных районов.

Общая закономерность глобального распределения ОСО сформулирована в форме принципа Дютша—Добсона. Суть его состоит в том, что средняя стратосфера над экваториальным поясом находится в состоянии фотохимического равновесия, при котором скорости образования и стока озона уравниваются, т.е. выполняется условие $d[O_3]/dt = 0$. Перенос озона в нижнюю стратосферу высоких широт приводит к его накоплению здесь до количеств, намного превосходящих равновесные.

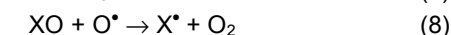
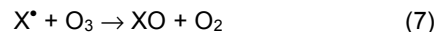
Из внешних факторов, влияющих на величину ОСО, следует упомянуть вариации солнечной активности. В ходе 11-летнего цикла приток УФ-радиации существенно изменяется, что сказывается на скорости образования озона. С увеличением потока радиации повышается температура стратосферы и возрастает скорость переноса малых газовых составляющих с воздушными массами.

Из сказанного ясно, что естественное пространственно-временное распределение озона и химический состав стратосферы в целом определяются сложной совокупностью химических и геофизических факторов.

Каталитические циклы разрушения стратосферного озона

Проведенные в начале 1960-х гг. прямые измерения

концентраций O_3 в стратосфере дали значения, меньшие предсказываемых расчетами. В связи с этим встал вопрос о стоках озона, дополняющих процессы (3) и (4). В результате теоретических и лабораторных исследований были выявлены некоторые однотипные реакции озона с участием радикальных частиц:



Как видно из приведенных уравнений, радикал X играет роль катализатора, а процесс, описываемый реакциями (7) и (8), носит циклический характер. В зависимости от природы частиц X выделяют несколько главных циклов распада озона, участники которых, объединенные в «семейства», представлены в табл. 2. Помимо непосредственно реагирующих с озоном радикалов X, здесь приведены частицы, образование и сток которых влияют на эффективность того или иного цикла. Из всех этих циклов наибольший интерес с точки зрения антропогенного влияния на озоносферу представляют циклы хлора и брома, поскольку с ними прежде всего связывают опасность непреднамеренного разрушения стратосферного озона.

О лидирующей потенциальной роли атомов хлора в разрушении озона в сопоставлении с участниками других каталитических циклов можно судить по константам скоростей реакций их с озоном (при одинаковой температуре):

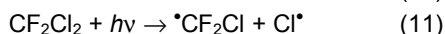
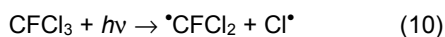
| | $k, \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$ |
|--------------------------------------|--|
| $O_3 + O^* \rightarrow 2O_2$ | $5,0 \cdot 10^{-16}$ |
| $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ | $2,5 \cdot 10^{-15}$ |
| $O_3 + HO^* \rightarrow O_2 + HO_2$ | $6,7 \cdot 10^{-14}$ |
| $O_3 + Cl^* \rightarrow O_2 + ClO^*$ | $8 \cdot 10^{-12}$ |

Еще в начале 1974 г. Столярски и Сисрон высказали предположение, что стратосферный озон может разрушаться под действием хлора, выбрасываемого твердотопливными ракетами или поступающими в стратосферу с вулканическими газами. Проведенные вскоре расчеты показали, что эти источники не создают в стратосфере концентраций атомов хлора, достаточных для заметного влияния на озоносферу в глобальных масштабах. Но уже в том же году Молина и Роулэнд высказали предположение, что источником активного хлора, накапливающегося в атмосфере, могут быть хлорфторуглероды $CFCl_3$ и CF_2Cl_2 : под действием света с $\lambda < 214 \text{ нм}$ (типично для средних слоев стратосферы) они разлагаются с квантовым выходом, близким к единице:

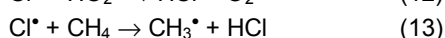
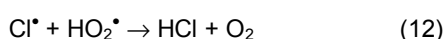
Таблица 2

Главные компоненты, участвующие в формировании поля концентрации стратосферного озона [16]

| Цикл | Компоненты | | | | | | |
|-----------|------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|--------------------|
| Кислорода | $O(^3P)$ | $O(^1D)$ | $O_2(^1\Delta)$ | $O_2(^1\Sigma)$ | $O_2(^3\Sigma)$ | O_3 | |
| Водорода | HO | HO_2 | H | H_2 | H_2O_2 | H_2O | |
| Азота | NO | NO_2 | N | NO_3 | N_2O_5 | $HONO_2$ | |
| Хлора | Cl | ClO | ClOO | OCIO | HCl | HOCl | ClONO ₂ |
| Брома | Br | BrO | BrOO | OBRO | HBr | HOBr | BrONO ₂ |
| Фтора | F | FO | FOO | OFO | HF | | |



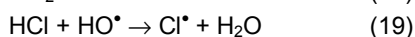
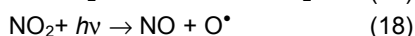
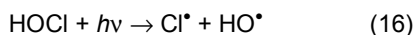
Природным предшественником активного хлора, способным проникать в стратосферу, является метилхлорид, который выделяется в больших количествах из морской воды, выбрасывается вулканами, а также образуется при горении биомассы [7]. В условиях стратосферы метилхлорид разлагается с генерированием атомарного хлора. Это подтверждают проведенные еще в середине 1970-х гг. измерения, которые показали, что главным хлорсодержащим компонентом стратосферы является хлористый водород. Следовательно, в верхних слоях атмосферы имеет место достаточно интенсивный сток атомарного хлора, который, взаимодействуя с различными химическими частицами (в стратосфере присутствуют $\text{HO}_2\cdot$ и др.), образует HCl :



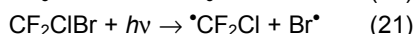
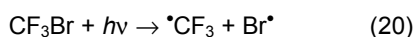
Хлористый водород называют «резервуарным газом», поскольку он не реагирует непосредственно с озоном. Но активный хлор может вновь высвободиться в реакциях HCl с радикалами. Другими резервуарными газами служат гипохлорит нитронила ClONO_2 и HOCl :



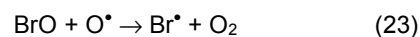
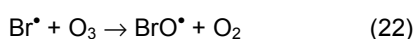
Из них генерируются активные по отношению к озону различные химические формы:



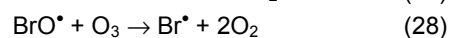
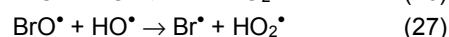
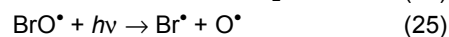
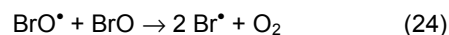
Неменьший вклад в разрушение озона вносит бромный цикл, стимулируемый как антропогенным воздействием, так и природными источниками брома. Продолжительность жизни хлорбромуглеродов в нижней тропосфере оценивается примерно в 70 лет. Поэтому галоны, как и фреоны, постепенно переносятся через тропопаузу в стратосферу. Под действием солнечной радиации в ближней УФ области спектра они разлагаются с выделением атомарного брома:



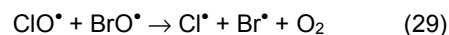
Выделяющийся из морской воды, а также используемый в качестве фунгицида метилбромид частично распадается в тропосфере в результате взаимодействия с гидроксильными радикалами. Однако скорость этой реакции мала и время жизни CH_3Br достаточно велико и значительная часть его проникает в стратосферу через тропопаузу. Органические соединения брома разлагаются уже в нижней стратосфере, поэтому роль атомарного брома особенно велика в химических процессах, протекающих на высотах 12—15 км. За разрушение озона и регенерацию активного брома ответственны реакции:



Считается, что бромный цикл наиболее эффективен по отношению к озону: один атом брома может разрушить до ста тысяч молекул O_3 , прежде чем бром будет удален из стратосферы [18]. Это объясняется, во-первых, малыми скоростями реакций атомов брома и радикала BrO , приводящих к неактивным резервуарным газам BrONO_2 и HOBr , во-вторых, образовавшиеся в этих реакциях соединения распадаются легче, чем их хлорсодержащие аналоги. Важной особенностью бромного цикла являются приведенные ниже реакции, не имеющие аналогов или играющие второстепенную роль в хлорном цикле:



Наконец, оксид брома реагирует с радикалом ClO , в результате чего возникают две активные частицы:



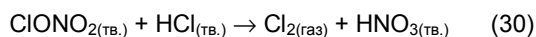
Таким образом, разрушение стратосферного озона происходит с участием множества радикалов, предшественниками которых являются как природные компоненты, так и загрязняющие атмосферу антропогенные соединения. При этом отдельные циклы осуществляются не изолированно, а взаимодействуют между собой. Например, реакция (14) связывает хлорный и азотный циклы. Поскольку в ней образуется относительно устойчивый резервуарный газ, происходит как бы взаимное торможение циклов хлора и азота. Напротив, циклы хлора и брома взаимно ускоряют друг друга за счет реакции (29).

Значительные колебания общего содержания озона могут обуславливаться причинами, не зависящими от хозяйственной деятельности человека. К их числу относятся гетерогенные процессы, роль которых выяснилась при попытке объяснения феномена «озоновой дыры», образующейся над Антарктидой и прилегающими к ней территориями [4]. Суть его заключается в том, что зимой в Южном полушарии происходит постепенное, а в начале весны более быстрое уменьшение общего содержания озона, обычно достигающее в октябре 30—50% от среднегодового. Затем в середине весны общее содержание O_3 в стратосфере быстро восстанавливается до нормального уровня. Ни одна из созданных к середине 1980-х гг. радиационно-фотохимических моделей не предсказывала возможности такого явления.

В настоящее время сложилось представление о том, что озоновая дыра возникает вследствие уникальных особенностей динамики потоков и физико-химических процессов, отличающих стратосферу Антарктиды от более слоев атмосферы в других регионах планеты. К ним прежде всего относится зимний циркумполярный вихрь, изолирующий атмосферу над Антарктидой от других частей стратосферы. Вследствие этого в зимний период в антарктическую стратосферу не поступает воздух из низких широт, и, следовательно, не восполняется естественная убыль озона внутри вихря.

Другая особенность антарктической стратосферы, с которой связывают образование озоновой дыры, заключается в аномально низкой зимней температуре: в ниж-

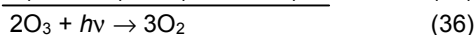
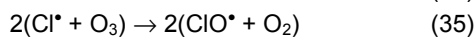
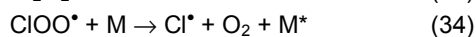
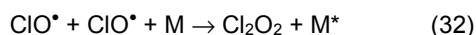
них ее слоях в ночные часы температура обычно бывает ниже 195 К. В этих условиях образуются так называемые «полярные стратосферные облака» (ПСО). Период таких низких температур и существования ПСО над Антарктидой может достигать пяти месяцев в году, как это было, например, зимой 1991—1992 гг. Зимой в экстремально холодной стратосфере резко уменьшается содержание оксидов азота и водяного пара. Такая «денитрификация» и «дегидратация» происходит на фоне очень высокой концентрации частиц ClO: внутри вихря в середине полярной зимы концентрации этого компонента могут быть примерно в десять раз больше, чем за его «стенками». Считается, что роль ПСО заключается в захвате ледяными кристаллами одного из компонентов азотного цикла — HNO₃. В обедненной оксидами азота атмосфере образуются меньшие количества резервуарного газа ClONO₂ (реакция 14) и она обогащается частицами ClO. Более того, на поверхности частиц льда происходит каталитическое разложение двух резервуарных газов:



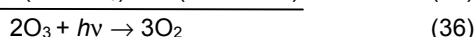
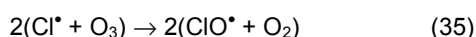
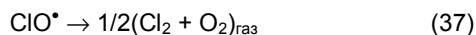
В дальнейшем молекулы хлора подвергаются фотодиссоциации:



Повышенное содержание ClO и низкие температуры стратосферы обуславливают развитие еще одного цикла разрушения озона, включающего димер Cl₂O₂ и не зависящего от присутствия атомарного кислорода:



Димеризация ClO может становиться важным направлением только при низком содержании NO₂, когда скорость реакции (14) мала. Согласно теоретическим расчетам, цикл (32)—(35) не может в полной мере объяснить наблюдаемую убыль содержания O₃ в стратосфере в весенний период. Дополнительная убыль озона, по мнению некоторых исследователей, может быть вызвана гетерогенным образованием молекулярного хлора на поверхности кристаллов льда ПСО с последующим генерированием атомарного хлора:

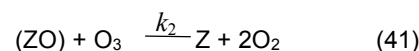
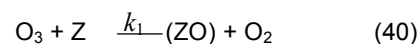
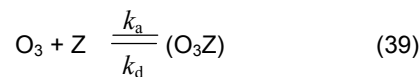


Возможность протекания таких процессов подтверждается лабораторными измерениями вероятности гибели частиц ClO на поверхности льда, составившей примерно 10⁻².

Весной циркумполярный вихрь быстро разрушается на сегменты, которые дрейфуют в направлении экватора. В целом температура в стратосфере над Антарктидой резко повышается и ПСО исчезают, высвобождая

компоненты азотного цикла. Приток воздуха из низких широт ликвидирует дефицит озона над континентом.

Следует учитывать также «естественную» гибель молекул озона на поверхности кристаллов льда ПСО. Механизм такого процесса описывается схемой (Ильин и соавт., 1990):



В этих реакциях символом Z обозначены активные центры на поверхности кристаллов льда, (O₃Z) — адсорбционные комплексы, (ZO) — связанные с поверхностным центром атомы кислорода. Реакция (41) приводит к освобождению активного центра, и ее скорость лимитирует процесс стока озона в целом. Гибель озона на поверхности частиц описывается кинетическим уравнением

$$d[\text{O}_3]/dt = -2k_1[\text{O}_3][\text{Z}](1 - \Theta) = k_{\text{эфф}} [\text{O}_3] \quad (42)$$

где Θ — степень заполнения молекулами озона поверхностных центров; а k_{эфф} — эффективная константа скорости гибели озона

$$k_{\text{эфф}} = \frac{2k_1[\text{Z}]}{k_d/k_a + [\text{O}_2]} \cdot \frac{k_d}{k_a} \quad (43)$$

Лабораторные измерения показали, что константа k_{эфф} равна (1,3±0,7)·10⁻² с⁻¹. Вероятность гибели γ молекул озона равна (1,0±0,5)·10⁻⁶. При удельной поверхности частиц ПСО порядка 5·10⁻⁷ см²/см³ характерное время гибели молекул озона составит примерно 10⁸ с, что сопоставимо с аналогичной характеристикой для газофазных реакций кислородного и водородного циклов. При большей величине удельной поверхности льда ПСО сток на его частицах становится сравнимым со стоком, обусловленным азотным циклом. Этот гетерогенный сток озона в зимней антарктической атмосфере не связан с ее антропогенным загрязнением.

В разработанной некоторыми группами западных исследователей «химической гипотезе» основная роль в разрушении стратосферного озона над Антарктидой отводится активным формам хлора, образующимся из антропогенных хлорфторуглеродов CFCl₃ и CF₂Cl₂. Однако в зимней стратосфере внутри вихря фотолитическая деструкция этих устойчивых соединений невозможна. Поэтому нельзя исключать, на наш взгляд, наличие источника более легко распадающихся соединений хлора (и других компонентов, способных разрушать озон) на самом антарктическом континенте. Им могут быть действующие вулканы Антарктиды, прежде всего Эребус.

Расположенный на 77,53° ю.ш. и 167,15° в.д. вулкан Эребус (его высота 3794 м над у. м.) относится к немногочисленным на Земле постоянно действующим вулканам. Его извержения с выбросами больших количеств газов обычно происходят несколько раз в сутки, а в отдельные периоды их частота становится гораздо большей. Например, в период с 13.09 по 8.12.1984 г. было зарегистрировано более 1000 извержений, т.е. в

среднем по 11—12 раз в сутки [19]. По свидетельству Г. Тазиева, скорость выброса газов из фумарол Эребу-са достигает 700 км/ч [20]. При такой интенсивности истечения струя газа может в считанные минуты пробивать тонкий и разреженный слой тропосферного воздуха и проникать в стратосферу. Согласно проведенным в начале 1990-х гг. исследованиям [21], эти газы содержали примерно $1,1 \text{ млн}^{-1} \text{ HCl}$. Суточная эмиссия HCl в период, не отличавшийся особой активностью вулкана, составляла в среднем 90 т [21]. Более того, проведенные в период с 1986 по 1991 г. измерения свидетельствовали о возрастающей активности выделения Эребу-сом летучих компонентов. Например, средняя эмиссия SO_2 за эти годы увеличилась с 7,7 до 25,9, HCl — с 6,9 до 13,3 и HF с 4,0 до 6,0 Гг/год. Максимальный за время наблюдений выброс HCl (17,5 Гг) пришелся на 1989 г. [22]. Выбрасываемый практически непосредственно в стратосферу хлористый водород в зимнее время должен накапливаться внутри полярного вихря и он может быть предшественником атомарного хлора, образующегося в гомогенных газофазных и гетерогенных процессах.

Таким образом, аномально низкое содержание озона в зимне-весенний период над Антарктидой может быть связано с естественными причинами — формированием изолирующего полярного вихря, гетерогенным разрушением озона на поверхности частиц льда полярных стратосферных облаков и поступлением в антарктическую стратосферу вулканических газов с высоким содержанием предшественников озоноразрушающих соединений. О решающей роли динамических процессов в формировании озоновой дыры говорит тот факт, что после очень сильного снижения общего содержания O_3 зимой 1987 г. (до 50% от среднегодового уровня) в 1988 г. озоновая дыра над Антарктидой практически не наблюдалась. Это объясняется тем, что в 1988 году циркумполярный вихрь имел аномально короткое время жизни.

Помимо рассмотренных циклов стока озона следует учитывать также участие в разрушении озона других компонентов вулканических газов или продуктов их превращений, прежде всего, диоксида серы и водорода: если первый служит предшественником стратосферного сульфатного аэрозоля, то второй является участником одного из главных циклов, ответственных за формирование полей концентраций O_3 . Измерения содержания водорода в газовых выбросах Эребу-са не производились, однако известно, что его концентрации в газах других вулканов весьма значительны — от 0,5 до 2% (об.).

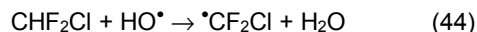
Обнаружение феномена антарктической озоновой дыры решающим образом повлияло на принятие международных соглашений об ограничении и последующем полном прекращении производства и использования озоноразрушающих фреонов. Подготовка этих соглашений стимулировала срочные меры по замене CFCl_3 , CF_2Cl_2 и других CFC на компоненты, обладающие близкими потребительскими свойствами, но не представляющие опасности для озоносферы. В качестве таких заменителей предложена целая серия галогенсодержащих органических соединений.

Атмосферная химия некоторых заменителей фреонов

Отличие предлагаемых соединений в качестве заменителей фреонов с точки зрения поведения их в атмосфере заключается в возможности их тропосферного стока, главным образом, за счет реакции с гидроксиль-

ным радикалом. Это обеспечивается наличием в молекуле заместителя по крайней мере одного атома водорода, доступного атаке радикалом HO. Наибольшее число таких заместителей являются галогенсодержащими соединениями. Это — частично галогенированные спирты, простые эфиры, хлорфторуглеводороды типа CHFCl_2 (HCFC-21), CHF_2Cl (HCFC-22), CHCl_2CF_3 (HCFC-123) или относящиеся к третьему поколению фреонов фторуглеводороды CHF_2CHF_2 (HCF-134a), CH_3CF_3 (HCF-143a) и т.п. [23].

Существование тропосферного стока, показанного ниже на примере HCFC-22,



значительно уменьшает время жизни хлорфторуглеводородов в сравнении с хлорфторуглеродами и делает их менее опасными для стратосферного озона. Тем не менее, эти соединения не являются абсолютно экологически безопасными [24], поскольку для их полного уничтожения мощность тропосферного стока недостаточна. Сток HCFC-22 в слое атмосферы h_0-h_1 с учетом фотолитического распада по реакции



определяется следующим уравнением:

$$W_{h_0-h_1} = [\text{CHF}_2\text{Cl}]_h \{k_{44}(h)[\text{HO}(h)] + I_{45}(h)\} dh \quad (46)$$

где $[\text{CHF}_2\text{Cl}]_h$ — относительная доля HCFC-22 на высоте h ; $[\text{HO}(h)]$ — концентрация радикалов HO как функция высоты, I_{45} — коэффициент фотодиссоциации CHF_2Cl на высоте h . Величина, обратная $W_{h_0-h_1}$, является временем «фотохимической жизни» молекул данного заместителя в слое h_0-h_1 (например, во всей толще тропосферы).

Если принять, что опасность для озоносферы галогенсодержащего соединения, находящегося в тропосфере, равна нулю, а для молекулы, перенесенной в стратосферу, она становится равной единице, тогда степень опасности данного соединения как озоноразрушающего агента можно выразить отношением $W_c / (W_c + W_t)$ (где W_c и W_t — мощности его стока в стратосфере и тропосфере, соответственно. Поскольку вычисление абсолютных значений W_c и W_t для отдельных соединений связано с большой погрешностью, принято определять озоноразрушающий потенциал (Ozone Depletion Potential, ODP) относительно CFCl_3 :

$$\text{ODP} = \frac{W_c}{W_c + W_t} \cdot \frac{n_x M_{\text{CFCl}_3}}{3M_x} \quad (47)$$

где n_x — число атомов хлора в молекуле соединения X, M_{CFCl_3} и M_x — молекулярные массы фреона-11 и соединения X, соответственно.

Таблица 3

Озонразрушающий потенциал ODP и время жизни τ некоторых хлорфтор- и бромфторуглеводородов [18, 25]. Расчет ODP относительно CFCl_3 и CF_3Br

| Соединение (и шифр) | ODP | τ , лет |
|--|-------|--------------|
| CFCl_3 (CFC-11) | 1,00 | 60—80 |
| CFCl_2CH_3 (HCFC-144b) | 0,096 | 7,6—8,6 |
| CF_2ClCH_3 (HCFC-142b) | 0,042 | 17,7—19,1 |
| CHF_2Cl (HCFC-22) | 0,041 | 14,6—15,3 |
| CHCl_2CF_3 (HCFC-123) | 0,026 | 1,5—1,6 |
| CHFClCF_3 (HCFC-124) | 0,019 | 6,2—6,5 |
| CF_3Br (H-1301) | 1,00 | 65,5—68,6 |
| CHF_2Br (H-1201) | 0,094 | 5,5 |
| CHFBrCF_3 (H-2401) | 0,042 | 2,8 |
| CH_2BrCF_3 (H-2301) | 0,048 | 1,2 |
| CHClBrCF_3 (H-2311) | | 3,3 |

В табл. 3 приведены расчетные значения ODP и среднего времени пребывания в атмосфере некоторых фторхлоруглеводородов, пришедших на смену CFC-11, -12, -114 и др., а также аналогичные характеристики некоторых галонов [25].

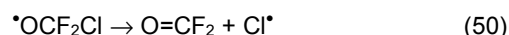
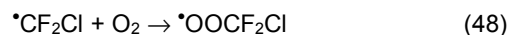
Считается, что опасность для стратосферного озона большинства из перечисленных в табл. 3 соединений невелика или несущественна (в случае CF_3CH_3 опасность принимается равной нулю, поскольку генерируемые при фотодиссоциации атомы фтора быстро образуют устойчивую молекулу HF).

Тропосферный сток заменителей фреонов зависит от концентрации радикалов HO (формула 46). Следовательно, по мере уменьшения в тропосфере концентрации этих радикалов все большие количества хлорфторуглеводородов будут проникать в стратосферу и увеличится их ODP. Уменьшение концентрации HO может происходить (согласно Крутцену, оно уже произошло и составляет примерно 20% от уровня, который имел место в середине XIX века) из-за увеличения антропогенного выброса CO в результате сжигания биомассы, а также метана и других углеводородов. Таким образом, величина ODP не является постоянной характеристикой компонента (так же, как и относительный вклад в парниковый эффект), а зависит от химического состава атмосферы — ее окислительного потенциала.

Отметим, что увеличивающийся выброс заменителей фреонов чреват непредсказуемыми изменениями климата Земли, так как все они обладают высоким потенциалом парникового потепления (Global Warming

Potentials, GWP). Значения GWP показывают вклад 1 моль данного газа в усиление парникового эффекта относительно стандарта, которым служит диоксид углерода. Если GWP для CO_2 принять равным 1, то для $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{FCl}_2$ и CHClF_2 он составит 1200, 1800 и 4300, соответственно [26, 27].

Другая сторона экологической проблемы атмосферной химии заменителей CFC-11 и CFC-12 связана с тем, что радикалы, генерируемые в реакциях с гидроксидом, вызывают цепь дальнейших превращений, конечными продуктами которых являются весьма токсичные соединения [28—33]. Например, в нижней атмосфере при столкновениях радикала CF_2Cl с молекулой кислорода возникает пероксидный радикал, последующие превращения которого ведут к образованию весьма токсичного дифторфосгена:



По данным лабораторных исследований выход дифторфосгена при окислении CHF_2Cl и CF_3CHF_2 составляет 100% (в расчете на вступившее в реакцию соединение). В аналогичных реакциях из CHFCl_2 и CH_3CFCl_2 со 100%-ным выходом образуется не менее опасный для всех живых организмов хлорфторфосген [34]. В табл. 4 приведены продукты иницируемых гидроксильным радикалом реакций ряда фторуглеводородов [29].

Таблица 4

Продукты реакций некоторых хлорфтор- и фторуглеводородов в условиях тропосферы [29]

| Соединение (и шифр) | Продукты реакции | Выход продукта, % |
|---|-----------------------------------|-------------------|
| CHCl_2CF_3 (HCFC-123) | $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{O}$ | ≥ 90 |
| | $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ | ≤ 10 |
| CF_2ClCH_3 (HCFC-142b) | $\text{CF}_2\text{ClCH}=\text{O}$ | ≥ 88 |
| | $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ | ≤ 12 |
| CCl_2FCH_3 (HCFC-141b) | $\text{CFCl}_2\text{CH}=\text{O}$ | ≥ 90 |
| | $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ | ≤ 10 |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HCF-134a) | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{O}$ | 33 |
| | $\text{FCH}=\text{O}$ | 67 |
| CHF_2CH_3 (HCF-152a) | $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$ | 100 |

Таблица 5

**Константы скорости реакции с гидроксильным радикалом,
расчетное время жизни и состав продуктов окисления фторированных эфиров [32]**

| Соединение | $k_{HO} \cdot 10^{14}$, $\text{см}^3/(\text{молек} \cdot \text{с})$ | τ_{HO} , лет | Продукты и их выход, % |
|---------------------------------------|---|-------------------|--|
| $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ | 1,3±0,09 | 2,4 | $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}=\text{O}$ (~100%) |
| $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{OCH}_3$ | 2,1±0,13 | 1,5 | $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{OCH}=\text{O}$ (~100%) |
| $\text{CF}_3\text{CHClOCHF}_2$ | 2,3±0,19 | 1,4 | — |
| $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ | 2,6±0,16 | 1,2 | $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}=\text{O}$ (~100%) |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ | 1,1±0,03 | 2,9 | $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$ |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | 64±0,5 | 0,05 | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}=\text{O}$ (~90%) + $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$ (~10%) |

Некоторые из этих продуктов — сравнительно долгоживущие компоненты. Согласно оценке с учетом стоков за счет реакций с радикалом HO, фотолитического и термического распада и влажного осаждения [35], время жизни хлорфторфосгена, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ и $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, а также хлорангидрида хлордифторуксусной кислоты составляет примерно месяц. За счет большей растворимости в воде время жизни дифторфосгена CF_2O меньше — около двух недель. Вероятно, эта оценка дает заниженное значение, поскольку наблюдается устойчивый положительный тренд концентраций CF_2O в атмосфере. Уникально большим временем пребывания в тропосфере (около пяти лет) обладает фторангидрид муравьиной кислоты CHF_2O , образующийся с выходом 70—80% из $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ и со 100%-ным выходом — из CH_2FCl .

О темпах прироста содержания в атмосфере фторхлоруглеводородов (и, следовательно, токсичных продуктов их окисления) можно судить по данным мониторинга CHF_2Cl : в период 1980—1992 гг. концентрация его в тропосфере возрастала со средней скоростью 7,0±0,2% в год. Спектроскопические измерения на высокогорной станции Юнгфрауйох в Швейцарии показали, что концентрация образующегося из него дифторфосгена увеличивалась за период 1985—1995 гг. со средней скоростью 4,0±0,5% в год [36].

В качестве главных продуктов при окислении в тропосфере хлорфтор- и фторуглеводородов ряда этана, таких как CHFClCF_3 , CHCl_2CF_3 , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, выступают галогенангидриды трифторуксусной кислоты или хлорфторуксусных кислот. На основании относительно недавних исследований [30] специалисты пришли к заключению, что в течение ближайших десятилетий поступление этих токсикантов может достичь уровня, опасного для ряда экосистем.

Потенциальную опасность представляют также и другие классы заменителей фреонов, в частности, фторированные эфиры [37, 38]. В табл. 5 приведены некоторые характеристики таких соединений и состав токсичных продуктов, образующихся на первых стадиях их окисления [32].

Таким образом, из приведенного материала следует, что замена фреонов на хлорфторуглеводороды не устраняет полностью угрозу озоновому слою, усугубляет проблему парникового потепления и вызывает новое негативное явление — хроническое воздействие токсичных продуктов окисления на живые организмы, соприкасающиеся с атмосферным воздухом [39, 40]. Поэтому в интересах сохранения биосферы на повестку дня дол-

жен быть поставлен вопрос о безусловном контроле над выбросом этих опасных загрязняющих компонентов.

О роли естественных явлений в разрушении стратосферного озона

В число факторов, влияющих на общее содержание стратосферного озона, кроме выбросов галогенсодержащих компонентов из антропогенных источников, входят и естественные явления: сложные динамические процессы в верхних слоях атмосферы; вариации притока солнечной радиации в УФ диапазоне спектра и притока протонов и электронов солнечного ветра; гетерогенные процессы на поверхности аэрозольных частиц. Поэтому моделирование химических процессов, ответственных за формирование полей концентраций озона в стратосфере, является чрезвычайно трудной задачей. Даже самые «скромные» компьютерные модели, создаваемые для расчета стационарной концентрации O_3 и ее изменения под влиянием хозяйственной деятельности человека, включают более 150 реакций с участием около 50 различных компонентов. Сложность создания таких моделей усугубляется тем, что они должны адекватно описывать динамику атмосферы, определяющую перенос как самого озона, так и участвующих в его образовании и разрушении частиц.

Наглядное доказательство важности учета гетерогенных процессов было получено при наблюдении эволюции продуктов извержения вулкана Эль-Чичон (Мексика, 1982 г.). Максимальные концентрации сернокислотного аэрозоля (следствие выброса диоксида серы) регистрировали спустя год после извержения вулкана, а само аэрозольное облако просуществовало почти два года. По мере увеличения концентрации частиц аэрозоля происходило уменьшение содержания озона, причем в такой степени, которую нельзя было приписать снижению притока солнечной радиации в стратосферу [41].

Вообще надо заметить, что до настоящего времени не было получено надежных свидетельств о заметной убыли общего содержания озона в стратосфере. Результаты наблюдений на озонметрических станциях Северного полушария, а также со спутников показали спад ОСО в конце 1950-х годов, когда концентрации фреонов в атмосфере были ничтожны, возрастание примерно на 1,3% в год в 1960-х годах и стабильность или слабое уменьшение в 1970-х годах (пик массового производства фреонов). Было установлено, что естественные внутри- и межгодовые вариации общего содер-

жания озона могут составлять $\pm 15\%$ и более, что в принципе не позволяет на их фоне достоверно выявлять антропогенно обусловленную убыль содержания озона, если она составляет менее 5% [41].

Данные, накопленные к середине 1990-х годов спутниковыми приборами TOMS, SBUV, SAGE-I и SAGE-II, также не содержат однозначных свидетельств о заметной убыли общего содержания озона. Если для верхней части стратосферы прибор SBUV показал в период 1979—1991 гг. убыль озона с максимальным значением 1,5% в год (TOMS дал величину в три раза меньшую), то комбинированные по SAGE-I и SAGE-II тренды в этой же области оказались слегка положительными [42]. Исследование данных о тренде ОЗО за 70 лет (1926—1996 гг.) с использованием метода множественного регрессионного анализа, учитывающего 11-летние циклы солнечной активности и выбросы вулканического аэрозоля, дало среднюю величину убыли общего содержания озона с 1970 по 1996 год $1,9 \pm 0,6\%$ за десятилетие, т. е. менее 0,2% в год [43].

С другой стороны, результаты более чем тридцатилетних наблюдений за уровнем УФ радиации у земной поверхности не свидетельствуют о сколько-нибудь заметном его увеличении. Скорее наоборот, в средних широтах Северного полушария в последнюю четверть XX века он неуклонно уменьшался. По данным наблюдений в США суммарный приток УФ радиации к земной поверхности в 1974—1985 годах уменьшался на 0,5—1,1% в год [44]. Примерно такой же тренд был зарегистрирован на ряде станций в Европе: измерения в Германии свидетельствуют о снижении УФ радиации на поверхности Земли на 0,9% в полдень и на 0,5% в среднем за день [45]. Отрицательный тренд, равный $0,52 \pm 0,21\%$ в год, за 1976—1992 гг. был зарегистрирован также на востоке Польши [46].

В свете этого можно ретроспективно оценить принятые в 1980—1990-х годах меры по защите озоносферы и задаться вопросами: не были ли они избыточными, не повлекли ли за собой пустой траты материальных и природных ресурсов или еще более тяжелые последствия? Приведенное выше обсуждение атмосферной химии заменителей фреонов показывает, что достигнутое с большим трудом международное соглашение о прекращении производства фреонов грозит обернуться усилением химического пресса на биосферу. Между тем, глубокий научный анализ, стоимость которого несопоставимо меньше затрат на разработку и внедрение новых технологий производства более дорогих фтор- и хлорфторуглеводородов, непредвзятый учет данных о природных геологических источниках [47—49] и тропосферных гетерогенных стоках фреонов [50—53] позволили бы поставить вопрос не о тотальном запрете, а о разумном ограничении их производства.

Заканчивая статью, хотелось бы еще раз обратить внимание на то обстоятельство, что довольно дорогие научные исследования экологических проблем различного уровня обходятся несравненно дешевле мероприятий по ликвидации последствий в случае преждевременных, запоздалых или неадекватных решений по этим проблемам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заварзин Г.А., Пегов С.Ф. Вестн. РАН, 1996, т. 66, с. 106—111.
2. Хёсле В. Философия и экология. М.: Наука, 1993.

3. Molina M.J., Rowland F.S. Nature, 1974, v. 249, p. 810—812.
4. Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin D. Ibid., 1985, v. 315, p. 207—210.
5. Production, Sales and Atmospheric Release of Fluorocarbons Through 1993. AFEAS Program Office. Washington, DC. USA, 1995.
6. Khalil M.A.K. In: The Handbook of Environmental Chemistry. v. 4, Part E. Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere. Eds. P. Fabian, O.N. Singh. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1999, p. 45—79.
7. Исидоров В.В. Органическая химия атмосферы. Изд. 3. С-Пб: Химиздат, 2001.
8. Elkins J.M., Thompson Th.M., Hall B.D. e. a. Antarct. Journal US, 1988, v. 23, p. 176—177.
9. Zander R., Mahieu E., Demoulin Ph. e. a. J. Atmos. Chem., 1994, v. 18, p. 129—148.
10. Miller B.R., Huang J., Weiss R.F. J. Geophys. Res., 1998, v. 103D, p. 13237—13248.
11. Cronn D.R., Bamesberger W.L., Menzia F.A. e. a. Geophys. Res. Lett., 1986, v. 13, p. 1272—1275.
12. Singh O.N., Borchers R., Fabian P. e. a. Nature, 1988, v. 334, p. 593—595.
13. Butler J.H., Montzka S.A., Clarke A.D. e. a. J. Geophys. Res., 1998, v. 103D, p. 1503—1511.
14. Simmonds P.G., O'Doherty S., Huang J. e. a. Ibid., 1998, v. 103D, p. 16209—16037.
15. Schauffler S., Pollock W., Atlas F. Geophys. Res. Lett., 1995, v. 22, p. 819—822.
16. Александров Э.Л., Израэль Ю.А., Кароль И.Л., Хргиан А.Х. Озонный щит Земли и его изменения. С-Пб.: Гидрометеоздат, 1992.
17. Исидоров В.А. Экологическая химия. С-Пб: Химиздат, 2001.
18. Ларин И.К. Автореф. дисс. ... докт. ф.-мат. наук. Москва, ИОНХ, 1991.
19. Dibble R.R. In: Volcanic Hazards. Assessment and Monitoring. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag. 1989, p. 536—553.
20. Тазуев Г. На вулканах Суфриер, Эребус, Этна. М.: Мир. 1987.
21. Bowers W.D., Chuan R.L., Kyle Ph.R. Antarct. Journal US, 1991, v. 26, p. 256—258.
22. Zreda-Gostynska G., Kyle P.R., Finnegan D., Prestbo K.M. Geophys. Res. B, 1997, v. 102, p. 15039—15055.
23. Franklin J. In: Tropospheric Oxidation Mechanisms. Final Report of Joint EC/EUROTRAC/GDCh Workshop LACTOZ-HALIPP. Ed. K.H. Becker. Brussels-Luxembourg, 1995, p. 145—151.
24. Sidebottom H. Ibid., p. 153—162.
25. Гущин А.Г., Касимовская Е.Е., Ларин И.К. и др. Ж. орган. химии, 1994, т. 30, с. 1156—1162.
26. Radiative Forcing of Climate Change. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 1994, Part 1, Chapt. 5. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
27. Scientific Assessment of Ozone Depletion. World Meteorological Organization (WMO). Chapt. 13. Geneva, Switzerland, 1995.
28. Tuazon E., Atkinson R. Environ. Sci. Technol., 1994, v. 28, p. 2306.
29. Hoffmann A., Kohlmann J.-P., Malms W. e. a. См. ссылку 23, p. 163—168.
30. Frank H. См. ссылку 23, p. 143.
31. Hack W., Hold M., Hoyermann K. e. a. In: Proc. EUROTRAC-2 Symposium'98 Transport and Chemical Transformation in the Troposphere. Eds. P.M. Borrell, P. Borrell. Southampton: WIT Press. 1999, v. 1, p. 99—103.
32. Nolan S., O'Sullivan N., Wenger J. e. a. См. Ссылку 31, p. 120—123.

33. Kelly T., Sidebottom H., Manning M. e. a. In: Abstr. EUROTRAC-2 Symp. Transport and Chemical Transformation in the Troposphere. March 27—31, 2000. Garmisch-Partenkirchen, Germany. Abstr. CMD-13; Morozov V., Nielsen C. Idid., Abstr. CMD-16.
34. Tuazon E., Atkinson R. J. Atmos. Chem., 1993, v. 17, p. 179.
35. Zabel F. См. ссылку 23, p. 169—174.
36. Melen F., Mahien E., Zander R. e. a. J. Atmos. Chem., 1998, v. 29, p. 119—134.
37. Wallington T.J., Schneider W.F., Sehested J. e. a. J. Phys. Chem., 1997, v. 101, p. 8264.
38. Wallington T.J., Guschin A., Stein T.N.N. e. a. Ibid., 1998, v. 102, p. 1152.
39. Исидоров В.А. Экологич. химия, 1995, т. 4, с. 325—328.
40. Исидоров В.А. Вестн. С-Пб отд. РАЕН, 1997, т. 1, с. 237.
41. Кондратьев К.Я. Антропогенное воздействие на слой озона. Обзор новых результатов. М: ВИНТИ, 1983.
42. Rusch D.W., Clancy R.T., Bhartia P.K. J. Geophys. Res. 1994, v. 99D, p. 20501—20511.
43. Staehelin J., Kegel R., Harris N.R.P. Ibid., 1998, v. 103, p. 8389—8399.
44. Scotto J., Cotton G., Utbach F. e. a. Science, 1988, v. 239, p. 762—764.
45. Penkett S.A. Nature, 1989, v. 341, p. 283—284.
46. Borowski J.L. In: Rep. WMO Meeting of Experts on UV-B Measur., Data Qual. & Stand. Of UV Indices. Les Diablerets, Switzerland, 25-28 Juli 1994. WMO, Global Atmos. Watch, p. 54—55.
47. Stoiber R.E., Leggett D.C., Jenkins Th.E. e. a. Geol. Soc. Amer. Bull., 1971, v. 82, p. 2299—2302.
48. Исидоров В.А., Иоффе Б.В. Докл. АН СССР, 1986, т. 287, с. 86—90.
49. Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Ioffe B.V. J. Atmos. Chem., 1990, v. 10, p. 329—340.
50. Khalil M.A.K., Rasmussen R.A. Geophys. Res. Lett., 1989, v. 16, p. 679—682.
51. Исидоров В.А., Клокова Е.М., Згонник П.В. Вестн. ЛГУ, 1990, сер. 4, вып. 3, с. 67—71.
52. Kutzuna Sh., Takeuchi K., Ibusuki T. J. Atmos. Chem., 1992, v. 14, p. 1—10.
53. Isidorov V., Klokova E., Povarov. V. e. a. Catalysis Today, 1997, v. 39, p. 214—222.