

КЫРГЫЗСКАЯ РЕСПУБЛИКА
ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО ПО ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ЛЕСНОМУ
ХОЗЯЙСТВУ
ОЗОНОВЫЙ ЦЕНТР
ПРОГРАММА ООН ПО ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ



ВОПРОСЫ И ОТВЕТЫ ОБ
ОЗОНОВОМ СЛОЕ

Бишкек, 2008

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И
ЛЕСНОМУ ХОЗЯЙСТВУ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Озоновый центр
ПРОГРАММА ООН ПО ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Ильясов Ш.А.

Вопросы и ответы об озоновом слое

Бишкек, 2008

УДК

ББК

П –

Ильясов Ш.А. «Вопросы и ответы об озоновом слое». 2008. 112 с.

ISBN

Настоящее издание в доступной форме приводит сведения о различных аспектах проблемы сохранения озонового слоя. Рассматриваются основные понятия об озоне, озоновом слое и его роли в защите здоровья человека и окружающей среды. Подробно анализируются основные механизмы образования и разрушения озона в атмосфере. Показано распределение озона в различных слоях атмосферы, а также в различных регионах над земной поверхностью. Рассматриваются механизмы регулирования воздействия на озоновый слой и их эффективность. Приведены прогнозные оценки состояния озонового слоя в зависимости от различных условий, в том числе и человеческой деятельности. Издание будет полезно широкому кругу специалистов и заинтересованных в проблеме сохранения озонового слоя.

П –

ISBN

ББК

© Озоновый центр, 2008

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ

I. ОЗОН В АТМОСФЕРЕ

- Вопрос 1 Что такое озон и где он находится в атмосфере?*
Вопрос 2 Как озон образуется в атмосфере?
Вопрос 3 Почему мы должны беречь атмосферный озон?
Вопрос 4 Как распределен озоновый слой?
Вопрос 5 Как измеряется озон в атмосфере?
- II. ПРОЦЕСС РАЗРУШЕНИЯ ОЗОНА**
- Вопрос 6 Как деятельность человека воздействует на разрушение озонового слоя?*
Вопрос 7 Выбросы каких веществ приводят к разрушению озона?
Вопрос 8 Какие активные галогенные вещества разрушают стратосферный озон?
Вопрос 9 Какие реакции с хлором и бромом разрушают стратосферный озон?
Вопрос 10 Почему озоновая дыра возникла именно над Антарктикой, если озоноразрушающие вещества распространены по всей стратосфере?

III. РАЗРУШЕНИЕ СТРАТОСФЕРНОГО ОЗОНА

- Вопрос 11 Насколько велико разрушение Антарктического озонового слоя?*
Вопрос 12 Происходит ли разрушение Арктического озонового слоя?
Вопрос 13. Насколько велико сокращение глобального озонового слоя?
Вопрос 14. Воздействуют ли на озоновый слой изменения, происходящие на солнце и извержения вулканов?

IV. РЕГУЛИРОВАНИЕ ОБРАЩЕНИЯ С ОЗОНОРАЗРУШАЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

- Вопрос 15 Регулируется ли производство озоноразрушающих веществ?*
Вопрос 16 Позволило ли осуществление Монреальского протокола сократить количество озоноразрушающих веществ в атмосфере?

V. ПОСЛЕДСТВИЯ РАЗРУШЕНИЯ ОЗОНОВОГО СЛОЯ

Вопрос 17 Увеличилось ли приземное ультрафиолетовое излучение из-за разрушения озонового слоя?

Вопрос 18 Влияет ли разрушение озонового слоя на изменение климата?

VI. БУДУЩЕЕ СТРАТОСФЕРНОГО ОЗОНА

Вопрос 19 Как будет обнаружено восстановление озонового слоя?

Вопрос 20 Когда восстановится озоновый слой?

ПРЕДИСЛОВИЕ

Озон – составляет очень маленькую часть нашей атмосферы, но, несмотря на это, его присутствие очень важно для здоровья человека.

Основная часть озона сосредоточена в верхней части атмосферы. Эта часть, называемая стратосферой, находится на высоте более чем в 10 километров над поверхностью земли. Около 90% атмосферного озона содержится в «озоновом слое» (19 – 24 км), который защищает нас от вредного ультрафиолетового излучения.

Однако только в середине 1970-х годов было обнаружено, что некоторые химические вещества, произведенные человеком, могут разрушать озон и истощать озоновый слой. В результате этого, увеличение уровня ультрафиолетового излучения у поверхности земли может увеличить количество заболеваний раком кожи, катарктой глаз и вызвать ослабление иммунной системы.

Опираясь на это открытие, исследователи попытались разобраться в том, что является угрозой озоновому слою. Мониторинговые станции показали, что содержание в атмосфере озоноразрушающих химических веществ в последние годы постоянно увеличивалось. Эта тенденция связана с растущим производством и использованием химических веществ, например, таких как хлорфтоглероды, применяемые для охлаждения и кондиционирования воздуха, производства пенистых материалов и промышленной очистки. Лабораторные исследования и измерения в атмосфере выявили основные химические реакции, влияющие на разрушение озонового слоя. Обработка этой информации на компьютерах, позволила получить прогноз – насколько велико истощение озонового слоя и насколько оно может увеличиться в будущем.

Наблюдения над озоновым слоем показали, что разрушение действительно происходило. Самое сильное и неожиданное разрушение озона было обнаружено над Антарктикой. Обычно это явление называют «озоновой дырой», так как разрушение озона там очень велико и четко локализовано. Истощение озонового слоя так же наблюдается и над другими областями земного шара, такими как Арктика и северные средние широты.

Работы многих ученых по всему миру послужили основой для углубления научного понимания процессов разрушения озонового слоя. Благодаря этому, мы знаем, что существует проблема разрушения озонового слоя и почему это происходит. И самое главное, стало ясно, что, если озоноразрушающие вещества будут продолжать накапливаться в атмосфере, то результатом будет еще большее разрушение озонового слоя.

В ответ на предполагаемое увеличение угрозы разрушения озонового слоя, в марте 1985 г. в Вене была провозглашена концепция сохранения озонового слоя. Обязательства одобравших эту концепцию государств сформулированы в международном соглашении, которое получило название Венской конвенции по защите озонового слоя. В 2000 г. к ней присоединилась и наша страна.

Согласно Венской конвенции национальная политика подписавших ее стран должна быть направлена на снижение отрицательных воздействий на озоновый слой планеты. Однако Конвенция не предусматривала конкретных сроков для мероприятий по защите озонового слоя и каких-либо санкций относительно государств, в которых такие мероприятия проводятся неэффективно.

Следующий шаг к защите озонового слоя Земли был сделан в сентябре 1987 г. в Монреале, где 36 стран подписали Протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. Наша страна присоединилась к Монреальскому протоколу в 2000 г. Это международное соглашение предусматривало замораживание производства пяти наиболее используемых озоноразрушающих веществ на уровне 1986 г. К 1993 г. их производство должно было сократиться на 20%, а к 1998 г. – на 30%.

В настоящее время Венскую конвенцию и Монреальский протоколratificirovala уже 191 страна, Лондонскую поправку – 186, Копенгагенскую поправку – 179 Монреальскую поправку – 159, а Пекинскую поправку – 135 стран (см. Приложение 1).

Согласно соглашению все страны-участники Монреальского протокола разделены на три категории. В две категории попадают страны, подписавшие протокол, но различающиеся по уровню производства озоноразрушающих веществ на душу населения:

- в первой группе – страны, производящие не более 0,3 кг озоноразрушающих веществ на одного человека, то есть развивающиеся страны;
- во второй группе – уровень производства озоноразрушающих веществ в которых превышает 0,3 кг на одного человека, то есть развитые страны;
- третью группу составляют страны, не подписавшие Монреальский протокол.

Такое деление имеет принципиальное значение, поскольку протокол запрещает какие-либо торговые операции с озоноразрушающими веществами между подписавшими и не подписавшими его странами.

Развивающиеся страны могут сокращать производство и потребление озоноразрушающих веществ медленнее, чем промышленно развитые страны. Так, развитые страны должны были прекратить производство основных озоноразрушающих веществ до 01.01.96, а развивающиеся страны – на десять лет позже. Развитые страны обязаны делать взносы в специальный Многосторонний фонд, который финансирует проекты в развивающихся странах по снижению негативного воздействия на озоновый слой.

Потребление озоноразрушающих веществ в Кыргызская Республика в 2000 г., являющимся базовым годом, было 79.45 метрических тонн или с учетом озоноразрушающей способности 67.49 т, из которых на долю веществ, перечисленных в Приложении А к Монреальному протоколу с учетом озоноразрушающей способности приходится 53.53 тонны (79.3%), перечисленных в Приложении С – 0.16 тонны с учетом озоноразрушающей способности (0.23%), перечисленных в Приложении Е – 13.8 тонн с учетом озоноразрушающей способности (20.45%).

Потребление в Кыргызской Республике на душу населения всех озоноразрушающих веществ в 2000 г., с учетом озоноразрушающей способности составило 0.0191 кг, а только по Приложениям А и В – 0.0161 кг.

Отсюда, очевидно, что по уровню потребления Кыргызская Республика относится к развивающимся странам, что облегчает доступ к международным источникам финансирования национальной деятельности по прекращению потребления озоноразрушающих веществ.

В результате практически всеобщего одобрения Монреальского протокола и поправок к нему и, что существенно, одновременного роста производства озонобезопасных заменителей общее мировое накопление озоноразрушающих веществ начало уменьшаться. Это уменьшило риск дальнейшего разрушения озонового слоя. Теперь, при продолжении действия международных соглашений во второй половине 21 века, ожидается восстановление озонового слоя. 16 сентября, когда был принят Монреальский протокол, празднуется как Всемирный день защиты озонового слоя.

В этой сфере работали и продолжают работать многие ученые, технологии, экономисты, правоведы и политики.

Для помощи в понимании перечисленных проблем, в настоящей издании представлены вопросы и ответы о проблеме истощения озонового слоя. В ней рассматриваются вопросы, касающиеся природы атмосферного озона, химических веществ, разрушающих озон, как происходит всеобщее и полярное разрушение озона и что может произойти с озоновым слоем в будущем. Сначала дан краткий ответ (выделенный курсивом) на каждый поставленный вопрос, далее дается развернутый ответ. Ответы основаны на информации за 2008 г., а также более ранней.

I. ОЗОН В АТМОСФЕРЕ

Вопрос 1. Что такое озон и где он находится в атмосфере?

Озон – газ, который естественно присутствует в атмосфере. Каждая молекула озона состоит из трех атомов кислорода и имеет химическую формулу O_3 . Озон находится, в основном, в двух слоях атмосферы. Около 10% атмосферного озона содержится в тропосфере, слое, находящемся на близком расстоянии от земли (примерно до 10 - 16 километров от поверхности земли). Остальная его часть (около 90%) находится в стратосфере, главным образом, между верхней частью тропосферы и до 50 километров. Озон в стратосфере называют «озоновым слоем».

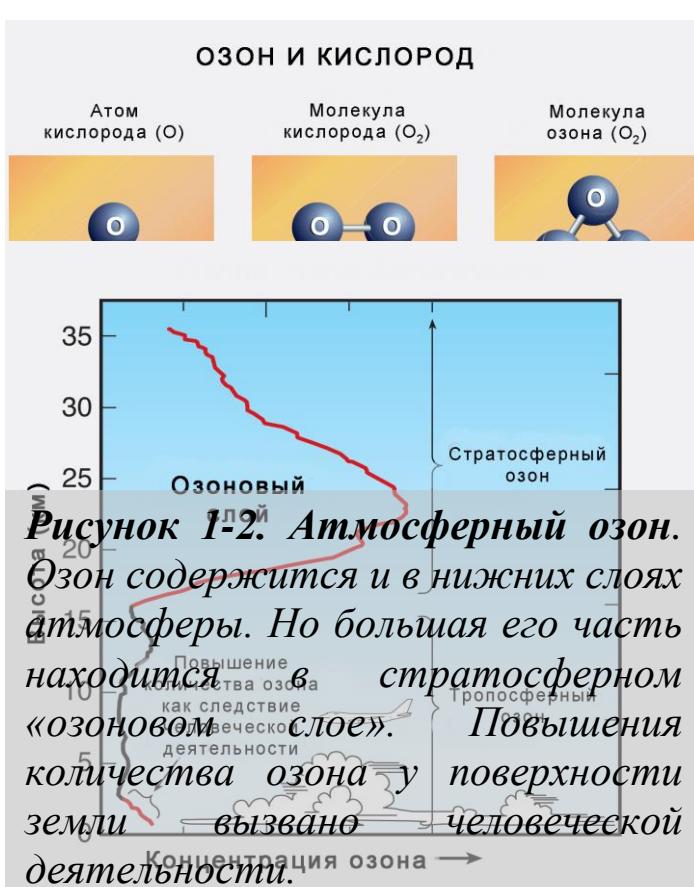
Озон – газ, который естественно присутствует в атмосфере. Так как молекула озона состоит из трех атомов кислорода (см. рис. 1-1), она имеет химическую формулу O_3 . Озон был обнаружен во время лабораторных экспериментов в середине 1800 годов. Присутствие озона в атмосфере было обнаружено позже, при помощи химических и оптических измерений. Слово «озон» происходит от греческого слова «οζειν», обозначающего «пахнуть». Озон имеет специфический запах, благодаря которому его можно почувствовать даже в небольшом количестве. Озон активно вступает в реакцию со многими химическими соединениями и в концентрированных количествах взрывоопасен. В основном, для получения озона используются электрические разряды в промышленных процессах, включающих очистку воздуха и воды, отбеливание текстильных и продовольственных продуктов.

Распределение озона. Большая часть озона (около 90%) содержится в стратосфере, начинающейся на расстоянии 10-16 километров от поверхности земли и простирающейся вверх до 50 километров. В тропиках стратосфера начинается на более высоком расстоянии (16 км) от поверхности земли, чем в полярных областях (10 км). Область с самым большим количеством озона, содержащегося в стратосфере, обычно называют «озоновым слоем». Остальная часть озона, около 10%, находится в тропосфере, самом нижнем слое атмосферы, находящемся между поверхностью земли и стратосферой.

Распространенность озона. В тропосфере содержится сравнительно небольшое количество молекул озона. В стратосфере, недалеко от верхней части озонового слоя, содержится более 12000 молекул озона на каждый миллиард молекул воздуха.

Большинство молекул воздуха являются либо молекулами кислорода (O_2), либо – азота (N_2). В тропосфере, около поверхности земли, содержание озона еще меньше – в пределах от 20 до 100. Появление озона в тропосфере объясняется в основном человеческой деятельностью.

Как иллюстрацию относительно низкого содержания озона в атмосфере, приведем следующий пример. Если на поверхность земли опустить все молекулы озона из тропосферы и



стратосферы и равномерно распределить их в виде слоя газа по всей поверхности земного шара, то толщина получившегося слоя чистого озона была бы менее половины сантиметра.

Вопрос 2. Как озон образуется в атмосфере?

Формирование озона в атмосфере – многоэтапный химический процесс, требующий солнечного излучения. Под воздействием ультрафиолетового солнечного излучения, в стратосфере начинается процесс разложения молекулы кислорода. В тропосфере озон формируется под воздействием ряда химических реакций с участием углеводорода и азотсодержащих веществ.

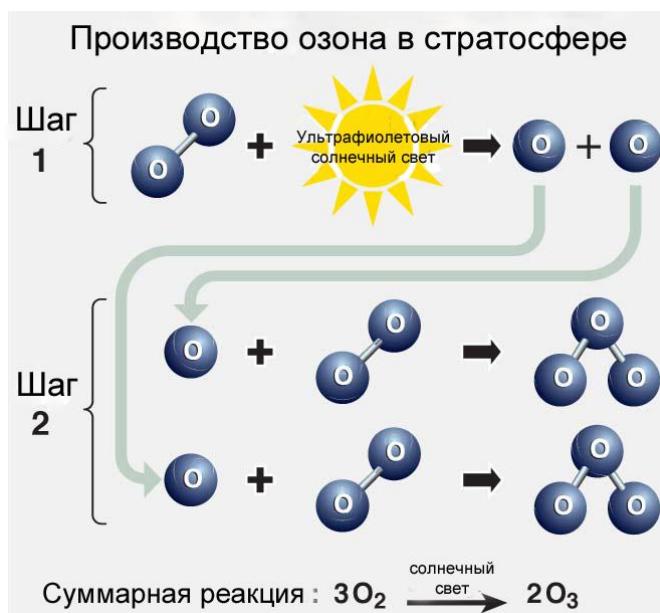


Рисунок 2-1. Образование стратосферного озона. Озон естественно образуется в стратосфере в два этапа. На первом, ультрафиолетовое излучение разрушает молекулу кислорода с образованием 2 отдельных атомов кислорода. На втором этапе, эти атомы сталкиваются и соединяются с другими молекулами кислорода для образования 2 молекул озона. В итоге три молекулы кислорода образуют две молекулы озона.

содержащие хлор и бром, (см. рис. 8-1).

Некоторое количество стратосферного озона переносится в тропосферу и увеличивает содержание озона у поверхности земли, особенно в труднодоступных и незагрязненных уголках земного шара.

Стратосферный озон.

Стратосферный озон формируется под воздействием солнечного ультрафиолетового излучения из молекул кислорода, которые составляют 21% атмосферы. Сначала под воздействием солнечных лучей молекула кислорода (O_2) распадается на два атома кислорода (см. рис. 2-1). Затем каждый атом объединяется с молекулой кислорода, образуя молекулу озона (O_3). Под воздействием солнечного излучения молекула озона также может распадаться на атом и молекулу кислорода. Эти две реакции происходят непрерывно. В результате, больше всего озона образуется в стратосфере тропического пояса, так как уровень солнечного излучения там выше, чем в тропосфере и на других широтах.

Образование стратосферного озона и его разрушение во время этих реакций уравновешивают друг друга. Кроме приведенных выше реакций образования и разрушения озона, в стратосфере озон вступает в реакцию с множеством природных и созданных человеком химических веществ.

Во время каждой реакции молекула озона разрушается и образуется другое химическое соединение. В основном разрушают озон химически активные вещества,

Тропосферный озон. У поверхности земли озон образуется за счет химических реакций с участием природных веществ и веществ из промышленных источников. При образовании озона в химических реакциях участвуют, прежде всего, углеводород и оксиды азота с участием солнечного излучения. Сжигание топлива – основной источник загрязнения при образовании тропосферного озона. Наземное образование озона не влияет значительно на количество стратосферного озона. Концентрация приземного озона настолько низка, что перемещение озона с поверхности земли к стратосфере незначительно. Как и в стратосфере, в тропосфере озон разрушается в результате естественных химических реакций и реакций, вызванных химическими веществами, произведенными человеком. Кроме того, разрушение тропосферного озона происходит за счет реакций с почвами и растениями.

Баланс химических процессов. Содержание озона в стратосфере и тропосфере определяется равновесием между химическими процессами, которые образуют или разрушают озон. Баланс определяется количеством веществ, вступающих в реакцию и тем, как скорость или эффективность различных реакций изменяется в зависимости от интенсивности солнечного излучения, времени нахождения в атмосфере, температуры и других факторов. С изменением в определенном месте атмосферных условий, способствующих озонаобразующим реакциям, содержание озона увеличивается. Если же изменяющиеся условия вызывают реакции, разрушающие озон, его содержание уменьшается. Равновесие между реакциями образования и разрушения, в соединении с атмосферным движением воздуха, определяет общее распределение озона по сезонам.

За последние десятилетия содержание общего озона уменьшилось примерно на 4%, так как количество вступающих в реакцию веществ, содержащих хлор и бром, в стратосфере увеличилось (**см. вопрос 13**).

Вопрос 3. Почему мы должны беречь атмосферный озон?

В стратосфере озон поглощает значительное количество биологически вредной части ультрафиолетового солнечного излучения. Из-за своей положительной роли, стратосферный озон считается «полезным озоном». И наоборот, наземный озон, образовавшийся из промышленных и природных выбросов, считается «вредным озоном», так как может быть вредным для человека и окружающей среды. В нижнем слое атмосферы некоторое количество озона также может играть положительную роль, так как помогает выводить загрязняющие вещества из атмосферы.

Природный озон. При отсутствии человеческой деятельности на поверхности земли, озон все равно бы присутствовал везде как в тропосфере, так и в стратосфере, так как озон естественный компонент чистой атмосферы. Все молекулы озона имеют одинаковый химический состав – каждая состоит из трех атомов кислорода. Однако, влияние стратосферного озона (полезного озона) на человека и другие формы жизни, а также окружающую среду, отличается от влияния тропосферного озона (вредного озона) у поверхности земли. Природный озон в тропосфере в некоторой степени может рассматриваться и как полезный озон, так как он разрушает многие загрязняющие вещества, такие как оксид углерода, оксиды азота, являющиеся также парниковыми газами.

Полезный озон. Стратосферный озон считается «полезным» для человека и других форм жизни, так как он поглощает ультрафиолетовое излучение В (УФИ-В с длиной волны 280- 315 нанометров) от солнца (см. рис. 3-1). Если бы этого не происходило, УФИ-В достигало бы поверхности земли в количествах, вредных для различных форм жизни. Если уровень УФИ-В на людей увеличивается, возрастает риск заболевания раком кожи, катаркты и ослаблением иммунной системы (см. вопрос 17). Воздействие УФИ-В на организм до возраста половой зрелости и общее воздействие – важные факторы риска. Чрезмерное влияние УФИ-В может также нанести вред растительности, одноклеточным организмам и водным экосистемам. Другое ультрафиолетовое излучение, А-излучение (УФИ-А), которое не поглощается озоном, приводит к преждевременному старению кожи.

Поглощение УФИ-В озоном является причиной повышения температуры в стратосфере. Благодаря этому, стратосфера является стабильным слоем атмосферы с температурой, возрастающей по мере увеличения содержания озона, т.е. озон выполняет ключевую роль в регулировании температуры земной атмосферы.

Задача полезного озона. В середине 70-х годов обнаружили, что некоторые вещества, созданные человеком, являются причиной истощения стратосферного озона (см. вопрос 6). Истощение озона увеличивает количество вредного ультрафиолетового излучения, попадающего на поверхность земли. Для защиты озонового слоя в рамках

Монреальского протокола предпринят ряд мер, таких как регулирование потребления, торговли и производства озоноразрушающих веществ (см. вопросы 15 и 16).

Вредный озон. Озон формируется около поверхности земли под воздействием естественных химических реакций и реакций, происходящих под влиянием загрязняющих веществ, созданных человеком. Озон, образованный загрязнителями, -

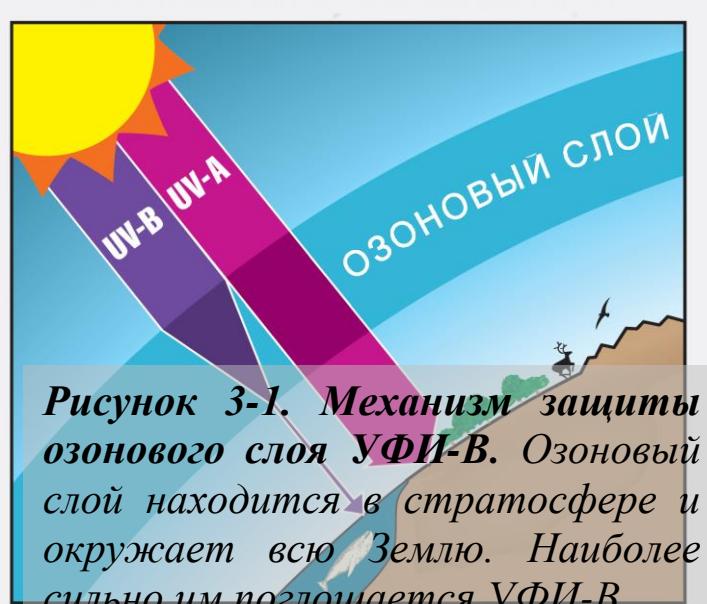


Рисунок 3-1. Механизм защиты озонового слоя УФИ-В. Озоновый слой находится в стратосфере и окружает всю Землю. Наиболее сильно им поглощается УФИ-В.

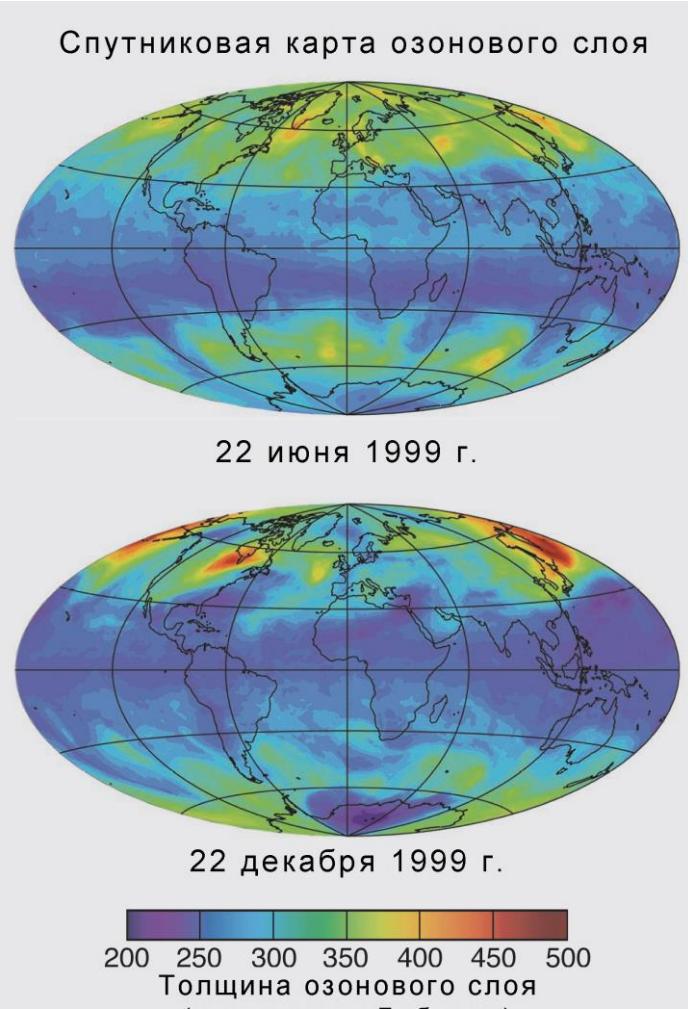
«вредный», так как большое количество озона входит в прямой контакт с людьми, растениями и животными. Так как озон является сильным окислителем, то его увеличенные концентрации вредны для живых систем из-за того, что озон активно вступает в реакции, разрушая или изменяя другие молекулы. Чрезмерное воздействие озона снижает урожай сельскохозяйственных культур и рост леса. У людей воздействие озона уменьшает объем легких; вызывает боли в груди, раздражение горла и кашель; ухудшает состояние здоровья (сердце и легкие). Кроме того, увеличение тропосферного озона ведет к нагреванию земной поверхности (**см. вопрос 18**). Негативные результаты от увеличения тропосферного озона резко противоположны эффектам стратосферного озона, как поглотителя вредного УФИ-В и они перевешивают позитивное воздействие, отмеченное выше.

Вопрос 4. Как распределен озоновый слой?

Общее количество озона над поверхностью земли изменяется в зависимости от региона, времени дня и сезона. Изменения также вызваны стратосферными ветрами и химическими процессами формирования и разрушения озона. Общее количество озона, как правило, ниже всего на экваторе и выше около полюсов, из-за действия сезонных ветров в стратосфере.

Общий озон. Общий озон в любом месте земного шара определяют, измеряя суммарное количество озона во всех слоях атмосферы. Общий озон включает в себя тот озон, который присутствует в стратосферном озоновом слое и находящийся в тропосфере (см. рис. 1-2). В целом, вклад тропосферы в общий озон – около 10%. Содержание общего озона измеряется в единицах Добсона, обозначающихся «DU». Обычно величины содержания общего озона изменяются от 200 до 500 DU (см. рис. 4-1). Количество общего озона в 500 DU эквивалентно слою чистого озона в виде газа на поверхности земли толщиной менее 0,5 сантиметров.

Распределение по земному шару. Количество общего озона сильно изменяется в зависимости от широты, самые большие величины встречаются в средних и высоких широтах (см. рис. 4-1). Это результат ветров, которые перемещают воздух в стратосфере, сдвигая богатый озоном тропический воздух к полюсам осенью и зимой. Регионы с низким содержанием общего озона встречаются в полярных широтах зимой и весной, это результат химического разрушения озона веществами, содержащими хлор и бром (см. вопросы 11 и 12). Самое низкое содержание общего озона (кроме Антарктической весны) наблюдается в тропиках в течение всех сезонов, отчасти из-за того, что толщина озонового слоя там – наименьшая.



«озоновой дыры» от сезона Антарктической зимы/весны 22 декабря 1999 года (см. вопрос 11).

Естественные изменения. Изменение содержания общего озона, связанного с широтой и долготой происходит по двум причинам. Во-первых, естественные движения воздуха смешивают воздух в слоях стратосферы, имеющих высокое и низкое содержание озона. Воздушные потоки также увеличивают вертикальную толщину озонового слоя около полюсов, увеличивая тем самым количество общего озона в этих регионах. Тропосферные климатические системы могут временно уменьшить толщину стратосферного озонового слоя в регионе, в то же время, понижая содержание общего озона. Во-вторых, колебания являются результатом изменений соотношения процессов химического образования и разрушения при перемещении воздуха по земному шару. Уменьшение воздействия УФИ, например, снижает образование озона. Ученые отлично понимают, как химические и физические изменения создают условия для

возникновения различных особенностей в содержании общего озона, показанных на **рис. 4-1**. Ситуация с содержанием озона отслеживается регулярно (каждый день) над всеми регионами. Результат такого контроля для северного полушария приведен на **рис. 4-2**. За изменениями озона внимательно наблюдает группа исследователей, используя спутниковые, воздушные и наземные инструменты. Анализ этих наблюдений помогает дать оценку тому, как истощение озонового слоя связано с деятельностью человека.

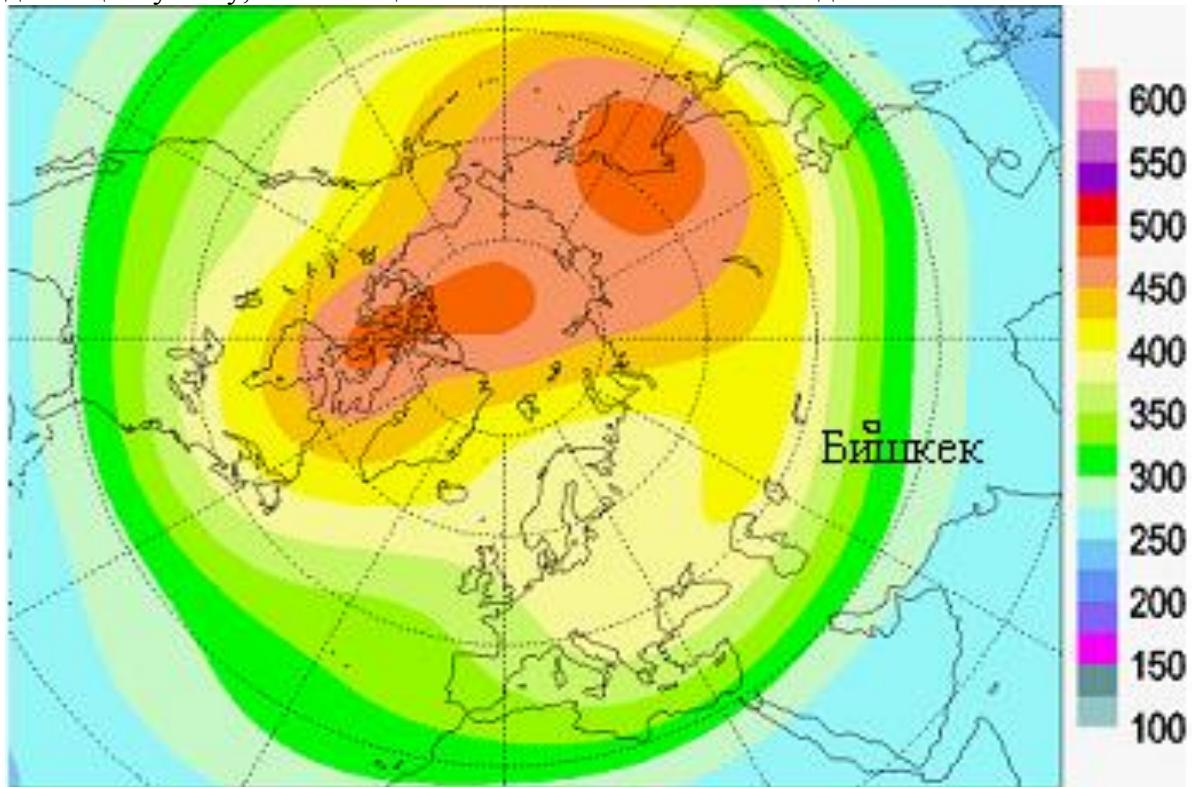


Рисунок 4-2. Результаты ежедневного мониторинга состояния озонового слоя над северным полушарием на 10 марта 2008 г. Справа от рисунка приведена палитра расшифровки цветовой гаммы для толщины озонового слоя, измеренная в единицах Добсона.

Вопрос 5. Как измеряется озон в атмосфере?

Количество озона в атмосфере измеряется приборами на земле и в воздухе на аэростатах, самолетах и спутниках. Некоторые измерения проводятся путем отбора проб воздуха в прибор, содержащий систему обнаружения озона. Другие измерения основываются на уникальной способности озона поглощать свет в атмосфере. В этом случае, интенсивность солнечных или лазерных лучей измеряются после их прохождения через часть атмосферы, содержащей озон.

Содержание озона в атмосфере измеряется различными способами (см. рис. 5-1). Методы используют уникальные оптические и химические свойства озона. Существует два основных вида измерений: *прямой* и *дистанционный*. Измерения озона этими способами являлись важными для мониторинга изменений озонового слоя и для развития понимания процессов управления содержанием озона.

Прямые измерения. При прямых измерениях количества атмосферного озона пробы воздуха всасываются прямо в прибор. Внутри прибора озон можно измерить, учитывая его способность поглощать ультрафиолетовое излучение (УФИ) или при помощи электрического потока, вызванного химической реакцией озона. Последний подход применяется в устройстве «озоновых зондов», легких озонаизмеряющих модулей, подходящих для запуска на небольших зондах. Зонды поднимаются достаточно далеко в атмосферу для измерения озона в стратосферном озоновом слое. Озоновые зонды запускают каждую неделю во многих регионах земного шара. Прямые озонаизмеряющие приборы, использующие оптические или химические системы обнаружения, регулярно используются на бортах исследовательских самолетов для измерения распределения озона в тропосфере и нижнем слое стратосферы. Высотный самолет может достигать озонового слоя в большинстве участков земного шара и проникать дальше в слой в высоких широтах в полярных регионах. Измерения озона осуществляются и некоторыми коммерческими самолетами.

Дистанционные измерения. Дистанционные измерения относительного содержания озона основаны на обнаружении озона на больших расстояниях от приборов. Большинство дистанционных измерений озона зависит от его уникальной способности поглощать ультрафиолетовое излучение. В качестве источников УФИ может быть использовано излучение солнца или лазеров. Например, спутники почти ежедневно измеряют поглощение ультрафиолетового солнечного излучения атмосферой или поглощение солнечных лучей, рассеянных с поверхности Земли, для измерения озона на всем земном шаре. Сеть наземных датчиков измеряет озон, используя количество УФИ, достигшего поверхности Земли. Другие аппараты используют поглощение озоном инфракрасной или видимой радиации или составляющих микроволнового или инфракрасного излучения. Данные о количестве общего озона и его высотном распределении можно получить при помощи методов дистанционного измерения. Лазеры обычно используются на Земле или на борту самолета для обнаружения озона на всем многокилометровом расстоянии прохождения луча лазера.

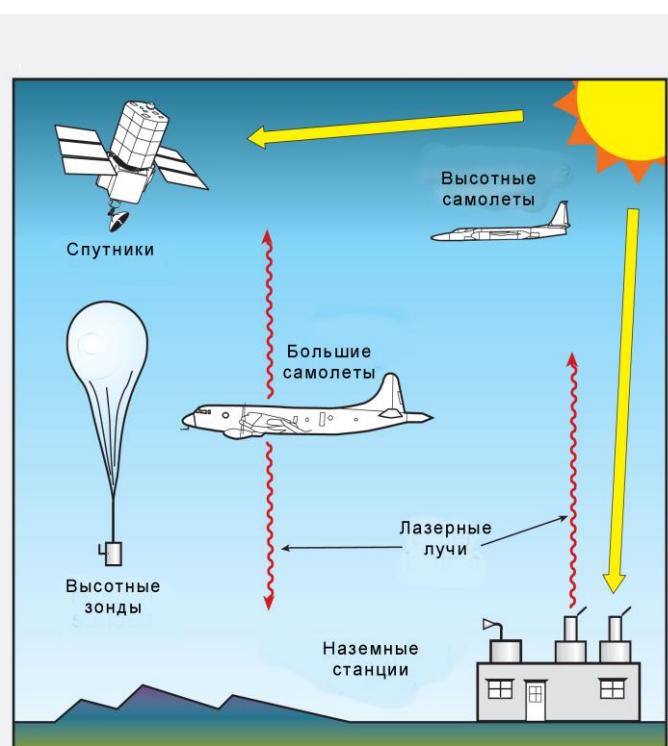


Рисунок 5-1. Измерения озонового слоя. Содержание озона измеряется во всей атмосфере с земли, приборами, установленными на бортах самолетов, высотных зондах и спутниках. Некоторые методы измеряют количество озона непосредственно в отобранных пробах воздуха, другие измеряют озон косвенно. Инструменты используют оптические методы с использованием излучения от солнца или лазеры в качестве световых источников или используют химические реакции, специфичные только для озона. Измерения проводятся еженедельно для мониторинга толщины озонового слоя.

Глобальная сеть Добсона наблюдений за озоном

Первый инструмент для регулярного мониторинга общего озона был предложен Гордоном М. Добсоном в 1920 годах. Инструмент сейчас называемый спектрофотометром, измерял интенсивность солнечного ультрафиолетового излучения на двух длинах волн: первая с сильным поглощением озоном и второй со слабым поглощением. Различие между интенсивностью солнечного излучения используется для проведения измерений общего озона над местом расположения прибора.

Глобальная наземная сеть станций наблюдения содержания общего озона была организована в 1957 году как часть мероприятий Международного геофизического года. Сегодня она включает около 100 станций, распределенных во всем мире (от Южного полюса, Антарктида – 90° северной долготы, до острова Эллесмер, Канада – 83° северной долготы), большинство из которых регулярно измеряют содержание общего озона с использованием прибора Добсона. В Кыргызской Республике определение содержания озона проводятся на станции Кыргызского Государственного Национального Университета (с. Долинка, Иссык-кульская область, на высоте 1600 м).

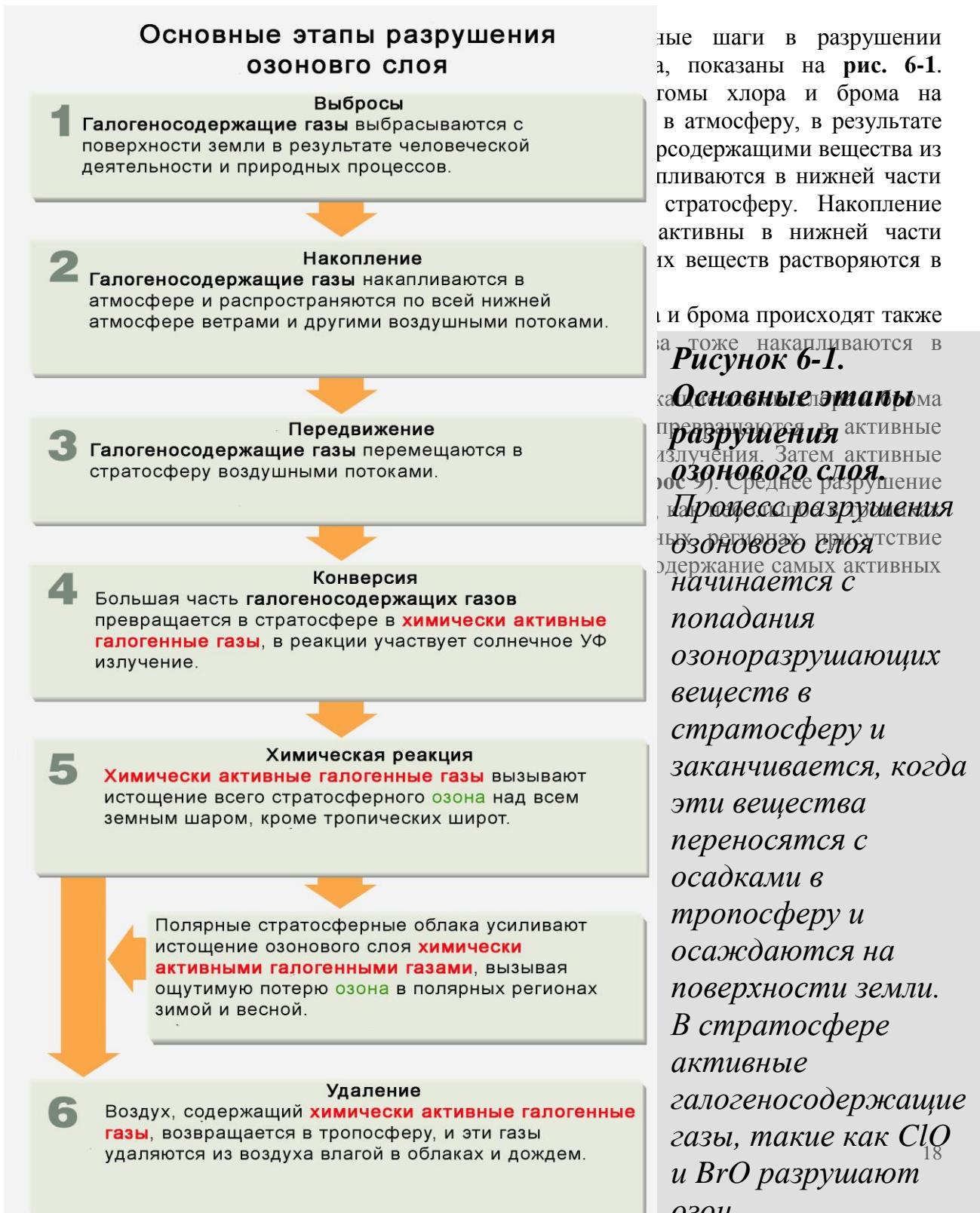
Точность этих измерений обеспечивается регулярной калибровкой и взаимными сравнениями. Данные сети используются в основном для улучшения понимания воздействия хлорфтоглеродов (ХФУ) и других озоноразрушающих веществ на глобальный озоновый слой, начиная от момента первого использования приборов для измерения озона и продолжая до сегодняшнего дня. Благодаря своей стабильности и точности, приборы Добсона используются сейчас обычно для калибровки других инструментов измерения содержания общего озона.

По традиции единицы измерения называются в честь ведущих ученых. Соответственно этому, единицу измерения количества общего озона называют "единицей Добсона" (**см. вопрос 4**).

II. ПРОЦЕСС РАЗРУШЕНИЯ ОЗОНА

Вопрос 6. Как деятельность человека воздействует на разрушение озонового слоя?

Основная причина разрушения стратосферного озона в результате человеческой деятельности это эмиссия на поверхности Земли озоноразрушающих веществ, содержащих атомы хлора и брома,. Большинство этих веществ накапливается в нижнем слое атмосферы, так как они химически инертны и устойчивы к физическим воздействиям, например, к осадкам. Со временем, эти вещества переносятся в стратосферу, где превращаются в более активные вещества, содержащие хлор и бром. Эти более активные вещества в дальнейшем участвуют в реакциях, разрушающих озон. Завершаются эти процессы тем, что воздушные потоки возвращают активные вещества в нижние слои атмосферы, где они удаляются из нее осадками.



Это приводит к ускоренному разрушению озона в полярных регионах в зимний и весенний периоды (**см. вопросы 11 и 12**).

Через несколько лет воздух из стратосферы может в результате перемешивания возвратиться в тропосферу, унося с собой активные озоноразрушающие вещества. Затем эти вещества удаляются из атмосферы дождем и другими осадками и осаждаются на поверхности Земли.

Этот процесс завершает разрушение озона атомами хлора и брома, которые первыми высвободились в атмосферу, как составные части молекул озоноразрушающих веществ.

Тропосферное превращение. Озоноразрушающие вещества с коротким периодом жизни (**см. вопрос 7**) испытывают значительные химические изменения в тропосфере, образуя активные вещества, содержащие атомы хлора и брома и другие смеси. Молекулы веществ, которые не подверглись изменениям, накапливаются в тропосфере и переносятся в стратосферу. Из-за удаления осадками, только небольшая часть активных озоноразрушающих веществ, образованных в тропосфере, также переносится в стратосферу. Важным примером веществ, удаляемых из тропосферы, являются гидрохлорфторуглероды (ГХФУ), которые используются, как вещества-заменители других озоноразрушающих веществ (**см. вопросы 15 и 16**), а также бромоформ и вещества, содержащие йод (**см. вопрос 7**).

Основные понятия процесса разрушения стратосферного озона

Процесс разрушении озона изучен с использованием лабораторных исследований, компьютерных моделей и стратосферных наблюдений. Лабораторные исследования помогли обнаружить и установить отдельные химические реакции, происходящие в стратосфере. Химические реакции между газами происходят по вполне определенным химическим правилам. Некоторые из этих реакций происходят на поверхности частиц, образованных в стратосфере. Исследования реакций показали, что в них вовлекается большое количество молекул, содержащих хлор, бром, фтор, йод и других веществ, такие как кислород, азот и водород, а также доказали, что в атмосфере происходят реакции с вовлечением хлора и брома, прямо или косвенно вызывая разрушение озона.

Компьютерные модели помогли исследовать общий эффект от большой группы известных реакций, возникающих при определенных химических и физических условиях в стратосфере. Эти модели включают в качестве параметров ветер, температуру воздуха, дневные и сезонные изменения солнечного излучения. При помощи такого анализа удалось определить, что хлор и бром могут вступать в реакцию в каталитических циклах, при которых один атом хлора или брома может разрушить много молекул озона. Результаты моделирования используются для сравнения с наблюдениями в прошлом, как тест правильности нашего понимания процессов, происходящих в атмосфере и определения важности новых реакций, полученных в лаборатории. Компьютерные модели также дают возможность прогнозировать будущие последствия от изменения атмосферных условий.

Стратосферные наблюдения проводятся для выяснения того, какие вещества присутствуют в стратосфере и в каких концентрациях. Наблюдения показали, что озоноразрушающие вещества присутствуют в атмосфере в тех количествах, в которых и предполагались. Присутствие большого количества озона и оксида хлора, например, было обнаружено при помощи различных приборов. Наземные и спутниковые приборы, а также приборы на борту самолета и метеорологических зондах обнаруживают озон и оксид хлора на расстоянии, используя оптические и микроволновые сигналы. Приборы на самолетах и зондах, поднимающихся на большую высоту, обнаруживают оба вещества прямо в стратосфере. Эти исследования показали, что оксид хлора присутствует в повышенных количествах в стратосфере Антарктики и Арктики в зимнее/весенний период, когда происходит сильное разрушение озона.

Вопрос 7. Выбросы каких веществ приводят к разрушению озона?

Определенные виды потребляемой продукции и некоторые промышленные процессы приводят к эмиссии озоноразрушающих веществ в атмосферу. Эти вещества содержат атомы хлора и брома, которые, как известно, вредны для озонового слоя. Например, хлорфторуглероды (ХФУ) и гидрохлорфторуглероды (ГХФУ), использующиеся почти во всех холодильных системах и системах кондиционирования воздуха, со временем попадают в стратосферу, где они разлагаются, высвобождая атомы хлора. Другими примерами озоноразрушающих веществ, образующихся в результате человеческой деятельности, являются галоны, использующиеся в огнетушителях и содержащие атомы брома. Производство и потребление всех основных озоноразрушающих веществ регулируется во всем мире, согласно Монреальскому протоколу.

Произведенные человеком вещества, содержащие хлор и бром. Некоторые виды человеческой деятельности приводят к эмиссии озоноразрушающих веществ, содержащих атомы хлора и брома. Эти выбросы в атмосферу приводят в итоге к разрушению озона в стратосфере.

Вещества, содержащие только углерод, хлор и фтор, называются хлорфторуглеродами, сокращенно – ХФУ. ХФУ, вместе с четыреххлористым углеродом (CCl_4) и метилхлороформом (CH_3CCl_3), исторически являются самыми важными хлорсодержащими веществами, выбрасываемыми в атмосферу в результате человеческой деятельности и разрушающими стратосферный озон (см. рис. 7-1).

Эти и другие хлорсодержащие вещества используются во многих применениях, включая системы охлаждения, кондиционирования воздуха, в производстве пенистых материалов, аэрозолях, а также при очистке металлов и электронных компонент. Это основные виды деятельности, ведущие к эмиссии галогеносодержащих веществ в атмосферу.

Другая категория озоноразрушающих веществ содержит бром. Самые важные из них – галоны и метил бромид (CH_3Br). Галоны и галогенезированные углеводороды это вещества, которые первоначально создавались для ликвидации пожаров. Галоны широко используются для пожаротушения больших компьютеров, военных объектов и двигателей коммерческих самолетов. При использовании, галоны сразу же выбрасываются в атмосферу. Галоны 1211, 1301 и 2402 – самые часто встречающиеся галоны, выбрасываемые в атмосферу в результате человеческой деятельности (см. рис. 7-1). Метил бромид, используется, в основном в сельском хозяйстве как фумигант и является основным источником выбросов брома в атмосферу.

Эмиссии хлор и бромсодержащих веществ, связанные с человеческой деятельностью, в значительной степени увеличились в середине XX столетия (см. вопрос 16). Результатом явилось глобальное разрушение озона и особенно в полярных регионах (см. вопросы 11 - 13).

В настоящее время Кыргызской Республике потребляются ХФУ-12, ГХФУ-22, ГХФУ-141, метил бромид и галлоны. Ранее (до 2001 г.) также потреблялись ХФУ-11, ХФУ-113 и ХФУ-13.

Другие антропогенные источники вещества, содержащие атомы хлора и брома. Другие вещества, содержащие атомы хлора и брома регулярно выбрасываются в результате человеческой деятельности. Популярные примеры - использование хлора для дезинфекции воды в бассейнах и при очистке сточных вод, сжигание ископаемого топлива и различные производственные процессы. Эти действия не вносят значительного вклада в стратосферное содержание хлора и брома, потому что или в глобальном смысле источники весьма малы или выбрасываемые вещества недолго находятся в атмосфере (они активно вступают в реакции с другими веществами и легко растворимы) и, поэтому, удаляются из атмосферы до их попадания в стратосферу.

Естественные источники хлора и брома. Существует несколько веществ в атмосфере, содержащих атомы брома и хлора, которые имеют распространенные природные источники. В первую очередь это метил хлорид (CH_3Cl) и метил бромид (CH_3Br), выделяющиеся океанами и земными экосистемами. Естественные источники этих двух веществ в настоящее время вносят в стратосферу примерно 16.2% хлора и около 30% брома (см. рис. 7-1). Вещества с очень коротким периодом жизни, содержащие бром, например, бромоформ (CHBr_3), также высвобождается в атмосферу океанами. Однако, следует отметить, что выбросы природных источников хлора и брома с серединой XX столетия не вызвали заметного разрушения озона. Только небольшая часть этой эмиссии достигает стратосферы, потому что эти вещества быстро удаляются из атмосферы уже в нижних слоях тропосферы.

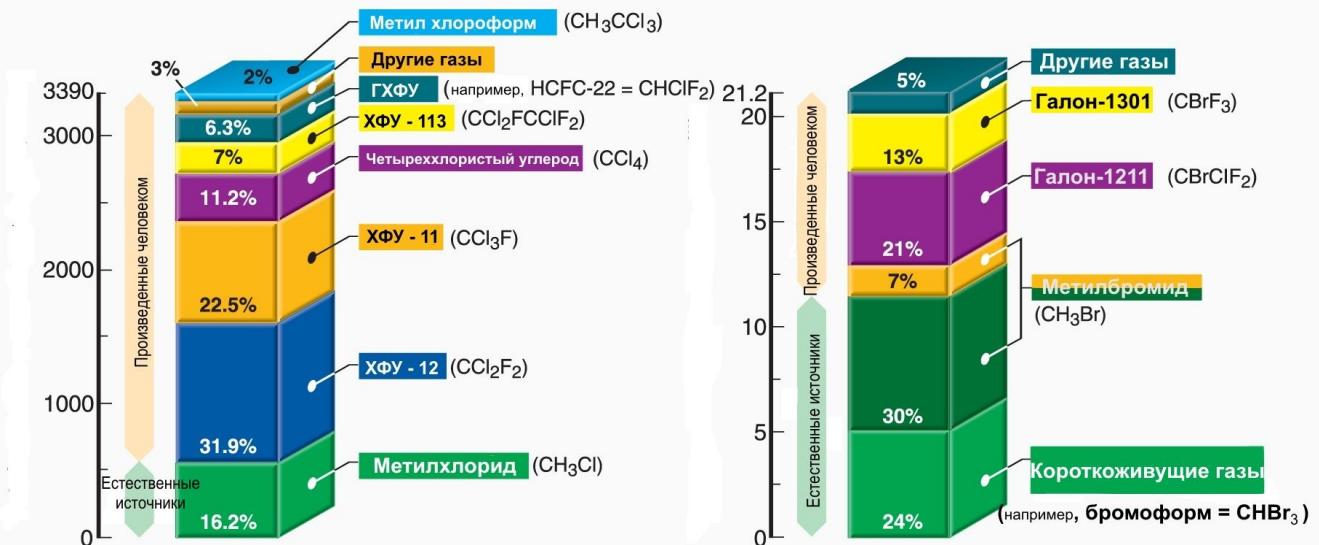


Рисунок 7-1. Источники озоноразрушающих веществ.

Различные вещества переносят хлор и бром в стратосферу. Эти вещества, называются галогеносодержащими веществами, они выбрасываются из естественных источников и в результате человеческой деятельности. Человеческая деятельность является основной причиной появления хлора в стратосфере. Метилхлорид является основным естественным источником хлора. Галоны и метил бромид являются основными источниками появления брома в стратосфере. Оба газа образуются в результате человеческой активности. Естественные источники выбрасывают большие брома, чем хлора. ГХФУ, которые является заменителями ХФУ и также регулируются по Монреальскому протоколу, является небольшой, но растущей долей хлоросодержащих веществ. Диаграмма относительного содержания показывает, что количество хлора в стратосфере больше, чем брома в 170 раз. (Единица измерения «часть на миллиард» является оценкой относительного содержания вещества: 1 часть на миллиард указывает на присутствие одной молекулы вещества на миллиард других молекул.)

Вклад этих очень короткоживущих веществ в содержание брома в стратосфере оценивается приблизительно в 24%, но это очень приблизительная оценка с большой степенью неопределенности. Вклад в содержание в стратосфере хлора от короткоживущих веществ из естественных и антропогенных источников является намного меньшим (<3%) и включен в категорию "другие вещества" на рис.7-1. Изменения в выбросах от естественных источников хлора и брома с середины 20-ого столетия не являются причиной наблюдаемого разрушения озонового слоя.

Время жизни и эмиссии. После эмиссии озоноразрушающие вещества либо перемещаются из атмосферы, либо испытывают химические превращения. Время сохранения в атмосфере примерно 60% веществ от их исходного количества часто называется их атмосферным «временем жизни». Время жизни варьируется от менее чем 1 года до 100 лет для основных хлор- и бромсодержащих веществ (см. таблицу 7-1). Вещества с самым коротким временем жизни (например, гидрохлорфторуглероды, метил бромид, метил хлорид) и вещества с очень коротким временем жизни быстро разрушаются в тропосфере и поэтому только часть выделенных веществ вносит свой вклад в разрушение озона в стратосфере.

Количество озоноразрушающих веществ, присутствующих в атмосфере, зависит от времени жизни вещества и количества выбросов в атмосферу. Выбросы сильно изменяются для основных веществ, как показано в таблице 7-1. Эмиссии большинства веществ, регулируемых Монреальским протоколом, снизились с 1990 года, а уменьшение эмиссии всех регулируемых веществ ожидается в следующем десятилетии (см. вопрос 16).

Озоноразрушающая способность. Вещества, содержащие атомы хлора и брома, известные как озоноразрушающие вещества, показанные на рис. 7-1, превращаются в стратосфере в активные вещества, содержащие хлор и бром (см. вопрос 8). Некоторые из этих веществ участвуют в реакциях, разрушающих озон (см. вопрос 9). Озоноразрушающие вещества сравниваются по своей способности разрушать стратосферный озон, при этом используется термин «озоноразрушающая способность» (OPC), приведенный в таблице 7-1. Вещество с большей OPC имеет больший потенциал для разрушения озона на протяжении всего его жизненного периода в атмосфере. OPC рассчитывается на «единицу массы», базируясь на соотношении озоноразрушающей способности вещества к ХФУ-11, OPC которого определена как 1. Галон-1211 и галон-1301 имеют значительно большую OPC, чем у ХФУ-11 и большинство других выделяющихся веществ.

Таблица 7-1. Время жизни, глобальная эмиссия и озоноразрушающая способность (OPC) некоторых озоноразрушающих веществ^a

Вещество	Время жизни ^e	Глобальная эмиссия в OPC ^d 2003 г. ^b
Хлор		
ХФУ-12	100	100-144
ХФУ-113	85	1-15
ХФУ-11	45	60-126
CCl ₄	26	58-131
ГХФУ	1-26	312-403
Метилхлороформ	5	~20
Метил хлорид	1,0	1700-13600
Бром		
Галон-1301	65	~3
Галон-1211	16	7-10
Галлон-2402	20	~1
Метил бромид	0,7	160-200
Короткоживущие вещества	<0,3	c

^a оценки эмиссии включают как антропогенные, так и природные источники;

^b эмиссия дана в гигаграммах в год (1 Гг = 1000 т);

- c оценка является неопределенной;
- d величина определена для эмиссии одинакового количества массы каждого вещества;
- e время жизни приведено в годах.

Это происходит потому, что при химических реакциях, разрушающих озон в стратосфере, бром на атомном уровне эффективнее хлора приблизительно в 60 раз. Вещества с низкими значениями OPC, в основном, имеют короткие атмосферные периоды жизни. Производство и потребление всех основных озоноразрушающих веществ регулируется положениями Монреальского протокола (**см. вопрос 15**).

Фтор и йод. Фтор и йод также являются галогенами. Большинство веществ, показанных на **рис. 7-1**, кроме атомов хлора и брома, содержат также и атомы фтора. После их превращений в стратосфере (**см. вопрос 6**), содержание фтора в этих газах остается в таких химических соединениях, которые не разрушают озон. Йод входит в состав нескольких веществ, которые выделяются из океанов. Йод также может участвовать в озоноразрушающих реакциях. Йодсодержащие вещества перемещаются в тропосфере под воздействием естественных процессов, перед тем, как достичь стратосферы.

Другие вещества. Количество других веществ, влияющих на содержание стратосферного озона, также увеличилось в стратосфере, в результате деятельности человека. Важными примерами могут служить метан (CH_4) и закись азота (N_2O), в результате реакций образующие водяной пар и оксиды водорода и азота в стратосфере, которые также участвуют в восстановлении и разрушении стратосферного озона (**см. вопрос 2**). Общее воздействие других веществ на озон значительно меньше того воздействия, связанного с деятельностью человека, которое оказывают озоноразрушающие вещества (**см. вопрос 18**).

Хлорфторуглероды, которые тяжелее воздуха

Хлорфторуглероды и другие галогеносодержащие вещества достигают стратосферы, несмотря на то, что они тяжелее воздуха. Все эти вещества выделяются и аккумулируются в нижнем слое атмосферы (тропосфере), затем постоянно передвигаются, в результате воздействия ветра и конвекции. Воздушные передвижения обеспечивают горизонтальное и вертикальное перемешивание во всей тропосфере за считанные месяцы. Это тот хорошо перемешанный воздух, который проникает в нижний слой стратосферы из поднимающихся воздушных потоков в тропических регионах, принося с собой молекулы хлорфторуглеродов, выброшенных с различных участков поверхности Земли.

Атмосферные измерения подтвердили, что озоноразрушающие вещества с длинным атмосферным периодом жизни хорошо смешаны в тропосфере и присутствуют в стратосфере (**см. рис. 8-2**). Количество, отмеченные в этих регионах, совпадают с оценками эмиссий, по данным промышленности и правительства. Измерения также показывают, что вещества, которые легче воздуха, такие как водород (H_2) и метан (CH_4), также хорошо перемешаны в тропосфере и стратосфере, как и ожидалось. Только выше тропосферы и стратосферы (около 85 километров), где воздуха намного меньше, тяжелые вещества начинают отделяться от более легких, в результате действия гравитации.

Вопрос 8. Какие активные галогенные вещества разрушают стратосферный озон?

Эмиссии, связанные с деятельностью человека и природными процессами – основной источник попадания хлор- и бромсодержащих веществ в стратосферу. Под воздействием солнечного ультрафиолетового излучения эти вещества превращаются в более активные вещества, также содержащие хлор и бром. Примером активных веществ, разрушающих стратосферный озон, являются оксид хлора (ClO) и оксид брома (BrO). Эти и другие активные вещества участвуют в каталитических циклических реакциях, разрушающих озон. Вулканы также могут выделять некоторые хлорсодержащие вещества, но эти вещества легко растворяются в воде и обычно «вымываются» из атмосферы до того, как достигают стратосферы.

Активные вещества, содержащие атомы хлора и брома являются причиной химического разрушения стратосферного озона. Озоноразрушающие вещества, присутствующие в стратосфере, можно разделить на две группы: исходные вещества, содержащие атомы хлора и брома и активные вещества. Исходные вещества выделяются на поверхности Земли, в результате деятельности человека или природных процессов (см. вопрос 7). Затем они достигают стратосферы и химически превращаются, формируя активные вещества.

Активные вещества, содержащие хлор и бром. При химическом превращении озоноразрушающих веществ под воздействием солнечного ультрафиолетового излучения и других химических реакций образуется некоторое количество активных веществ, содержащих атомы хлора и брома. В состав этих активных веществ входят все атомы хлора и брома, первоначально содержащиеся в исходных веществах.

Наиболее важные активные хлор- и бромсодержащие вещества, образующиеся в стратосфере, показаны на рис. 8-1. За пределами полярных регионов наблюдается значительное количество хлористого водорода (HCl) и нитрата хлора (ClONO_2). Эти два вещества считаются прекурсорами, т.е. веществами, не вступающими в реакцию непосредственно с озоном, ноющими превратиться в активные формы, разрушающие озон.

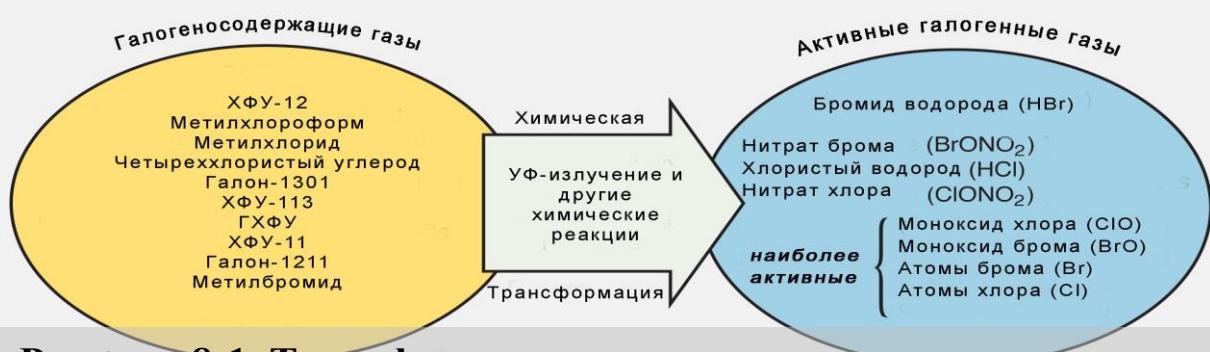


Рисунок 8-1. Трансформация галогеносодержащих газов.

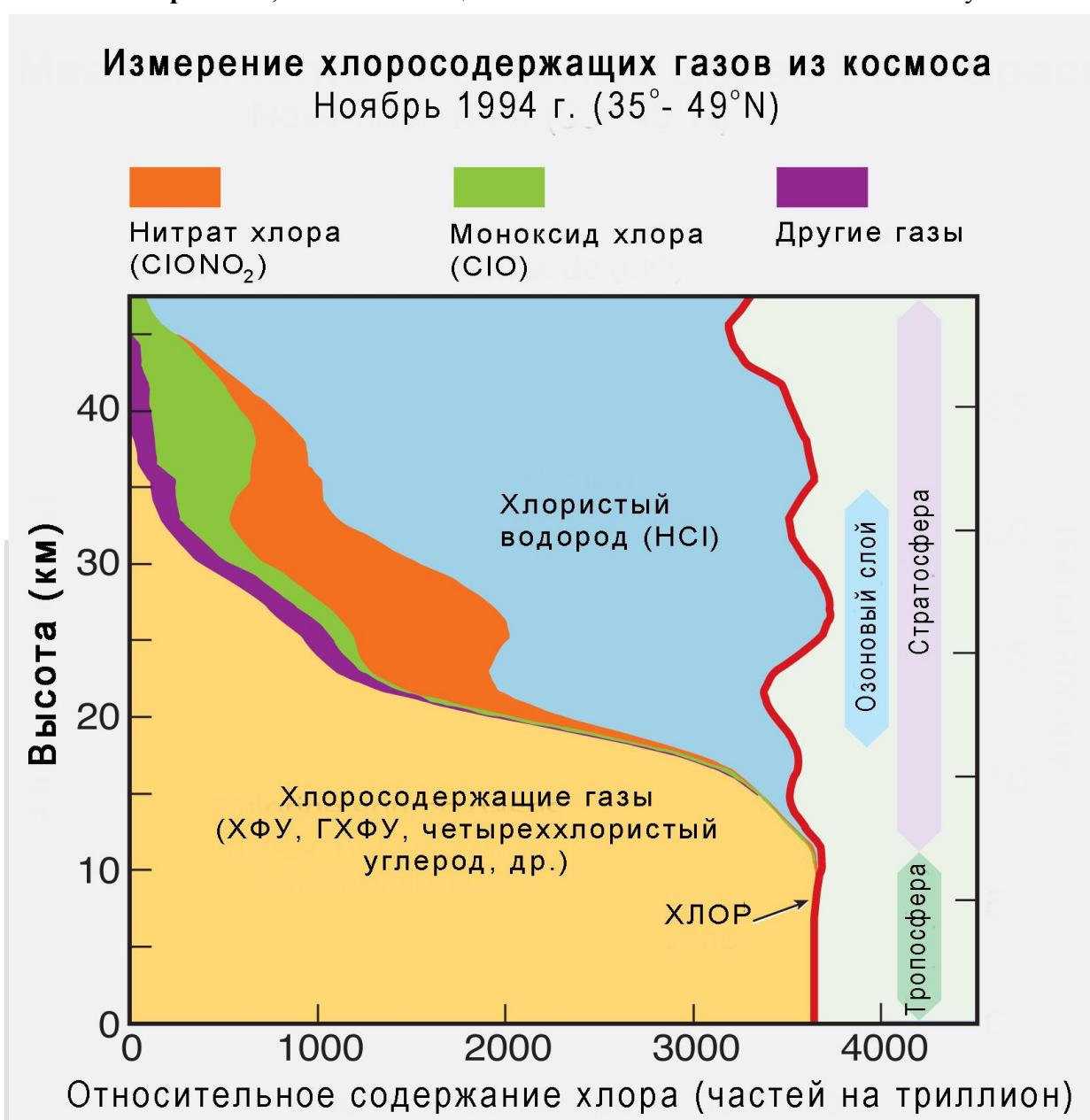
Озоноразрушающие вещества химически трансформируются в активные галогеносодержащие вещества в основном в стратосфере. Для преобразования требуется ультрафиолетовое излучение. Короткоживущие газы преобразуются в тропосфере. Активные галогеносодержащие вещества содержат весь хлор и бром, изначально содержащийся в исходных веществах.

Активные вещества разделяются на прекурсоры и активные газы, которые участвуют в циклах разрушения озона (см. вопрос 9).

Самыми активными формами являются оксид хлора (ClO) и оксид брома (BrO), а также атомы хлора и брома (Cl и Br). Большая часть имеющегося стратосферного брома присутствует, в основном, в форме BrO , тогда как обычно только малая часть стратосферного хлора присутствует в форме ClO . В полярных регионах ClONO_2 и HCl подвергаются дальнейшему превращению в полярных стратосферных облаках (см. вопрос 10) в форму ClO . В этих случаях, активный хлор содержится в основном в виде ClO .

Наблюдения за активным хлором. За содержанием активного хлора в стратосфере наблюдают при помощи прямых и дистанционных методов. Измерения из космоса в средних широтах, (см. рис. 8-2), показывают, как содержание хлорсодержащих веществ изменяется между поверхностью земли и верхней частью стратосферы. Имеющийся хлор (см. красную линию рис. 8-2) – количество хлора, содержащегося в озоноразрушающих веществах и активных веществах ClONO_2 ,

HCl , ClO и других. Концентрация имеющегося хлора постоянна от поверхности до высоты 47 километров и составляет несколько процентов. В тропосфере имеющийся хлор представлен в составе исходных веществ, показанных на рис. 7-1. На больших высотах исходные вещества представляют меньшую часть имеющегося хлора, так как они превращаются в активные вещества, т.е. на больших высотах весь имеющийся хлор представлен в форме активных веществ. На высоте, где находится озоновый слой, как показано на рис. 8-2, активные вещества HCl и ClONO_2 составляют большую часть.



ClO , самое активное вещество при разрушении озона, составляет небольшую часть всего имеющегося хлора. Это малое количество ограничивает величину разрушения озона, происходящего вне полярных регионов.

Активные хлорсодержащие вещества в полярных регионах. Активные вещества, содержащие хлор в полярных регионах летом выглядят так же, как и линии высоты, показанные на **рис. 8-2**. Однако зимой, присутствие полярных стратосферных облаков вызывает дальнейшие химические изменения (**см. вопрос 10**). Полярные стратосферные облака превращают HCl и ClONO_2 в ClO тогда, когда зимние температуры близки к минимальным в Арктической и Антарктической стратосфере.

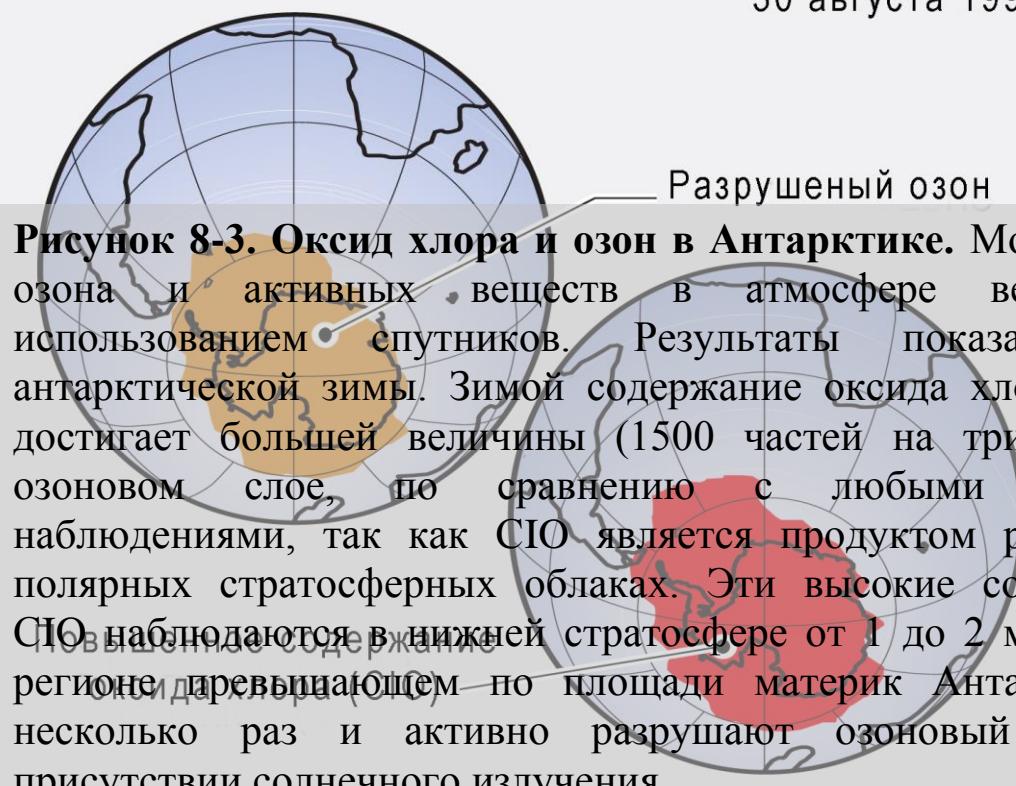
В этом случае, полярные стратосферные облака становятся основными причинами появления активного хлора в солнечных регионах, и разрушение озона происходит очень быстро. Пример полярных стратосферных облаков поздней зимой и разрушение озона приведен на **рис. 8-3** для Антарктической стратосферы. Космические измерения указывают на высокое содержание ClO в нижней части стратосферы над регионом, превышающим размер Антарктического континента (более 13 миллионов квадратных километров). Самое большое содержание ClO превышает 1500 частей на триллион, что намного выше типичных величин для средних широт, указанных на **рис. 8-2**, и представляет большую долю активного хлора в этом высотном регионе. Так как большое количество ClO вызывает быстрое разрушение озона (**см. вопрос 9**), то и истощение озонового слоя зафиксировано именно в этих районах с повышенным содержанием ClO (**см. рис. 8-3**).

Наблюдения за активными бромсодержащими веществами. Некоторые активные вещества, содержащие бром также образуются на поверхности Земли, в результате естественных процессов и деятельности человека. Наиболее часто наблюдаемое вещество это оксид брома (BrO). Измерения показывают явную связь концентрации брома с выбросами веществ, содержащих бром, таких как галоны и метил бромид.

Другие источники. Некоторые другие активные галогеносодержащие вещества образуются как естественным путем, так и в результате человеческой деятельности. Однако, из-за того, что эти активные вещества растворимы в воде, почти все они поглощаются в нижнем слое атмосферы при растворении парами воды и, в конечном

Космические наблюдения в нижней стратосфере

30 августа 1996 г.



итоге, возвращаются на поверхность Земли, не достигая стратосферы. Например, активный хлор присутствует в атмосфере в виде морской соли (хлорида натрия), образованной при испарении океанской воды. Так как морская соль растворима в воде, этот хлор удаляется из атмосферы и в заметных количествах не достигает стратосферы. Другой наземный источник – эмиссия хлора из систем обезвреживания воды в плавательных бассейнах и при строительных работах с использованием извести. При высвобождении в атмосферу этот хлор быстро превращается в формы, растворимые в воде и удаляется из атмосферы осадками. Космические аппараты и другие ракетные двигатели выпускают активные вещества с хлором непосредственно в стратосферу. В этом случае, количество очень выбросов мало, по сравнению с другими стратосферными источниками.

Вулканы. При вулканических выбросах обычно выделяется большое количество хлора в форме хлористого водорода (HCl). Так как выбросы вулканов также содержат большое количество водного пара, то HCl в значительных количествах поглощается водой, а затем удаляется из атмосферы. В результате чего, большая часть HCl при вулканических выбросах не достигает стратосферы. После недавних больших извержений вулканов, содержание HCl в стратосфере увеличилось и стало почти соответствовать общему количеству хлора в стратосфере из других источников.

Возмещение потери озона в стратосфере

Иногда выдвигается идея, что люди могли бы возместить потерю глобального стратосферного озона, производя озон и транспортируя его в стратосферу. Количество озона в стратосфере отражают баланс между непрерывно происходящими реакциями образования и разрушения, носящими естественный характер (см. вопрос 2). Увеличение количества хлора и брома в стратосфере от человеческой деятельности увеличило разрушение озона и снизило количество стратосферного озона. Добавление искусственно произведенного озона в стратосферу изменило бы существующий баланс. В результате, дополнительный добавленный озон был бы разрушен химическими реакциями в течение нескольких недель или месяцев, пока не восстановится баланс. Поэтому такие добавления озона должны будут носить постоянный характер, пока в атмосфере находятся повышенные концентрации хлора и брома.

Практическая трудность реализации этой идеи заключается огромных количествах требуемого озона, а также трудности в его транспортировке. Общая сумма атмосферного озона составляет приблизительно 3000 мегатонн (1 мегатонна = 1 миллиард килограммов), в основном приходящегося на стратосферу. Замена потери приблизительно 4% глобального озона требует транспортировки 120 мегатонн озона в стратосферу, который должен быть распределен во всем слое, находящемся на высоте десятков километров над поверхностью Земли. Энергия, требуемая для производства этого количества озона, была бы существенной долей всей электроэнергии, произведенной в Соединенных Штатах, составляющей в настоящее время приблизительно 5 триллионов киловатт. Требования по обращению с большими количествами озона, который является взрывоопасным и ядовитым веществом, увеличат потребности в энергии. Кроме того, методы, пригодные для транспортировки и распределении больших количеств озона в стратосфере не являются достаточно изученными. Проблемы глобальной системы транспортировки озона должны будет также учитывать дополнительные расходы энергии на устранение непредвиденных экологических последствий.

Вопрос 9. Какие реакции с хлором и бромом разрушают стратосферный озон?

Активные вещества, содержащие хлор и бром, разрушают стратосферный озон в катализитических циклах, состоящих из двух или трех отдельных реакций. В результате чего, один атом хлора или брома может разрушить сотни молекул озона до того, как произойдет его реакция с другими веществами, прерывая цикл. В этом случае, небольшое количество активного хлора или брома является причиной сильного разрушения озонового слоя. Дополнительные озоноразрушающие реакции происходят в полярных регионах, так как содержание активного оксида хлора достигает там высокого уровня в зимний и весенний периоды.

Стратосферный озон разрушается в результате реакций, вовлекающих активные галогенные вещества, образованные при химических превращениях галогеносодержащих веществ (см. **рис. 8-1**). Самыми активными из этих веществ являются оксид хлора (ClO) и оксид брома (BrO), а также атомы хлора и брома (Cl и Br). Эти вещества участвуют в трех основных реакционных циклах, разрушающих озон.

Цикл 1. Разрушение озона в цикле 1 показано на **рис. 9-1**. Этот цикл состоит из двух основных реакций: $\text{ClO} + \text{O}$ и $\text{Cl} + \text{O}_3$. Конечный результат цикла 1 состоит в превращении молекулы озона и атома кислорода в две молекулы кислорода. В каждом цикле хлор выступает в качестве катализатора, так как ClO и Cl восстанавливаются после реакции, т.е. один атом хлора участвует во многих циклах, разрушающих молекулы озона. В обычных стратосферных условиях на средних и малых широтах, один атом хлора может разрушить сотни молекул озона до того, как произойдет реакция с другим веществом, прерывающая описанный катализитический цикл.

Полярные циклы 2 и 3. Содержание ClO сильно увеличивается в полярных регионах в зимний период, в результате реакций на поверхности частиц полярных стратосферных облаков (см. **вопрос 10**). Циклы 2 и 3 (см. **рис. 9-2**) становятся основными реакционными механизмами разрушения полярного озона, из-за высокого содержания ClO и относительно низкого содержания атомного кислорода (который ограничивает степень разрушения озона в цикле 1).

Разрушение озона. Этап 1.

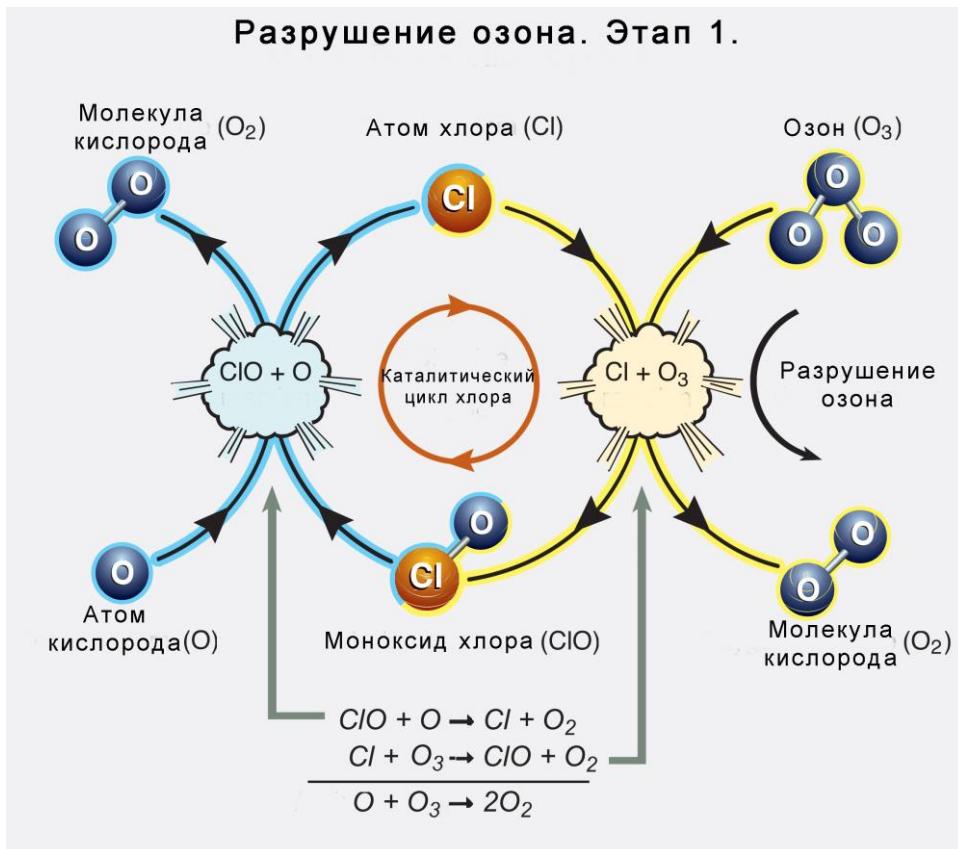


Рисунок 9-1. Разрушение озона. Цикл 1. Разрушение озона на первом этапе определяют две отдельные химические реакции. Первая реакция заключается в соединении атома кислорода с озоном, приводящая к образованию двух молекул кислорода. Вторая происходит с ClO или Cl . Если рассмотреть случай с ClO , то происходит промежуточная реакция оксида хлора с атомом кислорода, при этом выделяется атом хлора. Затем атом Cl реагирует с молекулой озона, разрушая ее и вновь образуя оксид хлора, что приводит к повторению реакции разрушения озона. Так как оксид хлора и атом хлора повторно восстанавливаются, то оксид хлора или хлор можно считать катализатором разрушения молекулы озона. Атом кислорода образуется, когда солнечное ультрафиолетовое излучение воздействует на молекулы озона или кислорода. Цикл 1 происходит в основном в стратосфере на тропических и средних широтах, где ультрафиолетовое излучение солнца наиболее интенсивно.

Цикл 2 начинается с самостоятельной реакции ClO . Цикл 3, начинающийся с реакций с ClO и BrO , имеет два реакционных направления, образуя либо Cl и Br , либо BrCl . Конечный результат обоих циклов – разрушение двух молекул озона и создание трех молекул кислорода. Циклы 2 и 3 приводят к самому большому разрушению озона, отмеченному в Арктической и Антарктической стратосфере поздней зимой и весной (см. вопросы 11 и 12). При высоком содержании ClO , степень разрушения озона может достичь от 2 до 3% в день полярной поздней зимой и весной.

Необходимость в солнечном излучении. Солнечное излучение необходимо для завершения и поддержания всех циклов. Для цикла 1 солнечное излучение необходимо потому, что атом кислорода образуется только под воздействием ультрафиолетового солнечного излучения. Цикл 1 самый важный в стратосфере тропических и средних широт, где солнечное излучение наиболее интенсивно.

В циклах 2 и 3 солнечное излучение необходимо для завершения реакционных циклов и поддержания содержания ClO . При постоянной зимней темноте в полярной стратосфере, реакции циклов 2 и 3 происходить не могут. Эти циклы возможны только полярной поздней зимой и весной, когда солнце возвращается в полярные регионы.

Следовательно, самое большое разрушение озона происходит в периоды, после зимнего солнцестояния в полярной стратосфере. Солнечное излучение, необходимое для циклов 2 и 3, недостаточно для образования озона, так как уровень ультрафиолетового излучения низкий. В стратосфере в зимний и весенний периоды уровень ультрафиолетового излучения низкий из-за небольших солнечных углов. В результате, озон разрушается в циклах 2 и 3 в солнечной зимней стратосфере и не образуется в значительных количествах.

Другие реакции. Содержание атмосферного озона регулируется множеством реакций, как образующих, так и разрушающих озон (см. вопрос 2). Каталитические реакции с атомами хлора и брома – лишь одна группа озоноразрушающих реакций. Активные соединения водорода и азота, например, вовлечены в другие каталитические озоноразрушающие реакции, также происходящие в стратосфере. Эти реакции

происходят естественно в стратосфере, но влияют не так сильно, как реакции с галогенами.

Циклы разрушения

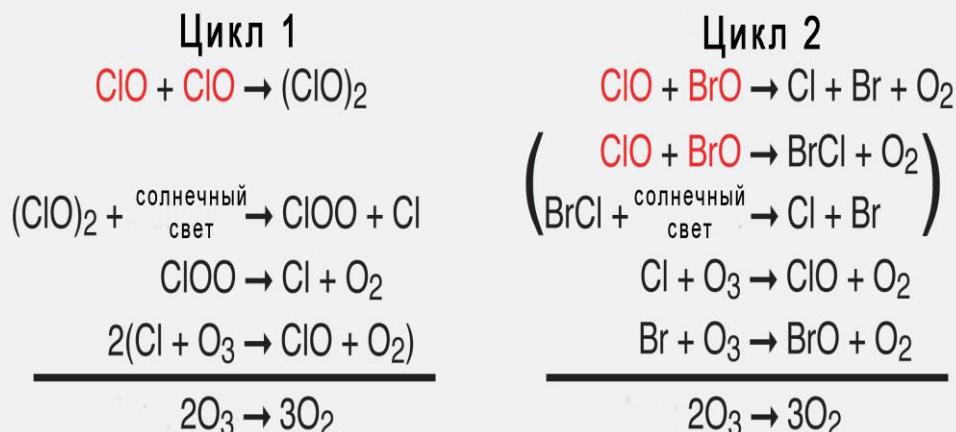


Рисунок 9-2. Разрушение полярного озона. Циклы 2 и 3.

Значительное разрушение озона происходит в полярных регионах, так как содержание ClO там достигает максимума. В этом случае, этапы начинающиеся реакцией ClO с другим ClO (цикл 2) или реакцией ClO с BrO (цикл 3) быстро разрушают озоновый слой. Результатом реакций в обоих случаях является разрушение двух молекул озона, образующих три молекулы кислорода. Реакция ClO с BrO имеет два исхода это образование атомов Cl и Br или образование BrCl с последующим распадом на атомы брома и хлора под воздействием ультрафиолетового излучения. Разрушение озона на циклах 2 и 3 является каталитическими, как проиллюстрировано на **рисунке 9-1**, так как хлор и бром реагируя вновь возвращаются в исходное состояние в каждом цикле. Излучение солнца необходимо для реакций на всех этапах, помогая образованию и поддержанию концентрации ClO.

Вопрос 10. Почему озоновая дыра возникла именно над Антарктикой, если озоноразрушающие вещества распространены по всей стратосфере?

Озоноразрушающие вещества присутствуют во всем стратосферном озоновом слое, так как они переносятся на большие расстояния атмосферными воздушными

потоками. Сильное разрушение Антарктического озонового слоя известно как «озоновая дыра», образующаяся из-за особых погодных условий, возникающих здесь и нигде больше на земном шаре. Очень низкие температуры Антарктической стратосферы образуют ледяные облака, называющиеся полярными стратосферными облаками. Особые реакции, происходящие в полярных стратосферных облаках, и относительная изоляция полярного стратосферного воздуха дают возможность реакциям хлора и брома образовывать озоновую дыру в Антарктике весной.

Сильное разрушение стратосферного озона в Антарктике зимой и весной приводит к явлению, известному как «озоновая дыра» (см. вопрос 11). Сильное разрушение вначале произошло над Антарктикой, так как атмосферные условия здесь повышают эффективность озона разрушения активными галогеносодержащими веществами (см. вопрос 8). Для образования Антарктической озоновой дыры необходимо большое количество активных галогеносодержащих веществ, достаточно низкие температуры для образования полярных стратосферных облаков, изоляция от воздуха из других стратосферных регионов и солнечное излучение.

Распространение галогеносодержащих веществ. Исходные галогеносодержащие вещества, выделяющиеся на поверхности Земли, присутствуют в значительных количествах во всей стратосфере в обоих полушариях, даже, несмотря на то, что наибольшие эмиссии происходят в Северном полушарии.

Содержание этих веществ является значительным, так как большинству исходных веществ соответствуют незначительные естественные процессы удаления в нижней части атмосферы, а также из-за того, что ветры и теплая воздушная конвекция смешивают воздух по всей тропосфере.

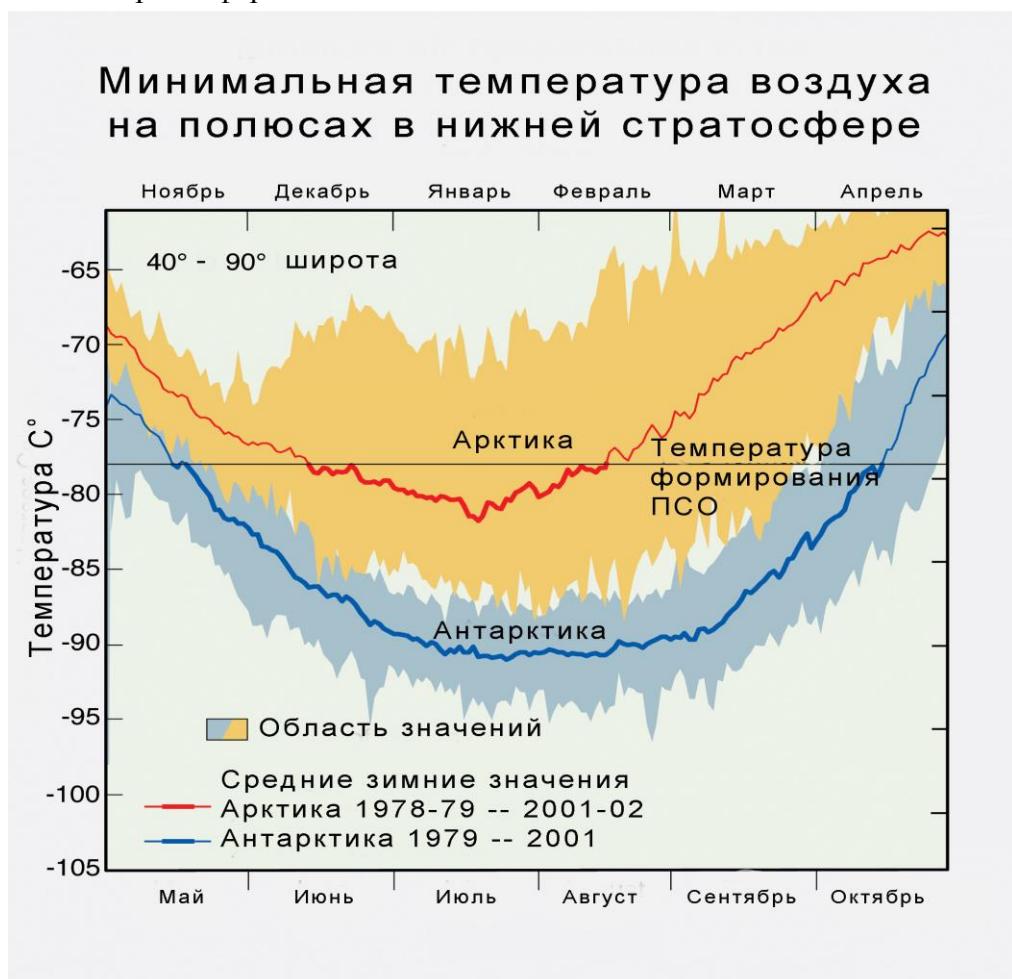


Рисунок 10-1. Арктические и Антарктические температуры. Температуры стрatosферного воздуха в обоих полярных регионах достигают минимума в зимний период. Минимальные температуры над Антарктикой достигают -90°C в июле и августе. Над Арктикой, минимальная температура составляет около -80°C в январе и феврале. Полярные стратосферные облака (ПСО) формируются, когда зимние температуры падают ниже температуры их формирования (около -78°C). Это происходит 1 – 2 месяца в Арктике и 5 – 6 месяцев в Антарктике (см. красные и синие линии). Реакции в ПСО вызывают формирование СІО, который разрушает озон. Минимальная температура в Арктике ниже, чем в Антарктике, что и объясняет преимущественное появление «озоновой дыры» на южном полюсе. В некоторые годы, формирование ПСО в Арктике не происходило и в эти годы разрушение озона уменьшалось. В Антарктике, ПСО формируются на протяжении нескольких месяцев, и значительное разрушение озона происходит каждую зиму.

Галогеносодержащие вещества (в форме исходных и некоторых активных веществ) проникают в стратосферу, главным образом, из тропической тропосферы. Затем атмосферные воздушные потоки перемещают их по направлению к полюсам обоих полушарий.

Низкие температуры. Сильное разрушение озона, приводящее к озоновой дыре, требует низких температур на всем протяжении атмосферных высот, над большими географическими районами и для продолжительных временных периодов.

Низкие температуры – важны, так как они позволяют формироваться полярным стратосферным облакам. Реакции на поверхности частиц облаков дают начало заметному увеличению наиболее реактивных галогеносодержащих веществ (см. ниже и вопрос 8). Зимой температуры самые низкие в стратосфере над обоими полярными регионами. В Антарктике зимние минимальные температуры, как правило, ниже и менее изменчивы, чем в Арктике (см. рис. 10-1). Антарктические температуры остаются ниже температуры образования полярных стратосферных облаков, в течение длительных периодов на протяжении зимы. Это происходит, отчасти, из-за значительной разницы между полушариями в распределении земли, океана и гор в средних и высоких широтах. Зимние температуры достаточно низки для образования полярных стратосферных облаков для почти всей Антарктической зимы, но обычно только для небольшого периода каждой Арктической зимы.

Изолированные условия. Воздух в полярных стратосферных регионах относительно изолирован от других стратосферных регионов в течение длительных периодов в зимние месяцы. Изоляция происходит из-за сильных ветров, циркулирующих по полюсам, предотвращающих значительное движение воздуха в полярные стратосферные области или за их пределы. Изоляция наиболее сильно выражена в Антарктике. Как только химические изменения произойдут при низкой температуре воздуха в результате присутствия полярных стратосферных облаков, то затем эти изменения сохранятся многие недели и месяцы.

Полярные стратосферные облака. Полярные стратосферные облака служат причиной изменений содержания активных соединений хлора. Реакции происходят на поверхности частиц полярных стратосферных облаков, которые превращают накопленные формы активных соединений хлора (ClONO_2 и HCl) в самую активную форму – ClO (см. рис. 8-1). Содержание ClO увеличивается от маленькой части имеющихся активных соединений до максимального (см. вопрос 8). С увеличенным содержанием ClO , дополнительные каталитические циклы, вовлекающие ClO и BrO , становятся активными в химическом разрушении озона при наличии солнечного света (см. вопрос 9).

Полярные стратосферные облака образуются когда стратосферные температуры падают ниже примерно -78°C в полярных регионах. В результате, полярные стратосферные облака часто находятся над обширными участками полярных регионов зимой в высоких широтах. При низких полярных температурах азотная кислота (HNO_3) и сернистые соединения сорбируются водным паром и формируют твердые и жидкые частицы полярных стратосферных облаков. Частицы полярных стратосферных облаков становятся достаточно большими и многочисленными, так что при определенных условиях с земли можно наблюдать похожие на облака частицы, особенно когда солнце находится около горизонта (см. рис. 10-2). Полярные стратосферные облака часто находятся около горных областей в полярных регионах, так как движение воздуха над горами вызывает локальное похолодание стратосферного воздуха.



Рисунок 10-2. Полярные стратосферные облака. Эта фотография Арктических полярных облаков (ПСО) была сделана в Кируне, Швеция (87° северной широты) 27 января 2000 года. ПСО формируются в стратосфере в течение зимы в Арктике и Антарктике. Частицы облаков растут от конденсации воды вместе с веществами, содержащими азотную кислоту. Так как частиц много и они большие, облака часто видны человеческим глазом, когда солнце у горизонта. Реакции с ПСО вызывают образование оксида хлора, который активно разрушает озон (см. вопрос 9).

При теплых температурах весной полярные стратосферные облака больше не образуются, и образование ClO прекращается. Без продолжения образования ClO, его количество уменьшается, в то время как другие химические реакции преобразуют ClONO₂ и HCl. В результате, интенсивное разрушение озона прекращается.

Разрушение полярных стратосферных облаков. Образовавшись, частицы полярных стратосферных облаков, из-за силы тяжести, перемещаются вниз. Самые большие частицы перемещаются вниз на несколько километров в стратосфере во время низкотемпературного зимнего или весеннего периода. Так как большинство полярных стратосферных облаков содержит азотную кислоту, при их перемещении вниз азотная кислота удаляется из областей озонового слоя. Этот процесс называется *денитрификацией*.

С меньшим количеством азотной кислоты, высоко активное соединение ClO остается химически активным в течение длительного периода, таким образом, увеличивая химическое разрушение озона. Так как для образования полярных стратосферных облаков необходимы определенные температуры, денитрификация происходит каждую зиму в Антарктике и в некоторые, но не все, Арктические зимы, потому что образование полярных стратосферных облаков требует низких температур в течении достаточно длительного времени.

Понимание роли полярных стратосферных облаков. Образование полярных стратосферных облаков исследовалось многие годы с наземных станций наблюдения. Однако географическая и высотная протяженность полярных стратосферных облаков в обоих полярных регионах не были полностью изучены до тех пор, пока за полярными стратосферными облаками не стали наблюдать при помощи спутниковых приборов в конце 1970-х годов. Роль полярных стратосферных облаков в превращении активных соединений хлора в ClO не была до конца понята до того момента, пока не была открыта Антарктическая озоновая дыра в 1985 году. Наше понимание роли полярных стратосферных облаков началось с лабораторных исследований их поверхностной активности, исследований полярной стратосферной химии при помощи компьютерных моделей и непосредственного отбора образцов частиц полярных стратосферных облаков и активных соединений хлора, таких как ClO, в полярных стратосферных регионах.

Открытие Антарктической озоновой дыры

Первые уменьшения содержания Антарктического озона были замечены в начале 1980-х годов над научными станциями, расположенными на Антарктическом континенте. Исследования показали необычно низкий уровень общего содержания стратосферного озона поздней зимой и ранней весной, а также в сентябре, октябре и ноябре. Количество общего озона было ниже в эти месяцы, по сравнению с предыдущими наблюдениями, проведенными в 1957 г. Первые опубликованные доклады связаны с Британским Антарктическим центром и Японским метеорологическим агентством. Результаты стали широко известны международному сообществу после того, как они были опубликованы в журнале «Природа» в 1985 году тремя учеными из Британского Антарктического центра. Вскоре после этого, спутниковые измерения подтвердили весеннее разрушение озона и показали, что каждой поздней зимой и весной, начиная с начала 1980-х годов, разрушение распространялось над большим регионом Южного полюса. Термин «озоновая дыра» произошел, благодаря спутниковым изображениям общего озона, которые показали очень маленькие величины, окружающие Антарктический континент каждую весну (**см. вопрос 11**). В настоящее время образование и опасность Антарктической озоновой дыры документируются каждый год при помощи спутниковых, наземных и зондовых наблюдений за озоном.

V. РАЗРУШЕНИЕ СТРАТОСФЕРНОГО ОЗОНА

Вопрос 11. Насколько велико сокращение Антарктического озонового слоя?

Сильное сокращение Антарктического озонового слоя впервые наблюдалось в начале 1980-х годов. Разрушение Антарктического озона – сезонное, происходит, в основном, поздней полярной зимой и весной (август-ноябрь). Максимальное сокращение происходит в октябре, когда содержание озона значительно сокращается, снижая общее количество озона местами на две трети. Такое сильное сокращение способствует образованию озоновой дыры в изображениях Антарктического общего озона, сделанных из космоса. В большинстве годов максимальная площадь озоновой дыры обычно превышает размер Антарктического континента.

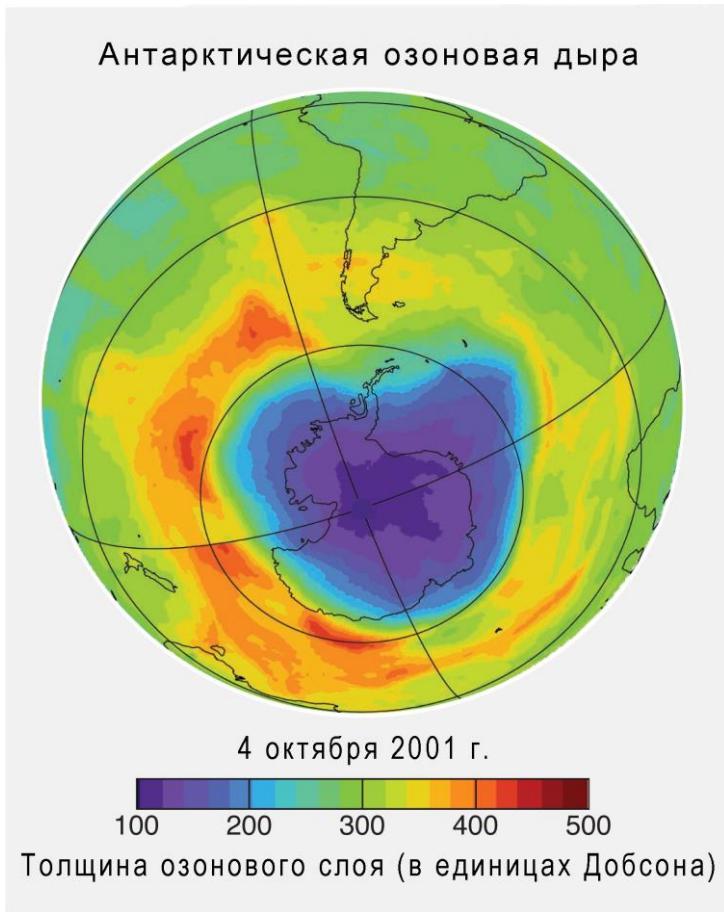
Сильное сокращение Антарктического озона, известное под названием «озоновая дыра», было впервые замечено в начале 1980-х годов. Разрушение возникает в следствии химического разрушения активными галогеносодержащими веществами, содержание которых увеличилось в стратосфере в конце 20 века (см. вопрос 16). Условия в Антарктической стратосфере зимой очень подходят для разрушения озона, так как:

- 1) длительные периоды чрезвычайно низких температур, способствуют образованию полярных стратосферных облаков;
- 2) присутствуют активные галогеносодержащие вещества, химически разрушающие озон;
- 3) атмосферный воздух во время зимнего периода изолирован, предоставляя достаточно времени для химического разрушения (см. вопрос 10).

Серьезность разрушения Антарктического озона можно увидеть на изображениях содержания общего озона из космоса.

Антарктическая озоновая дыра. Самые широко используемые изображения разрушения Антарктического озона – космические измерения содержания общего озона. Спутниковые изображения, сделанные в период Антарктической зимы и весны, показали большую область, расположенную около Южного полюса, где общий озон разрушается очень сильно (см. рис. 11-1).

Рисунок 11-1. Антарктическая «озоновая дыра». Толщина озонового слоя показана для южных широт по спутниковым измерениям. Темные области над Антарктическим континентом показывают значительное истощение озонового слоя каждую весну. Минимальные значения внутри озоновой «дыры» около 100 единиц Добсона по сравнению с нормальными значениями весной около 200 (см. вопрос 4). Поздней весной или ранним летом (ноябрь-декабрь) озоновая дыра исчезает, так в результате прекращения изоляции в регион ветрами приносится воздух, богатый озоном из-за пределов озоновой дыры.



массы озона в атмосфере (1 мегатонна = 1 миллиарду килограммов).

Рис. 11-2

Эту область стали называть «озоновой дырой» из-за почти круговых форм низких озоновых величин на изображениях. Область озоновой дыры определяется как область с содержанием озона 220 единиц Добсона на границе (голубой цвет на **рис. 11-1**). За последние годы площадь озоновой дыры достигла 25 миллионов квадратных километров, что составляет примерно удвоенную площадь Антарктического континента. Минимальные содержания общего озона внутри озоновой дыры упали настолько низко, что составили 100 единиц Добсона, по сравнению с нормальными весенними величинами, равными примерно 200 единицам Добсона (**см. рис. 11-2**). Масса озона, разрушающегося над Антартикой каждый сезон, достигла 80 мегатонн, что составляет примерно 3% всей

Рисунок 11-2. Показатели антарктической озоновой дыры.

Показаны ключевые показатели озоновой дыры: площадь, ограниченная содержанием общего озона менее 220 единиц Добсона и минимальное содержание общего озона, определенные из пространственных наблюдений. Величины усреднены около пика разрушения озона в каждом году, период усреднения приведен на рисунке для каждого показателя. Площади озоновой дыры на верхней части рисунка сопоставлены с площадью континентов. Интенсивность разрушения озона постепенно увеличивалась с начала 80-х годов. В 1990 годах разрушение достигло максимума, за исключением аномально низкого уровня в 2002 году (**см. рис. 11 в рамке**). Интенсивность Антарктического разрушения озона уменьшился как часть общего процесса восстановления озона (**см. вопросы 19 и 20**).

Высотные профили Антарктического озона. Озон внутри «озоновой дыры» также измеряется при помощи приборов, установленных на зондах (**см. вопрос 5**). Зондовые измерения показывают изменения внутри озонового слоя, т.е. вертикальной

области, содержащей самое высокое количество озона в стратосфере. При наблюдениях за озоновой дырой в географических регионах, где встречаются самые низкие величины содержания общего озона, зондовые измерения показывают, что химическое разрушение озона происходит над вертикальной областью, равной нескольким километрам.

Зондовые измерения показанные на **рис. 11-3**, являются примером такого разрушения над Южным полюсом в Антарктике, 2 октября 2001 г. Высота области полного разрушения (14-20 километров) на соответствующем профиле принадлежит региону с самыми низкими зимними температурами и самым высоким содержанием оксида хлора ClO. Средние профили содержания озона на Южного полюса для 1962-1971 и 1992-2001 гг. (**см. рис. 11-3**) показывают, как активные галогеносодержащие вещества воздействуют на озоновый слой. В 1960-х годах озоновый слой четко просматривается в средних октябрьских линиях. В 1990-х годах минимальные средние величины содержания в центре озонового слоя снизились на 90%, по сравнению с более ранними величинами.

Длительные изменения содержания общего озона. Низкие зимние температуры и изолированность условий наблюдаются каждый год в Антарктической стратосфере. В результате чего, значительное весеннее разрушение озона наблюдается каждый год, начиная с 1980-х годов. В предыдущие годы количество активных галогенных веществ в стратосфере было недостаточным для значительного разрушения. Спутниковые наблюдения помогли исследовать среднее содержание общего озона в обоих полярных регионах в последние три десятилетия. Изменения в области озонового слоя и минимальные содержания озона показаны на **рис. 11-2**. В Антарктике средние величины постоянно уменьшались в течение 1980-х годов, затем стабилизировались в период 1990 - 2000-х гг., за исключением 2002 года (**см. рис. 11 в рамке**). Среднее содержание общего озона в последние зимне-весенние полярные периоды над полярными регионами показано на **рис. 12-1**. Средние уменьшения в период 1980 – 1990 гг. достигло минимальных величин, которые на 37% ниже, чем в годы, предшествующие появлению озоновой дыры (1970-1982 гг.). Междугодовые отличия средних величин отражают изменения метеорологических условий, которые влияют на величину низких полярных температур и перемещение воздуха в или за Антарктическую зимнюю стратосферу (**см. рис. 11 в рамке**). Однако, основное сокращение озона в Антарктике в большинстве лет относят к химическому разрушению от активных галогеносодержащих веществ.

Восстановление озона весной. Разрушение Антарктического озона происходит, главным образом, поздней зимой или весной. Весной температуры в полярной стратосфере достаточно высокие, в связи с этим, заканчиваются процессы образования полярных стратосферных облаков и прекращаются наиболее эффективные химические циклы, разрушающие озон (**см. вопрос 10**). Обмен воздуха между полярной стратосферой и нижними широтами также увеличивается в течение этого периода, заканчивая зимнюю изоляцию. Это позволяет перемещаться богатым озоном воздуху к полярным регионам, заменяя воздух с низким содержанием озона. Этот воздух перемешивается в нижних широтах с воздухом, содержащим большее количество озона. В результате, озоновая дыра исчезает в декабре, и количество Антарктического озона находится в норме до следующей зимы.

Разрушение полярного озона

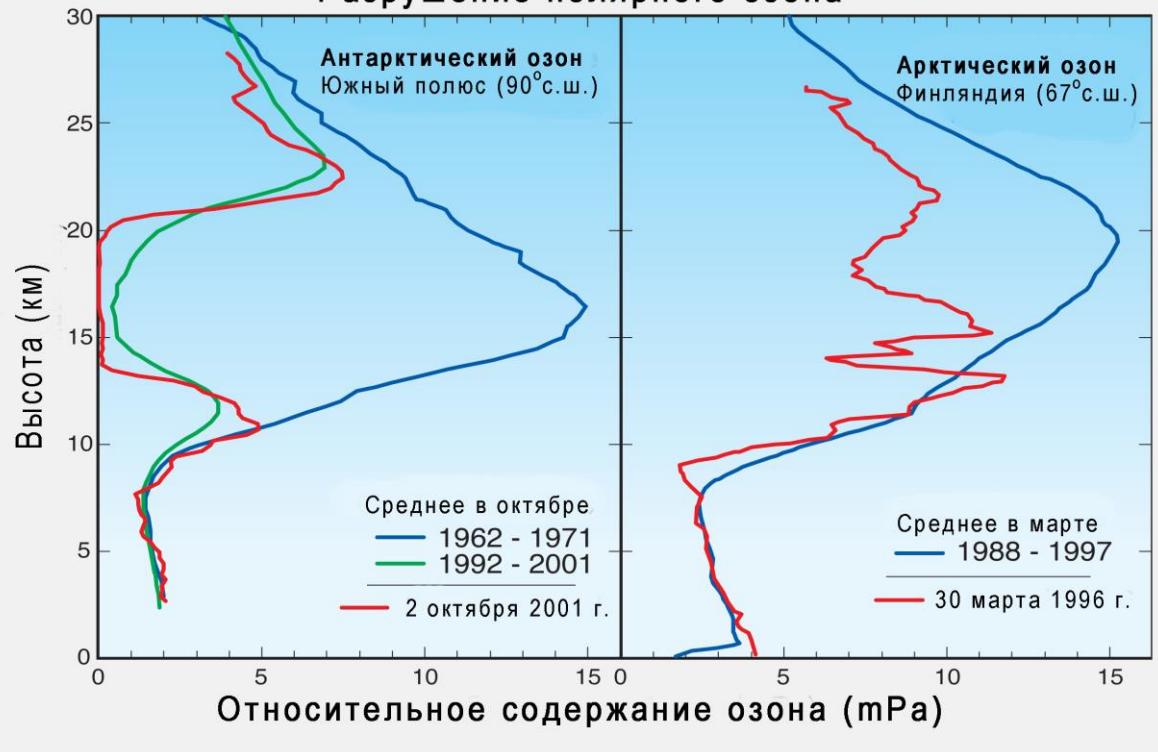


Рисунок 11-3. Арктическое и Антарктическое распределение озона. Стратосферный озоновый слой расположен на высотах от 10 до 50 км над поверхностью Земли. Длительные наблюдения за озоновым слоем при помощи метеорологических зондов позволяют сравнить зиму в Антарктике и Арктике. В Антарктике, галогеносодержащие вещества начали разрушать озоновый слой в начале 1980 годов. Отличия до этого периода четко видны по результатам зондовых наблюдений в период с 1962 по 1971 гг. В последние годы, например, как 2 октября 2001 года, озоновый слой практически полностью был разрушен между 14 и 20 км над Антарктикой. Средние октябрьские величины содержания озона сократились в настоящее время на 90% по сравнению с величинами до 1980 года. Состояние Арктического озонового слоя иллюстрируется мартовским средним содержанием над Финляндией в период с 1988 до 1997 года. Однако, в настоящее время он может быть и ниже нормального уровня, как показано для 30 марта 1998 года. В некоторые годы зимний минимум температур ниже температуры образования полярных стратосферных облаков достаточно длительное время. Содержание озона показано в мПа, т.е. измерением абсолютного давления (100 миллионов мПа = атмосферному давлению на уровне моря).

Аномальная озоновая дыра в Антарктике в 2002 году

Антарктическая озоновая дыра преподнесла сюрприз ученым в 2002 году. Это явление рассматривалось как аномальное, так как дыра была небольших размеров при взгляде из космоса, и намного меньше по сравнению с аналогичными показателями несколько лет назад (**см. рис. 1 в рамке**). Размер озоновой дыры в 2002 году и минимальные содержания озона четко видны в межгодовых изменениях этих показателей (**см. рис. 11-2**). Небольшой размер был неожиданным, так как условия, при которых разрушается озон, а именно низкая температура и содержание активных галогеносодержащих веществ не должны было сильно измениться по сравнению с предыдущими годами. Основное разрушение озона пришлось на август и на начало сентября в 2002 года, но дыра разделилась на две отдельные части в последнюю неделю сентября. Разрушение озона в этих двух частях было меньше по сравнению с показателями разрушения озона в 2001 и 2003 годах, но все же существенно большим, чем в 1980-е годы.

Это аномальное явление в 2002 году появилось из-за особых перемещений воздуха в атмосфере, которые иногда возникают в полярных регионах, а не из-за сокращения количества хлора и брома в стратосфере Антарктики. Температура стратосферы над Антарктикой сильно повысилась из-за широкомасштабных изменений в климатической системе в 2002 году, которая вначале возникла в тропосфере средних широт в конце сентября. В конце сентября в Антарктике температура воздуха очень низкая, и соответственно процент разрушения озона очень высок. Эта тропосферная аномалия переместилась к полюсу и вверх в стратосферу, нарушая приполярные воздушные вихри и нагревая стратосферу, где и продолжалось разрушение озона. Воздействия аномальных погодных явлений в критический промежуток времени для разрушения озона сократили общее разрушение озона в 2002 г. По метеорологическим наблюдениям потепление в 2002 г. в Антарктике было невероятным. Трудно предсказать подобные случаи потепления из-за их сложных условий образования.

С 2003 по 2005 гг. разрушение озонового слоя опять достигло значительных размеров, в некоторой степени подобных, происходившим в период с середины 1990 по 2001 год (**см. рис. 11 в рамке и 11-2**). Сильное разрушение озона, обнаруженное в середине 1990 годов, за исключением 2002 года ожидается также в будущем. Существенное и длительное сокращение разрушения озонового слоя над Антарктикой, определяемое процессом восстановления озонового слоя требует полного вывода из потребления галогеносодержащих веществ (**см. вопросы 19 и 20**).

Рис. 11 в рамке. Аномальная озоновая дыра в Антарктике в 2002 году. Вид с космоса на озоновую Антарктическую дыру, наблюдавшуюся 24 сентября три последовательных года. В 2002 году дыра разделилась на две части и растянулась, сокращая общее наблюдаемое разрушение озона, по сравнению с 2001 и 2003 годами. Аномальное разрушение в 2002 году можно скорее отнести к раннему потеплению полярной стратосферы из-за изменений в погоде, возникшее в средних широтах, чем к сокращениям количества хлора и брома в стратосфере Антарктики.

Вопрос 12. Происходит ли разрушение Арктического озонового слоя?

Да, значительное разрушение Арктического озонового слоя происходит сейчас поздней зимой или весной (январь-апрель). Однако, максимальное разрушение, как правило, менее сильное, чем в Антарктике, и более изменчиво из года в год. Большая и регулярно возникающая озоновая дыра, такая как в Антарктической стратосфере, в Арктике не наблюдается.

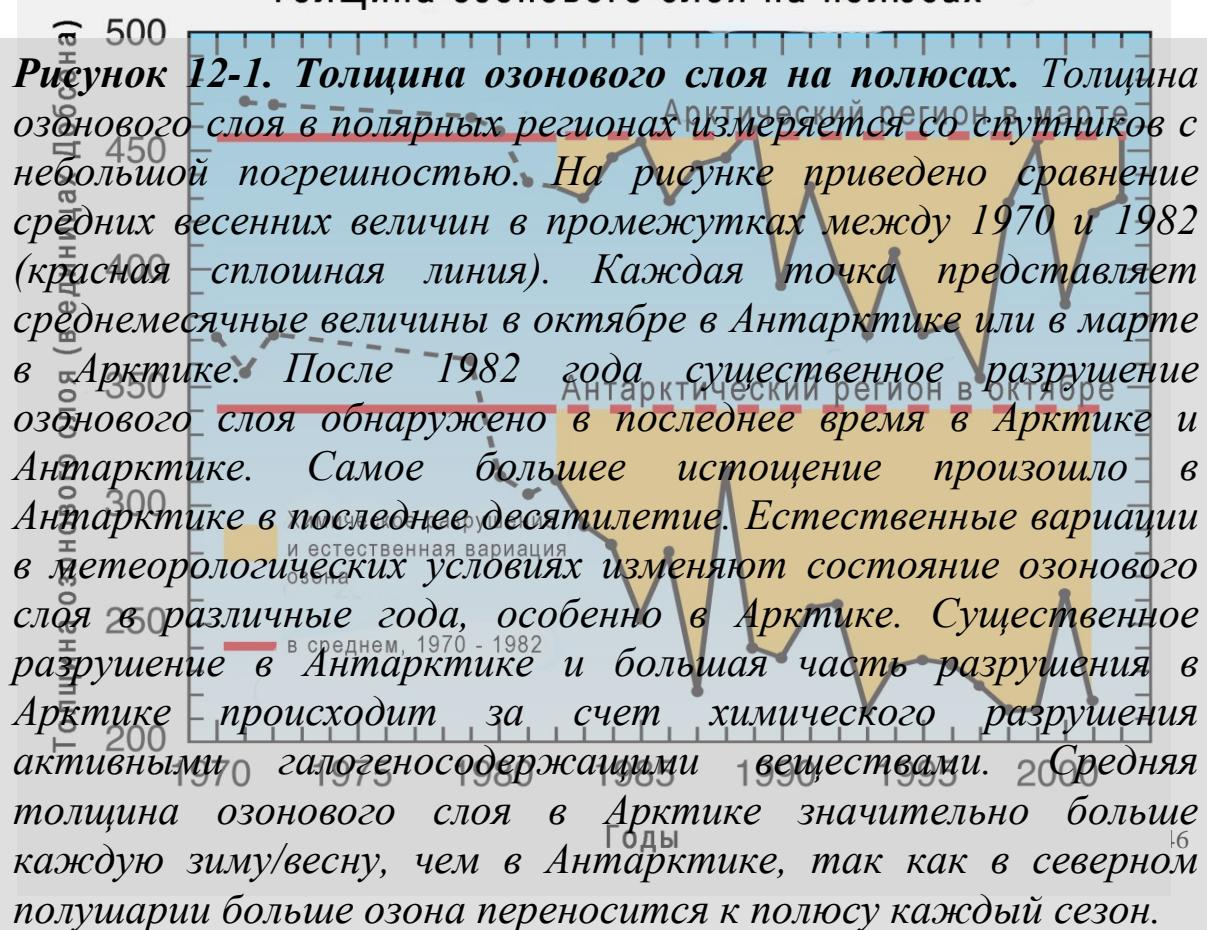
Значительное разрушение озона в Арктической стратосфере происходит в холодные зимы из-за активных галогеносодержащих веществ. Однако, это разрушение менее сильное, чем происходящее в Антарктике каждой зимой и весной. Хотя арктическое разрушение озона в общем-то не создает постоянные озоновые дыры на арктических картах содержания общего озона, тем не менее разрушение наблюдается в высотных профилях озона и в долгосрочных средних величинах полярного озона.

Высотные линии Арктического озона. Арктический озон измеряется при помощи тех же инструментов (см. вопрос 5), что и в Антарктике (см. вопрос 11). Измерения показывают изменения внутри озонового слоя, в вертикальной области, в которой содержится самое большое количество озона в стратосфере. В качестве примера, на рис. 11-2 показан профиль разрушения озона в Арктическом регионе 30 марта 1996 года, разрушение сравнивается с тем, которое было обнаружено в Антарктике. Профиль для 30 марта показывает намного меньшее разрушение по сравнению с линиями 2 октября в Антарктике. Некоторое сокращение в Арктическом озоновом слое происходит каждую зиму и весну.

Однако, ежегодного полного разрушения озонового слоя, которое сейчас происходит в Антарктической стратосфере, в Арктике не обнаружено.

Длительные изменения общего озона. Спутниковые наземные инструменты наблюдения могут быть использованы для контроля за средним содержанием общего озона в Арктическом регионе за последние три десятилетия и для сравнения с его содержанием в Антарктике (см. рис. 12-1).

Толщина озонового слоя на полюсах



Уменьшения по сравнению со средними величинами, зафиксированными до образования озоновых дыр (1970-1982 годы), были замечены в Арктике в начале 1980-х годов, когда подобные изменения уже происходили в Антарктике.

Уменьшения достигли максимальной отметки в 30%, но остались ниже тех, которые были зафиксированы в Антарктике, начиная с середины 1980-х годов. Межгодовые изменения Арктических и Антарктических средних озоновых величин отражают ежегодные изменения метеорологических условий, влияющих на величину низких полярных температур и перемещение воздуха внутри и за полярную стратосферу. Результат этих изменений обычно больше для Арктики, чем для Антарктики

Сравнение Арктики с Антарктикой. Арктическая зимняя стратосфера обычно теплее Антарктической (см. рис. 10-1). Более высокие температуры способствуют уменьшению образования полярных стратосферных облаков, превращения активных соединений хлора в ClO и, в результате, сокращают разрушения озона (см. вопрос 10). Кроме того, температура и условия ветра намного изменчивее в Арктике от зимы до зимы и во время зимнего периода, чем в Антарктике. Существует большая межгодовая разница в Арктических минимальных температурах и продолжительности температур образования полярных стратосферных облаков ранней весной. На протяжении некоторых арктических зим минимальные температуры недостаточно низкие для образования полярных стратосферных облаков. Сочетание этих факторов вызывает разрушение озона, каждый год непостоянное в Арктике, в некоторые годы разрушение озона небольшое или отсутствует вообще.

Также как и в Антарктике, разрушение озона в Арктике происходит поздней зимой или весной. Весной температуры в стратосфере достаточно высокие для завершения образования полярных стратосферных облаков и также самых эффективных химических реакций, разрушающих озон. Последующее перемещение богатого озоном воздуха в Арктической стратосфере вытесняет истощенный озоном воздух. В результате этого, содержание озона сохраняется до почти нормальных величин к следующей зиме.

Высокое содержание Арктического общего озона. Существует значительное различие между Северным и Южным полушариями в том, как богатый озоном стратосферный воздух перемещается в полярные регионы из нижних широт осенью и зимой. В северной стратосфере перемещение богатого озоном воздуха вниз и к полюсу – значительно. В результате чего, содержание общего озона в Арктике было намного выше, чем в Антарктике каждой зимой (см. рис. 12-1).

Вопрос 13. Насколько велико разрушение глобального озонового слоя?

Озоновый слой постепенно разрушается, начиная с 1980-х годов, и сейчас уменьшился в среднем на 4%. Среднее разрушение превышает естественные изменения озонового слоя. Это разрушение небольшое около экватора и увеличивается с широтой по направлению к полюсам. Большее среднее разрушение в полярных регионах, в основном является результатом ежегодного разрушения озона поздней зимой и весной.

Количество стратосферного озона начало уменьшаться на земном шаре с 1980-х годов. Среднее разрушение, которое за период с 1997 по 2005 гг. составило примерно 4% (см. рис. 13-1), больше, чем естественные изменения озона. Наблюдения, представленные на рис. 13-1, были сглажены для устранения регулярных вариаций содержания озона, происходящих в результате сезонных и солнечных эффектов (см. вопрос 14). Увеличение содержания активных галогеносодержащих веществ в стратосфере считается основной причиной этого среднего разрушения. Самое низкое количество озона за последние годы наблюдалось в 1991 году после извержения вулкана Пинатубо, вследствие которого в стратосфере увеличилось количество частиц, содержащих серу. Частицы остаются в стратосфере несколько лет, увеличивая эффективность активных веществ в разрушении озона (см. вопрос 14).

Наблюдаемое разрушение озона на земном шаре значительно изменяется с широтой (см. рис. 13-1). Самые большие разрушения происходят в высоких южных широтах, в результате сильного разрушения озона над Антарктикой каждый зимний и весенний период. Другие самые большие разрушения наблюдаются в северном полушарии, отчасти это происходит из-за зимних и весенних разрушений над Арктикой. Воздух, с малым содержанием озона над полярными регионами, распространяется от полюсов после каждого зимнего и весеннего периодов. Разрушение озона также происходит непосредственно на широтах между экватором и полярными регионами, но оно меньше из-за меньшего количества находящихся там активных галогеносодержащих веществ (см. вопрос 8).

Тропические регионы. В тропических регионах (между примерно 20° северной и южной широты от экватора (см. рис. 13-1)) разрушение общего озона небольшое или не происходит вообще. В этих регионах воздух из нижних слоев атмосферы в стратосферу попадает в течении 18 месяцев. В результате, превращение галогеносодержащих веществ в активные вещества сравнительно небольшое. Из-за низкого содержания активных веществ, разрушение общего озона в этом регионе также очень небольшое. Для сравнения, стратосферный воздух в полярных регионах находится в стратосфере в среднем от 4 до 7 лет, и содержание активных галогеносодержащих веществ намного выше.

Сезонные изменения. Величина разрушения глобального озона также зависит от времени года. Для сравнения со средним содержанием озона в 1964 - 1980 гг., среднее содержание в 2002 – 2005 годах было меньше примерно на 3% в северном полушарии (35° - 60° северной широты) и примерно на 6% меньше в южном полушарии (35°- 60° южной широты). Сезонные изменения также различны в двух полушариях. В летние/осенние периоды, снижение содержания общего озона - приблизительно 2% в северном полушарии и 5% в южном полушарии. Зимой/весной, снижение - приблизительно 5-6% в обоих полушариях.



Рисунок 13-1. Глобальные изменения общего озона. Спутниковые наблюдения показывают уменьшение глобальных содержаний озона за последние два десятилетия. На верхней части рисунка сравниваются глобальные содержания озона (ежегодные средние показатели) со средним показателем за период 1964 – 1980 гг. Сезонные эффекты и воздействие изменений солнечной активности исключены из этих показателей. В среднем, содержание глобального озона уменьшалось каждый год между 1980 г. и началом 1990-ых годов. Уменьшение увеличивалось в течение нескольких лет, пока вулканические аэрозоли от извержение вулкана Пинатубо в 1991 г. оставались в стратосфере. В настоящее время содержание глобального озона приблизительно на 4% ниже среднего показателя за период 1964 – 1980 гг. На нижней части рисунка сравнивается изменения озона между 1980 и 2004 годами для различных широт. Наибольшие уменьшения произошли в самых высоких широтах в обоих полушариях из-за большого зимнего/весеннего истощения в полярных областях. Потери в Южном полушарии больше, чем в Северном полушарии из-за Антарктического озоновой дыры. Долгосрочные изменения в тропиках являются намного меньшими, потому что содержание активных галогеносодержащих веществ меньше в тропической стратосфере.

Вопрос 14. Воздействуют ли на озоновый слой изменения солнечной активности и извержения вулканов?

Да, такие факторы, как изменения солнечной радиации, а также образование стратосферных частиц после вулканических извержений влияют на озоновый слой. Однако, ни один из этих факторов не может дать объяснения среднему уменьшению глобального общего озона, наблюдавшему последние два десятилетия. Если в будущих десятилетиях будут происходить большие вулканические извержения, разрушение озона будет увеличиваться в течение нескольких лет после извержения.

Изменения солнечной активности и увеличение содержания стратосферных частиц в результате вулканических извержений оказывают влияние на содержание стратосферного озона, но не являются причиной длительных уменьшений содержания общего озона.

Изменения солнечной активности. Образование стратосферного озона начинается, благодаря воздействию ультрафиолетовой радиации солнца (см. рис. 2-1). В результате, увеличение солнечной радиации приводит к увеличению количества озона в земной атмосфере. Величина солнечной радиации и количество солнечных пятен изменяются в течение хорошо известного одиннадцатилетнего солнечного цикла. Наблюдения за несколькими солнечными циклами (начиная с 1960-х годов) показали, что уровни глобального общего озона изменяются на 1 - 2% между максимумом и минимумом типичного цикла. Изменения солнечного излучения при длине волны, равной 10,7 см обычно используются для того, чтобы показать периоды максимального и минимального общего излучения (см. рис. 14-1). Солнечное излучение достигало максимальных значений в 1969, 1980, 1991 и 2002 годах. В 2006 г. солнечное излучение уменьшилось до своего минимального значения.

За последние два десятилетия количество среднего общего озона уменьшилось по всему земному шару. Средние значения в последние годы уменьшились примерно на 4% по сравнению со значениями до 1980-х годов (см. рис. 14-1). Значения содержания озона показаны с трехмесячным усреднением для устранения сезонных эффектов, но без сглаживания влияния изменений солнечной активности. За один и тот же период изменения солнечной активности показывают ожидаемый 11-летний цикл, но не показывают уменьшение со временем. По этой причине долговременные уменьшения содержания общего озона не могут возникать только из-за изменений солнечной активности. Большинство исследований о длительных изменениях озона представлены в международных научных докладах по воздействию 11-летнего солнечного цикла.

Прошлые извержения вулканов. Извержения вулканов выбрасывают в атмосферу серосодержащие вещества непосредственно в озоновый слой, вызывая образование дополнительных частиц, содержащих сульфаты. Частицы сначала образуются в стратосфере над вулканом, а затем распространяются во всей стратосфере по мере перемешивания воздуха. Присутствие вулканических частиц в стратосфере определяется наблюдением прохождения солнечного излучения через атмосферу. Когда в стратосфере присутствует большое количество частиц, прохождение солнечного излучения значительно уменьшается. Большие извержения вулканов Эль Чичон (1982) и Пинатубо (1991) являются недавними примерами событий, которые временно уменьшали солнечное излучение (см. рис. 14-1).

Лабораторные исследования и стратосферные наблюдения показали, что химические реакции на поверхности частиц, образовавшихся в результате вулканических извержений, увеличили разрушение озона, в результате увеличения количества высоко активных соединений (хлора и оксида хлора). Количество образовавшегося ClO пропорционально полному содержанию активного хлора в стратосфере (см. рис. 16-1). Разрушение озона увеличивается как следствие увеличения содержания ClO. Последнее большое извержение было извержением вулкана Пинатубо, которое привело к

десятикратному увеличению числа частиц, участвующих в реакциях разрушения озона. И Эль Чичон, и Пинатубо увеличили глобальное разрушение озона в течение нескольких лет (**см. рис. 14-1**). Однако, после нескольких лет, эффект воздействия вулканических частиц на озон уменьшается в следствии их постепенного удаления из стратосферы естественными воздушными перемещениями. Из-за удаления частиц, два больших вулканических извержения прошлых двух десятилетий не могут обеспечить долгосрочные уменьшения, наблюдаемые в содержании озона за тот же самый период.

Будущие извержения вулканов. Наблюдения и атмосферные модели показывают, что рекордно низкие уровни озона, зафиксированные в 1992 –1993 годах, являлись следствием относительно большого числа частиц, образованных в результате извержения вулкана Пинатубо, в сочетании с относительно большим количеством галогеносодержащих веществ, присутствующих в стратосфере в 1990-х годах. Если бы извержение вулкана Пинатубо произошло до 1980 года, изменения глобального озона были бы намного меньше наблюдавшихся в 1992-1993 годах, так как содержание галогеносодержащих веществ в стратосфере было меньше. В первых десятилетиях 21 века содержание галогеносодержащих веществ в глобальной атмосфере будет все еще значительно (**см. рис. 16-1**). Если в ближайших десятилетиях произойдут большие извержения вулканов, то разрушение озонового слоя увеличится на несколько лет после извержений. Если произойдет извержение, большее чем прошедшее извержение вулкана Пинатубо, то потери озона могут быть больше наблюдавшихся ранее и сохраняться дольше. Только позже в 21-ом столетии, когда содержание галогеносодержащих веществ уменьшится до значений наблюдавшихся до 1980 года, эффект воздействия вулканических извержений на озон может быть меньшим.

Глобальный озон, вулканические извержения и солнечный цикл

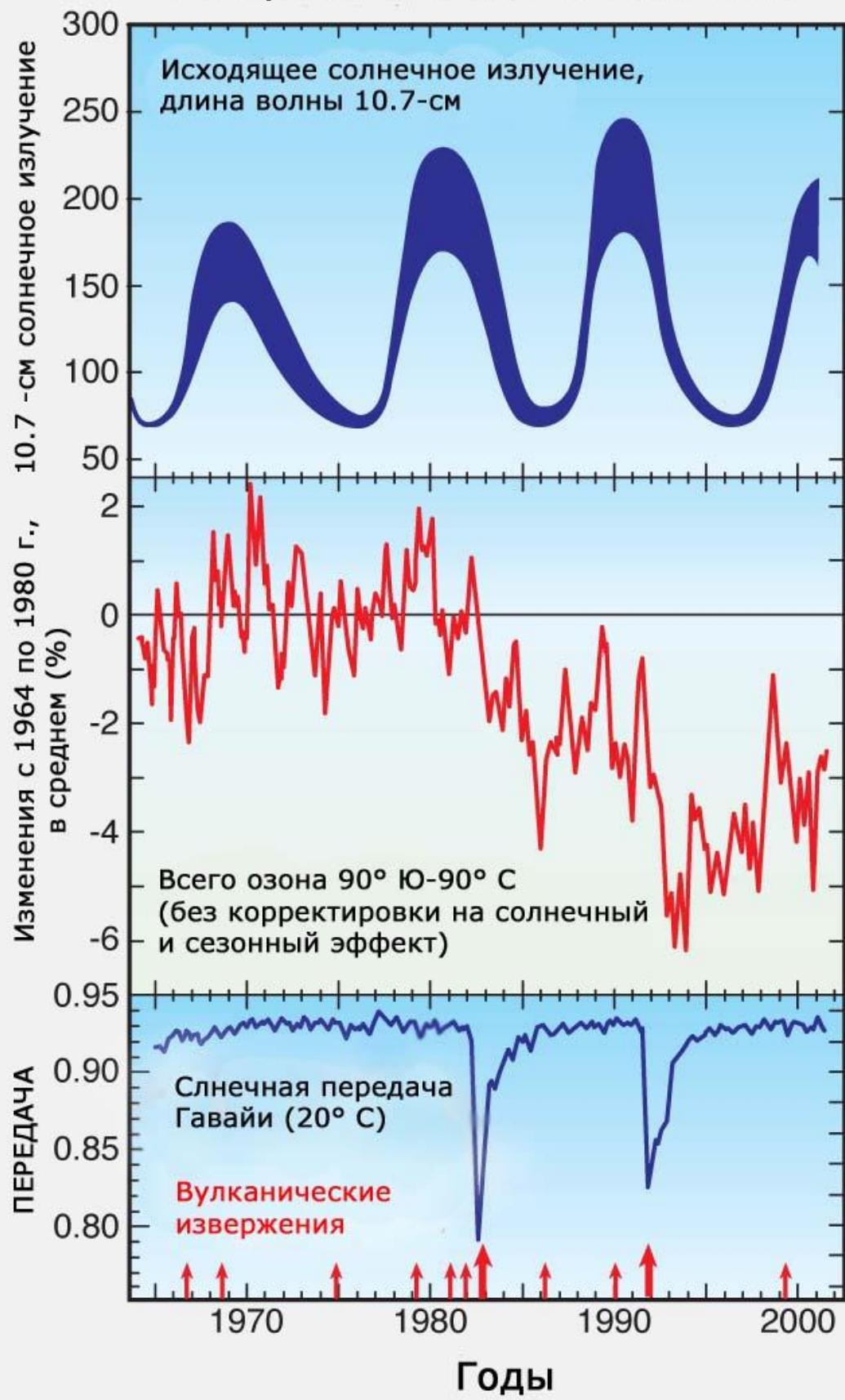


Рисунок 14-1. Изменения солнечной активности и вулканы. Общее содержание озона снизилось в начале 1980-х годов (см. среднюю часть рисунка). Приведенные содержания озона, сглажены за счет трехмесячного усреднения для устранения сезонных изменений, с сохранением изменений солнечной активности, как было сделано на **рис. 13-1**. Интенсивность солнечного излучения, которое инициирует процесс образования озона в стратосфере, изменяется по 11-летнему циклу. Солнечное излучение с длиной волны 10.7 см обычно применяется для демонстрации разницы максимальной и минимальной интенсивности солнечного излучения (см. верхнюю часть рисунка). Сравнение верхней и средней частей показывает, что циклические изменения солнечной активности не влияют на долговременное снижение содержания озона. В период с 1965 по 2002 гг. наблюдалось несколько вулканических извержений. Самые крупные последние извержения это Эль Чинон (1982) и Пинатубо (1991) (см. большие красные стрелки на нижней части рисунка). Вулканические извержения определяют уменьшение солнечного излучения на земную поверхность, так как образовавшиеся в результате извержений частицы, содержащие серу, попадают в стратосферу. Эти частицы увеличивают разрушение озонового слоя только временно, потому что они сохраняются в ней в течении только нескольких лет. Сравнение средней и нижней частей рисунка показывает, что вулканические извержения могут воздействовать на долговременное уменьшение содержания озона.

IV. РЕГУЛИРОВАНИЕ ОБРАЩЕНИЯ С ОЗОНОРАЗРУШАЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Вопрос 15. Регулируется ли производство и потребление озоноразрушающих веществ?

Да, производство и потребление озоноразрушающих веществ регулируется международным соглашением 1987 года, известным как «Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой» с его последующими поправками и дополнениями. Монреальский протокол, ратифицированный в настоящее время 191 страной, устанавливает правовые рамки ограничивающего контроля за национальным производством и потреблением озоноразрушающих веществ. Согласно протоколу производство и потребление всех основных галогеносодержащих веществ развитыми и развивающимися странами будет значительно уменьшено и прекращено до середины 21 века.

Монреальский протокол. В 1985 году соглашение, названное *Венской конвенцией по защите озонового слоя*, было подписано 20 странами в Вене. Подписавшие страны договорились принимать соответствующие меры по защите озонового слоя от последствий человеческой деятельности. Венская конвенция содействовала исследованиям, обмену информацией и будущим действиям по защите озонового слоя. В ответ на растущую заинтересованность, в 1987 году был подписан Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. Протокол установил правовые рамки ограничивающего контроля для развитых и развивающихся стран при производстве и потреблении галогеносодержащих веществ, вызывающих разрушение озона. Национальное потребление этих веществ определяется как количество производимых и импортируемых веществ, при исключении величины их экспорта в другие страны.

Поправки и дополнения. Как только после 1987 года научная база, касающаяся разрушения озона, стала более обоснованной, и стали доступны заменители и альтернативы для основных галогеносодержащих веществ, Монреальский протокол был подкреплен поправками и дополнениями. В них были добавлены новые контролируемые вещества, ускорены существующие меры контроля и определены даты прекращения производства определенных веществ. Первоначально протокол предусматривал только снижение производства хлорфтторуглеродов (ХФУ) и галонов. Лондонская поправка 1990 года к Монреальному протоколу предусматривала прекращение производства самых вредных озоноразрушающих веществ в развитых странах к 2000 году и в развивающихся – к 2010. Копенгагенская поправка 1992 года ускорила срок прекращения использования в развитых странах до 1996 года. Дальнейший контроль за озоноразрушающими веществами был установлен на последующих встречах в Вене (1995), Монреале (1997) и Пекине (1999).

Перспективы Монреального протокола. Будущее содержание в стратосфере активного хлора может быть спрогнозировано на основании положений Монреального протокола. Концепция активного стратосферного хлора является основой обобщенного эффекта, оказываемого на озоновый слой хлор- и бромсодержащими газами. Результат показан на **рис. 15-1** для следующих случаев:

- Увеличение продолжающегося производство на 3% в год при отсутствии протокола (развитие по обычному сценарию).
- Продолжающееся производство и потребление, допустимое первоначальными положениями Протокола, принятыми в Монреале в 1987 году.
- Ограниченнное производство, намеченное в последующих поправках и дополнениях: Лондон в 1990; Копенгаген в 1992; Пекин в 1999.
- Нулевые эмиссии основных озоноразрушающих веществ, начиная с 2007 года.

В каждом случае предполагаемое производство озоноразрушающих веществ приведет к некоторому возможному сценарию эмиссии в атмосферу. Сценарий без принятия Монреальского протокола при продолжении производства и использования хлорфтоглеродов и других озоноразрушающих веществ приведет к увеличению содержания активного

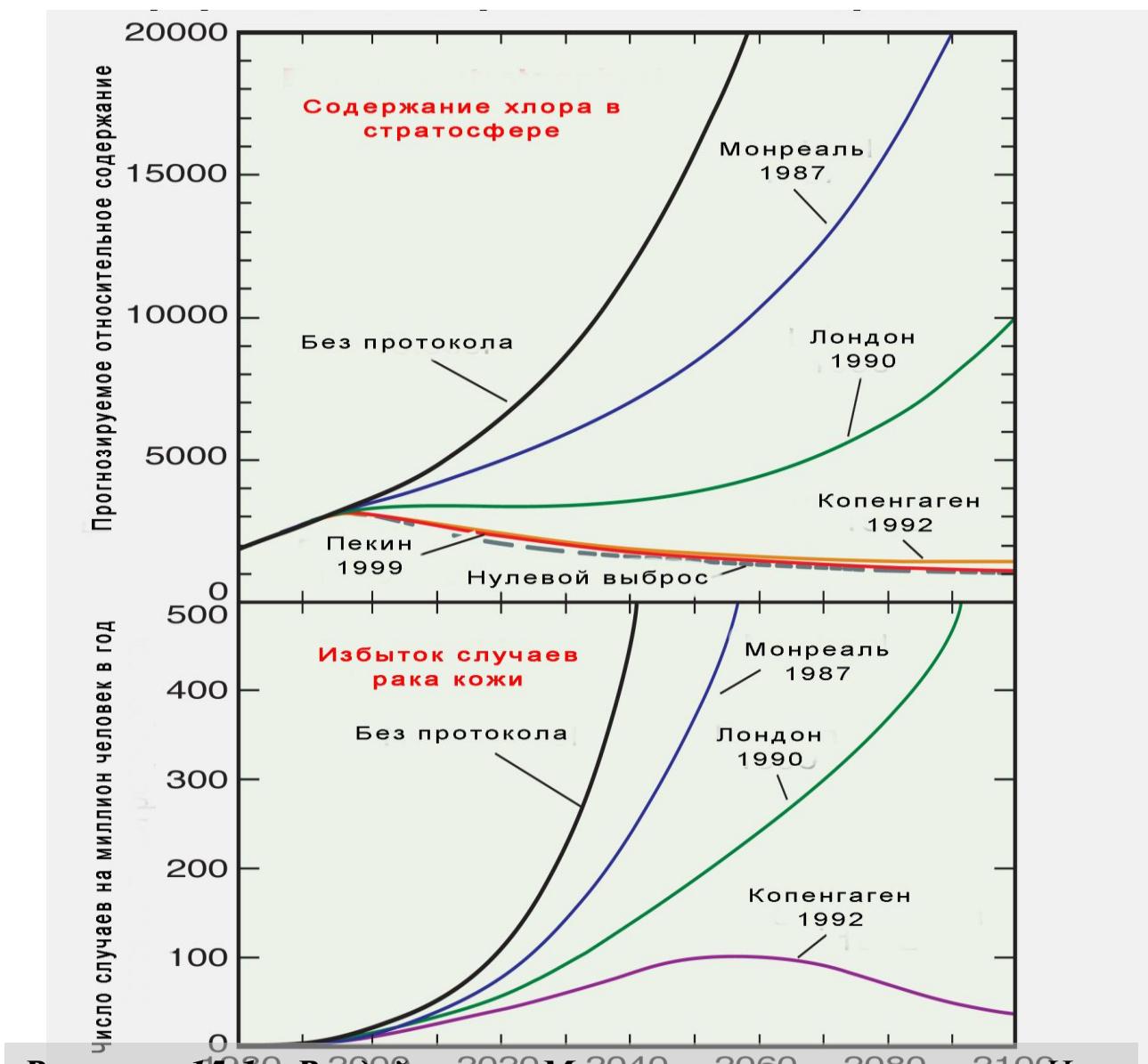


Рисунок 15-1. Воздействие Монреальского протокола. Цель Монреальского протокола достигается ограничением производства и потребления озоноразрушающих веществ. Прогноз будущих содержаний активного хлора в стратосфере, учитывающего суммарное воздействие хлора и брома, показан на верхней части рисунка, для сценариев: (1) не выполняется Монреальский протокол; (2) будет выполняться положения Монреальского протокола 1987 года; (3) будут выполняться требования последующих поправок. Города и годы указывают, где и когда были приняты поправки. Линия нулевых выбросов показывает гипотетический сценарий прекращения выбросов в 2007 г. Нижняя часть рисунка показывает, как изменится количество заболеваний раком кожи (см. вопрос 17) при различных сценариях в будущем.

стратосферного хлора к середине 2050-х годов в 10 раз, по сравнению с 1980 годом. Такие высокие содержания, вероятно, привели бы к увеличению разрушения глобального озона значительно большему, чем наблюдаемое в настоящее время. В результате, вредная ультрафиолетовая радиация значительно бы увеличилась на поверхности Земли, повышая уровень заболеваний раком (**см. нижнюю часть рис. 15-1 и вопрос 17**).

Положения Монреальского протокола, принятые в 1987 году, только бы замедлили приближение к высоким значениям активного хлора на одно или несколько десятилетий 21 века. Сейчас, в соответствие с Монреальским протоколом и его поправками, использование основных озоноразрушающих веществ, произведенных человеком, в конечном итоге будет прекращено, и количество активного стратосферного хлора постепенно уменьшится, достигнув в середине 21 века величин, равных значениям до 1980 года.

Нулевая эмиссия. Содержания активного хлора в будущих десятилетиях будут определяться эмиссиями галогеносодержащих веществ, произведенных в эти десятилетия, а также эмиссией веществ, которые в настоящее время используются или сохраняются в различных применениях. Например долговременное сохранение хлорфторуглеродов в охлаждающем оборудовании и пеноматериалах, также галлонов в оборудовании для пожаротушения. Некоторое продолжение производства и потребления озоноразрушающих веществ разрешено, особенно в развивающихся странах, в соответствии с поправками. Вклад этих продолжающихся эмиссий включен в величину активного хлора для случая «нулевой эмиссии» на **рис. 15-1**. В этом гипотетическом случае все эмиссии озоноразрушающих веществ приближаются к нулю в 2007 году. Сокращение содержания активного стратосферного хлора до величин, ожидаемых от Пекинской поправки 1999 года были бы относительно малыми.

Гидрохлорфторуглероды. Монреальский протокол предусматривает временное использование гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ), как веществ заменяющих основные галогеносодержащие вещества, таких как ХФУ-12. ГХФУ химически отличаются от других галогеносодержащих веществ тем, что, кроме атомов хлора и фтора, они содержат атомы водорода. ГХФУ используются в охлаждающем оборудовании, в пенообразователях и в качестве растворителей, ранее использовавших ХФУ. Активность в разрушении стратосферного озона ГХФУ составляют от 1 до 15% от активности ХФУ-12, так как они гораздо эффективнее химически удаляются из атмосферы уже в тропосфере. Это частично защищает стратосферный озон от галогенов, содержащихся в ГХФУ. Для сравнения, ХФУ и многие другие галогеносодержащие вещества химически инертны в тропосфере и поэтому достигают стратосферы без значительных потерь. Так как ГХФУ все таки вносят вклад в содержание галогенов в стратосфере, Монреальский протокол требует завершить производство и потребление ГХФУ в развитых и развивающихся странах к 2040 году. В соответствии с Решением XIX/6 Конференции Сторон в 2007 г. приняты следующие меры по ускорению прекращения использования ГХФУ:

1. Для Сторон, действующих в рамках параграфа 1 статьи 5 протокола (Стороны статьи 5), как базовый уровень принимается среднее потребление и производство за 2009 и 2010 гг.;
2. Потребление и производство замораживается, на базовом уровне в 2013 г.;
3. Стороны, действующие в рамках статьи 2 протокола (Стороны статьи 2), завершают ускоренное постепенное сокращение производства и потребления в 2020 г., на основе следующих шагов сокращения:
 - (a) к 2010 г. на 75%;
 - (b) к 2015 г. на 90%;
 - (c) Сохранение 0.5% для обслуживания периода 2020-2030 гг.;
4. Стороны статьи 5, завершают ускоренное постепенное сокращение производства и потребления в 2030 г., на основе следующих шагов сокращения:
 - (a) к 2015 г. на 10%;

- (b) к 2020 г. на 35%;
- (c) к 2025 г. на 67.5%;
- (d) Сохранение 2.5% для обслуживания периода 2030-2040 гг.

Гидрофторуглероды. Гидрофторуглероды (ГФУ) также используются как вещества заменяющие ХФУ и других галогеносодержащие вещества. ГФУ содержат только атомы водорода, фтора и углерода. Так как в состав ГФУ не входят атомы хлора и брома, они не вносят вклада в разрушение озона. Поэтому ГФУ не регулируются в рамках Монреальского протокола. Однако, ГФУ (также как все другие галогеносодержащие вещества) радиационно-активные вещества, поэтому они вносят свой вклад в вызванное человеческой деятельностью глобальное изменение климата, накапливаясь в атмосфере (см. вопрос 18). ГФУ включены в группу регулируемых веществ, внесенных в список Киотского протокола к Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций по изменению климата.

В целом Монреальский протокол обеспечил к 2006 г. существенное снижение производства озоноразрушающих веществ (см. рис. 15-2).

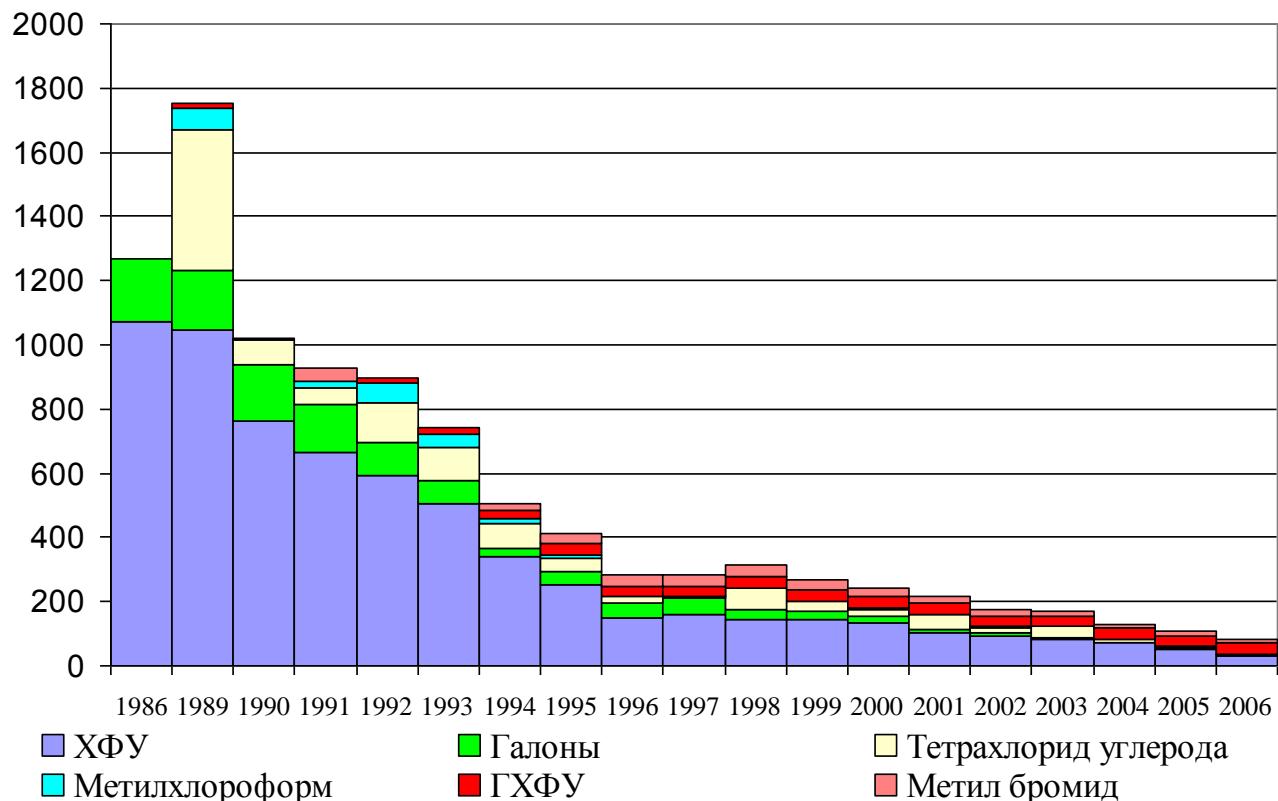


Рисунок 15-2. Тенденции сокращения производства озоноразрушающих веществ. Мировые объемы производства озоноразрушающих веществ(на рисунке они приведены в тысячах тонн с учетом озоноразрушающей способности) существенно уменьшились (использованы данные Озонового секретариата Программы ООН по окружающей среде). Как видно из рисунка, в последние годы основная доля мирового производства приходится на ХФУ и ГХФУ. Из приведенного рисунка становится понятным, почему необходимо было ускорить график прекращения потребления ГХФУ, которые в свое время были разработаны для замены ХФУ.

Поскольку собственного производства озоноразрушающих веществ в Кыргызской Республике не имеется, то рассмотрено только потребление, которое выглядит аналогично общемировым тенденциям (см. рис. 15-3). После начала деятельности в нашей республике по прекращению потребления озоноразрушающих веществ (в 2002 г.) заметно значительное снижение потребления.

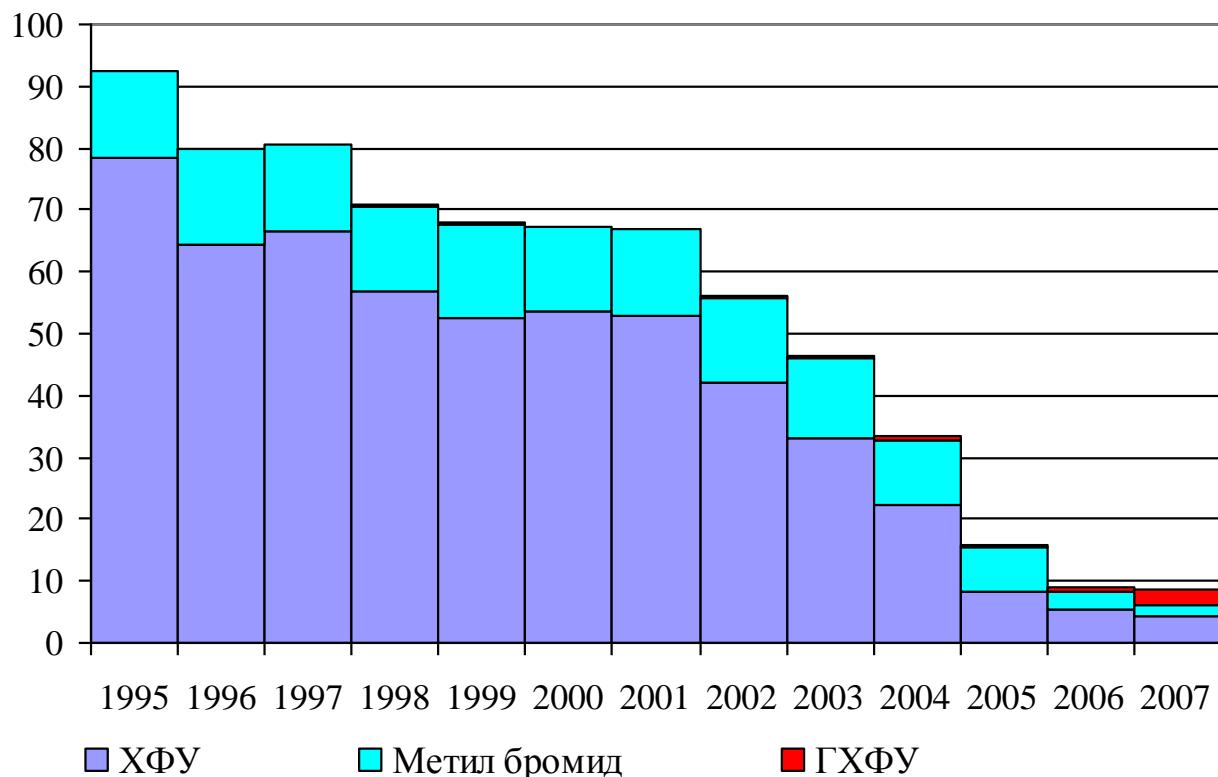


Рисунок 15-3. Тенденции сокращения потребления озоноразрушающих веществ в Кыргызской Республике. Объемы потребления озоноразрушающих веществ (на рисунке они приведены в тонн с учетом озоноразрушающей способности), начиная с 2002 г. заметно уменьшились (использованы данные Озонового центра Кыргызской Республики). Полное прекращение потребления XФУ ожидается к 2010 г., а метил бромида уже в 2008 г.

Вопрос 16. Позволило ли осуществление Монреальского протокола сократить количество озоноразрушающих веществ в атмосфере?

Да, результатом действия Монреальского протокола является то, что общее содержание озоноразрушающих веществ в атмосфере в последние годы начало уменьшаться. Если все государства продолжат соблюдать положения Монреальского протокола, уменьшение будет продолжаться в 21 веке. Содержание некоторых отдельных веществ, таких как галоны и гидрохлорфторуглероды (ГХФУ), все еще увеличивается в атмосфере, но начнет уменьшаться в следующих десятилетиях, если будет продолжено исполнение Монреальского протокола. К середине века фактическое содержание озоноразрушающих веществ должно снизиться до величин, существовавших до того, как в начале 1980-х годов начали образовываться Антарктические «озоновые дыры».

Активный стратосферный хлор. Монреальский протокол добился успехов в замедлении и прекращении увеличения содержания озоноразрушающих веществ в атмосфере. Важную роль в этом успехе играет изменение количества *активного стратосферного хлора*. Активный стратосферный хлор является мерой потенциала разрушения озона в стратосфере, полученной суммированием по взвешенным количествам всего хлора и брома. Взвешивание определяет различные воздействия веществ и большей эффективность при разрушении озона свойственную брому (см. вопрос 7). Хотя содержание хлора намного больше в стратосфере, чем брома (в 160 раз) (см. рис. 7-1), атомы брома приблизительно в 60 раз более эффективны, чем атомы хлора в химическом разрушении молекул озона. Увеличения эффективного стратосферического хлора в прошлые десятилетия вызвали истощение озона. Соответственно, озон, как ожидают, восстановится в будущем как результат уменьшения активного стратосферного хлора.

Изменения активного стратосферного хлора. Во второй половине 20 века, вплоть до 1990-х годов, количество активного хлора постоянно увеличивалось (см. рис. 16-1). Показанные величины были определены по содержанию галогеносодержащих веществ из измерений, исторических оценок содержания озона и будущих прогнозов. В результате регулирования Монреальского протокола, долговременное увеличение активного хлора замедлилось, достигло максимума и начало уменьшаться в 1990-х годах. Это небольшое и продолжающееся уменьшение означает, что воздействие на разрушение стратосферного озона начало уменьшаться в результате действия Монреальского протокола. Планируется продолжение уменьшения активного хлора на всем протяжении 21 века в том случае, если все государства продолжат выполнять положения Монреальского протокола. Уменьшение продолжится, потому что эмиссия сокращаются и из атмосферы естественными процессами разрушения постепенно удаляются галогеносодержащие вещества. Сокращение активного стратосферного хлора до значений, наблюдавшихся до 1980-х годов, потребует многих десятилетий, потому что время жизни галогеносодержащих веществ в атмосфере достигает 100 лет (см. рис. 16-1 и таблицу 7-1).

Сокращение отдельных источников галогеносодержащих веществ. Сокращение атмосферного содержания веществ в результате регулирования зависит от множества факторов, которые включают:

- (1) как быстро запасы веществ будут использоваться и выбрасываться в атмосферу;
- (2) время жизни до удаления вещества из атмосферы;
- (3) общая сумма веществ, которые уже накоплены в атмосфере.

Регулирование антропогенных эмиссий галогеносодержащих веществ согласно Монреальному протоколу рассматривается отдельно для каждого класса, содержащего одно или несколько веществ и основано на нескольких факторах. Факторы включают:

- (1) эффективность каждого класса в разрушении озона по сравнению с другими озоноразрушающими веществами;
- (2) наличие соответствующих альтернативных веществ для бытового и промышленного использования;
- (3) воздействие регулирования на развивающиеся страны.

Метил хлороформ и хлорфторуглероды. Самое большое уменьшение содержания галогеносодержащих веществ произошло для метил хлороформа (CH_3CCl_3) (см. рис. 16-1). Выполнение положений Монреальского протокола привело к сокращению общего производства почти до нуля. Атмосферное содержание быстро снизилось, так как метил хлороформ имеет короткое время жизни в атмосфере (около 5 лет). Кроме того, метил хлороформ используется, главным образом, в качестве растворителя и, следовательно, имеет не очень долговременный запас хранения, по сравнению с охлаждающим оборудованием. Уменьшение активного хлора в 1990-х годах явилось результатом, в основном, уменьшения содержания метил хлороформа в атмосфере. Значительные уменьшения эмиссий также произошли для хлорфторуглеродов ХФУ-11, ХФУ-12 и ХФУ-113, начиная с 1990-х годов. В результате содержание этих веществ в атмосфере достигло максимума, а содержание ХФУ-11 и ХФУ-113 несколько уменьшилось (см. рис. 16-1). Из-за более длительных периодов жизни в атмосфере (см. таблицу 7-1), содержание ХФУ в атмосфере уменьшается медленнее, чем содержание метил хлороформа.

Гидрофторхлоруглероды. Монреальским протоколом разрешается использование гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ), как временных заменителей ХФУ. В результате чего, содержание ГХФУ-22, ГХФУ-141b и ГХФУ-142b в атмосфере продолжает расти (см. рис. 16-1). ГХФУ целесообразно использовать в качестве заменителей ХФУ, так как они частично разрушаются в тропосфере в результате химических процессов, уменьшая, таким образом, их общее воздействие на разрушение стратосферного озона. Согласно Монреальскому протоколу, производство ГХФУ достигнет нуля в развитых странах к 2030 году, а в развивающихся – к 2040 (см. вопрос 15). Таким образом, будущие прогнозы (рис. 16-1) показывают, что содержание ГХФУ достигнет максимума в первых десятилетиях 21 века и, впоследствии, будет постоянно уменьшаться.

Галоны. Атмосферное содержание галона-1211, галона-1301и галона-2402 составляет значительную долю всех бромсодержащих веществ (см. рис. 7-1), и оно продолжает расти, несмотря на прекращение их производства в развитых странах в 1994 году (см. рис. 16-1). Увеличение содержания продолжается из-за того, что значительные резервы имеются в оборудовании для пожаротушения, и они постепенно высвобождаются, а производство и потребление в развивающихся странах все еще разрешено. Высвобождение хранящихся галонов может удержать атмосферное содержание галонов в 21 веке на высоком уровне.

Метил хлорид и метил бромид. Как метил хлорид (CH_3Cl), так и метил бромид (CH_3Br) - уникальные среди галогеносодержащих веществ, так как значительная доля их источников связана с естественными процессами (см. вопрос 7). Предполагается, что среднее атмосферное содержание метил хлорида, который не регулируется Монреальским протоколом, останется почти неизменным на всем протяжении нынешнего века. Ожидается, что к концу века метил хлорид будет составлять большую часть остающегося в атмосфере активного стратосферного хлора, так как содержание других газов, таких как ХФУ, значительно сократится (см. рис. 16-1). Содержание метил бромида, который регулируется согласно Монреальскому протоколу, уже уменьшилось в последние годы и прогнозируется дальнейшее уменьшение в результате постепенных сокращений производства в развитых и развивающихся странах. В течение следующих десятилетий, содержание метил бромида показано как практически постоянное на рис. 16-1. Однако, это содержание определено с большой неопределенностью, так как

количества прекращенных использований метил бромида согласно Монреальскому протоколу не известны достаточно точно в течение будущих лет.

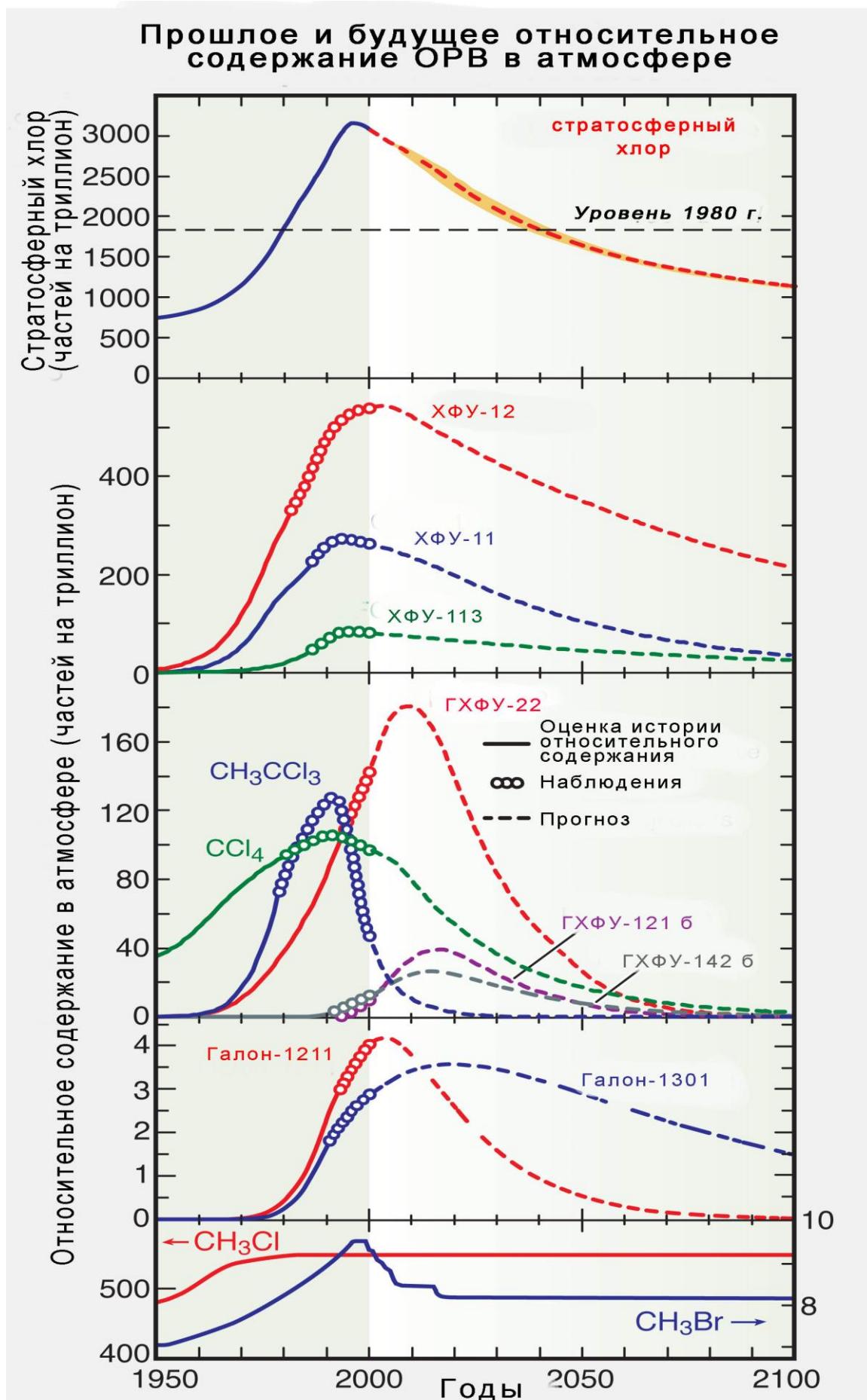


Рисунок 16-1. Изменения содержания озоноразрушающих веществ в атмосфере. Рост содержания стратосферного хлора в 20 веке снизился и пошел на убыль в последней декаде (см. левую часть рисунка). Значения активного стратосферного хлора, являющиеся оценкой потенциала разрушения озона в стратосфере, получены суммированием взвешенных количеств всех веществ, содержащих хлор и бром. Уровни активного стратосферного хлора, как показано здесь для средних широт снижаются до уровня 1980 года приблизительно в 2050 году. Для полярных регионов снижение к уровню 1980 года произойдет приблизительно в 2065 году. До 1980 года, озон не был значительно разрушен хлором и бромом, присутствовавшими тогда в стратосфере. Уменьшение в содержании активного стратосферного хлора является результатом сокращения эмиссии отдельных озоноразрушающих веществ. Полная эмиссия и атмосферные концентрации уменьшились и продолжают уменьшаться в результате всемирной поддержки положений Монреальского протокола (см. вопрос 15). Изменения в атмосферном содержании отдельных веществ над поверхностью Земли, показанное на рисунке, было получено, использованием комбинации прямых атмосферных измерений, исторических оценок и прогнозов на будущее. Ранее наблюдаемые увеличения ХФУ, наряду с CCl_4 и CH_3CCl_3 , значительно замедлились в основном за прошлое десятилетие. Содержание ГХФУ, которые используются как замена ХФУ, продолжает увеличиваться в текущем десятилетии. Содержание некоторых галонов также будет продолжать расти в будущем, пока накопленные запасы галонов не будут исчерпаны. Относительно меньшие уменьшения ожидаются для CH_3Br несмотря на ограничения на производство, так как имеются значительные естественные источники. Для CH_3Cl также имеются большие естественные источники, к тому же он не регулируется Монреальским протоколом. (См. рис. 7-1 для химических названий и формул. Единица "частей на миллиард" определена в подписи рис. 7-1).

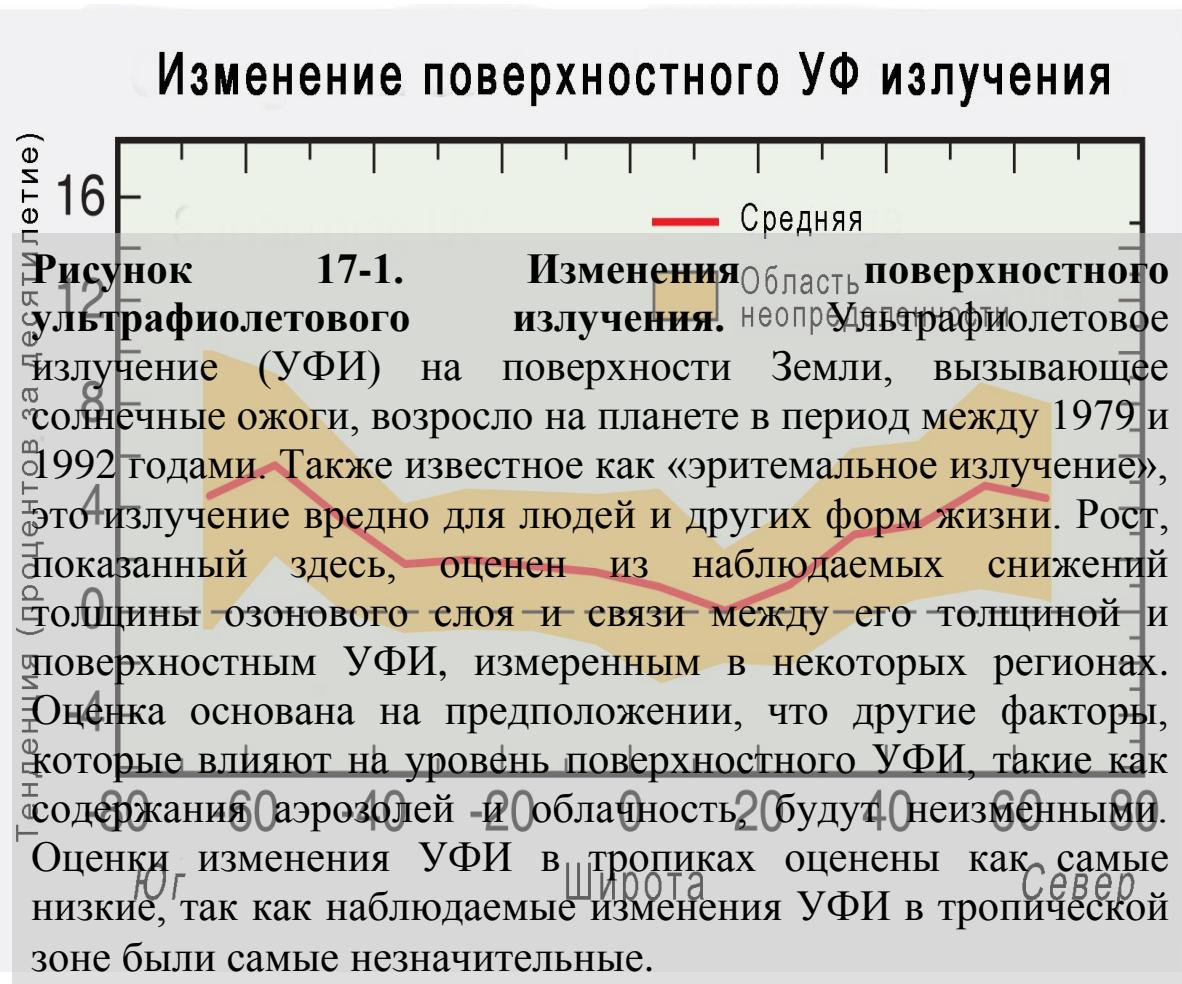
V. ПОСЛЕДСТВИЯ ИСТОЩЕНИЯ ОЗОНОВОГО СЛОЯ

Вопрос 17. Увеличивается ли приземное ультрафиолетовое излучение из-за разрушения озонового слоя?

Да, ультрафиолетовое излучение на поверхности Земли увеличивается по мере того, как уменьшается количество общего озона, так как озон поглощает ультрафиолетовое излучение солнца. Измерения, сделанные при помощи наземных приборов и ориентировочные подсчеты, выполненные с использованием спутниковых данных, подтвердили, что поверхностное ультрафиолетовое излучение увеличилось в тех районах, где наблюдалось разрушение озона.

Разрушение стрatosферного озона приводит к увеличению поверхностного ультрафиолетового излучения. Главным образом, происходит увеличение уровня солнечного излучения в диапазоне В (УФИ-В). УФИ-В определяется, как излучение с длиной волны от 280 до 315 нанометров. Изменения УФИ-В наблюдались непосредственно на поверхности и могут быть оценены от изменении озона.

Поверхностное излучение УФИ-В. Количество ультрафиолетового излучения, достигающего поверхности Земли, зависит в основном от количества озона в атмосфере. Молекулы озона в стратосфере поглощают УФИ-В, тем самым значительно уменьшая количество излучения, достигающего поверхности Земли (см. вопрос 3). Если в стратосфере уменьшается количество общего озона, то, как правило, увеличивается количество ультрафиолетового излучения, достигающего поверхности Земли. Эта взаимосвязь между общим озоном и поверхностным ультрафиолетовым излучением изучалась в различных местах при помощи прямых измерений озона и ультрафиолетового излучения. Реальное количество ультрафиолетового излучения, достигающего земли, зависит от многих дополнительных факторов, включающих положение солнца на небе, облачности и загрязнения воздуха. В основном, поверхностное ультрафиолетовое излучение в отдельных частях Земли изменяется на протяжении дня и сезона по мере того, как меняется положение солнца на небе.



Длительные изменения поверхностного ультрафиолетового излучения.

Спутниковые наблюдения длительных изменений глобального озона могут быть использованы для оценки изменений глобального поверхностного ультрафиолетового излучения, произошедшего за последние два десятилетия. Эти изменения вызывают интерес, так как ультрафиолетовое излучение может причинить вред человеку, другим формам жизни и материалам (см. вопрос 3). Количество ультрафиолетового излучения, вызывающего эритему или солнечный ожог у людей, часто оценивается отдельно. Долговременные изменения ультрафиолетового излучения, вызывающего солнечный ожог, в определенном регионе могут быть определены при помощи изменений общего озона над этим регионом. Результаты показывают, что среднее ультрафиолетовое излучение, вызывающее солнечный ожог, увеличивалось на несколько процентов в десятилетие за период с 1979 по 1992 год в ряде широт (см. рис. 17-1). Самые большие увеличения обнаруживаются в высоких полярных широтах в обоих полушариях. Как и ожидалось, самые большие увеличения происходят там, где наблюдаются самые большие уменьшения общего озона (см. рис. 13-1). Небольшие изменения ультрафиолетового излучения, вызывающего солнечный ожог, произошли в тропиках, где наименьшие долговременные изменения общего озона.

Изменения индекса ультрафиолетового излучения. Индекс ультрафиолетового излучения это единица измерения суточных поверхностных уровней ультрафиолетового излучения, которые относятся к влиянию ультрафиолетового излучения на человека. Индекс ультрафиолетового излучения применяется в международной практике для повышения осведомленности населения о вредном воздействии ультрафиолетового излучения на здоровье человека и необходимости принятия защитных мер. По существу, индекс является единицей измерения солнечного излучения, вызывающего ожог, в котором ультрафиолетовое излучение диапазона В является основным компонентом. Максимальный суточный индекс ультрафиолетового излучения изменяется в зависимости от региона и времени года, как показано для трех регионов на рис. 17-2. Высокие суточные величины, как правило, встречаются в самых низких широтах (тропиках) летом, когда полуденное солнце находится в зените. Величины в Сан Диего, Калифорния, например, обычно больше в течение всего года, чем величины, встречающиеся в Бэрроу, Аляска, расположенном на более высокой широте. При одинаковых широтах величины индекса ультрафиолетового излучения выше в горных регионах. Зимние и осенние величины доходят до нуля в периоды постоянной темноты в районах высоких широт. Наглядный пример того, как разрушение полярного озона увеличивает максимальный суточный индекс ультрафиолетового излучения, приведен на рис. 17-2. Нормальные весенние значения индекса ультрафиолетового излучения для Палмера, Антарктика, были определены при помощи спутниковых измерений, проведенных в период с 1978 по 1983 гг., до появления озоновой дыры над Антарктикой (см. красную пунктирную линию). В прошлое десятилетие (1991-2001), значительное и постоянное разрушение озона весной увеличило индекс ультрафиолетового излучения больше нормальных величин в течение нескольких месяцев (см. толстую красную линию). Теперь, весенний индекс ультрафиолетового излучения в Палмере, Антарктида (64° южной широты), иногда равен или даже превышает пиковые летние значения для Сан-Диего, Калифорния (32° северной широты).

Другие причины долговременных изменений ультрафиолетового излучения.

Интенсивность поверхностного ультрафиолетового излучения также может меняться в результате деятельности человека и изменения климата. Длительные изменения облачности, аэрозоли, загрязнение, а также снежный или ледяной покров могут вызывать длительные изменения поверхностного ультрафиолетового излучения. Измерения на некоторых участках указывают на то, что длительные изменения ультрафиолетового излучения являются результатом изменений одного или более из этих факторов. Влияние некоторых из этих изменений может быть сложным. Например, возрастание облачности

обычно является результатом уменьшения ультрафиолетового излучения ниже облаков, но может увеличить излучение над облаками (в горных регионах).

Изменения ультрафиолетового излучения и рак кожи. Случаи заболевания раком кожи возрастают с увеличением количества достигающего поверхности Земли ультрафиолетового излучения. Ученые, исследующие атмосферные явления, совместно с медиками, могут дать оценку того, как случаи заболевания раком кожи будут меняться в будущем.

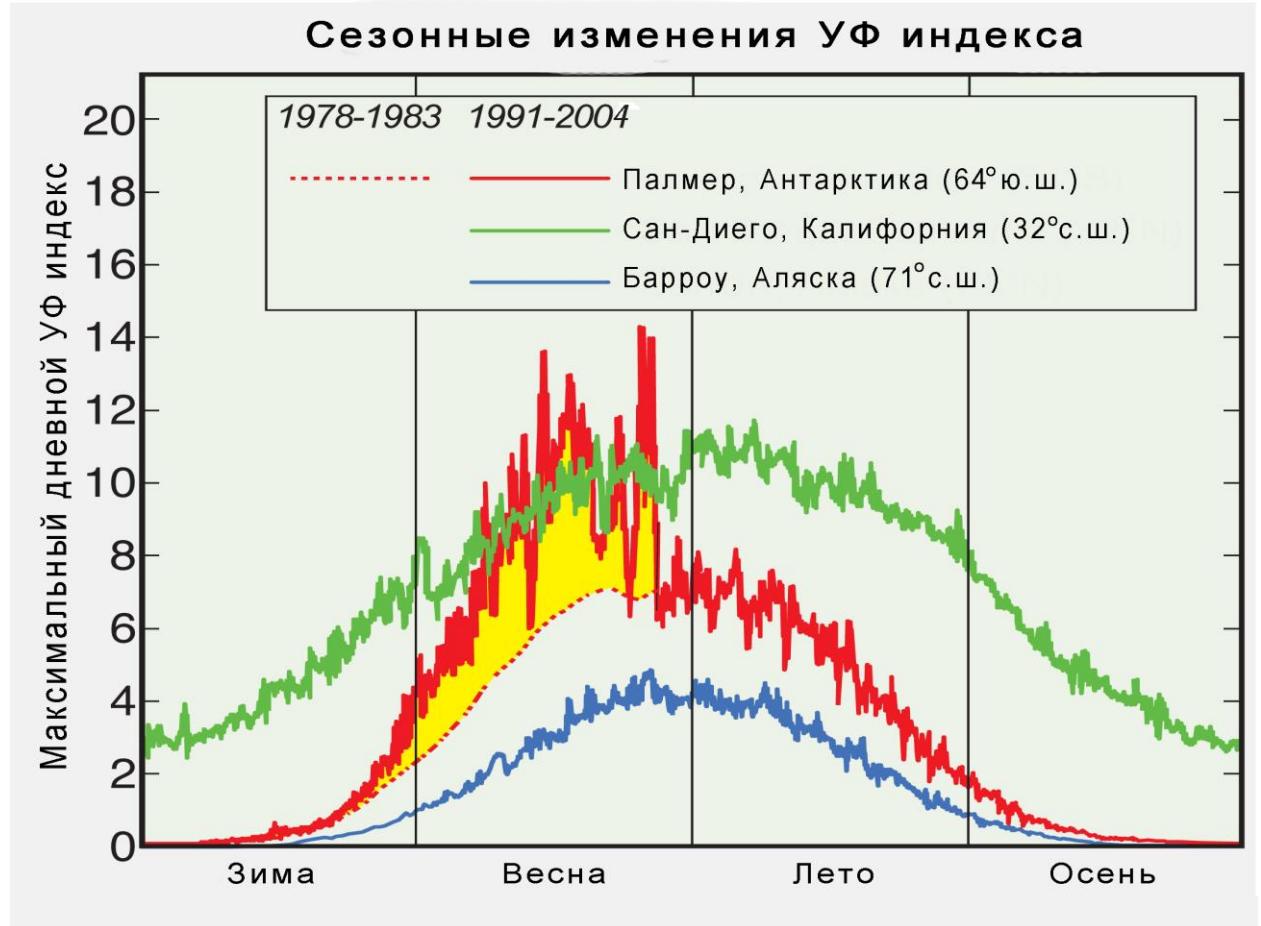


Рисунок 17-2. Изменения УФ индекса. Максимальный ежедневный УФ индекс является мерой вредного солнечного излучения в течение дня для определенного региона. УФИ-В, которое поглощается озоном, является основным вредным компонентом солнечного излучения. УФ индекс изменяется от широты и времени года с изменением положение солнца. Высокие величины дневного УФ индекса отмечены в тропиках, где полуденное солнце находится высоко на протяжении года и где содержание общего озона наименьшее. На рисунке сравнивается УФ индекс в трех регионах. УФ индекс в течении всего года выше в Сан-Диего (низкая широта) по сравнению с Барроу (высокая широта). Индекс нулевой в высоких широтах полярной зимой. Эффект Антарктического разрушения озона виден из сравнения данных для Палмера и Сан-Диего. Нормальные значения для Палмера, показанные для периода 1978-1983 гг. (когда не было озоновых дыр) показаны красным пунктиром. В 1991 - 2001 гг., Антарктическое разрушение озона увеличило величину УФ индекса в Палмере весной (см. желтую заштрихованную область). Величины в Палмере теперь иногда превышают значения наблюдаемые весной и даже летом в Сан-Диего, который расположен на более низкой широте.

Эти оценки основываются на понимании того, как увеличивается ультрафиолетовое излучение, вызывающее солнечные ожоги, по мере того, как разрушается общий озон и как изменяется разрушение общего озона от содержания активного стратосферного хлора (см. вопрос 16). Оценки будущих дополнительных случаев заболеваний раком кожи показаны на **рис. 15-1**, по прогнозам содержаний активного стратосферного хлора для различных сценариев, предполагая, что другие факторы (помимо озона) воздействия на поверхностное ультрафиолетовое излучение, останутся неизменными в будущем. Случаи заболеваний определены для условий США, т.е. специфическими распределениями по чувствительности к ультрафиолетовому излучению и по возрасту. Оценивался рост случаев заболеваний, дополнительно к тем которые наблюдались ранее в 1980 году, когда отсутствовало разрушение озона (приблизительно 2000 случаев на миллион), учитывая, что на солнце население находилось столько же времени. Оценки количества случаев учитывали, что рак кожи возникает только после солнечного излучения. Результаты показывают, что число случаев заболеваний будет расти до середины 21-го столетия. При выполнении положений Монреальского протокола к концу столетия, с ожидаемыми уменьшениями выбросов озоноразрушающих веществ, число случаев заболеваний снизится до уровня 1980 года. Ожидается, что без выполнения положений Монреальского протокола, количество случаев заболевания раком кожи существенно увеличится в течение 21-го столетия.

Вопрос 18. Является ли разрушение озонового слоя основной причиной изменения климата?

Нет, само по себе разрушение озонового слоя не является основной причиной изменения климата. Однако, из-за того, что озон поглощает солнечное излучение и является парниковым газом, изменения его состояния и изменения климата тесно связаны. Разрушение стратосферного озона и увеличения глобального тропосферного озона, наблюдавшиеся в последние десятилетия, внесли свой вклад в изменение климата. Этот вклад значителен, но не сравним с общим вкладом других парниковых газов в изменение климата. Озон и изменение климата также косвенно связаны, в следствии того, некоторые озоноразрушающие вещества являются одновременно и парниковыми газами.

Радиационное воздействие на изменения климата. Деятельность человека и естественные природные процессы привели к накоплению в атмосфере некоторых долгоживущих и радиационно-активных веществ, известных как «парниковые газы». Озон является парниковый газ, наряду с диоксидом углерода (CO_2), метаном (CH_4), закисью азота (N_2O) и галогеносодержащими веществами. Накопление этих веществ изменяет радиоактивный баланс атмосферы Земли: баланс между поступающим солнечным излучением и исходящим инфракрасным излучением. Парниковые вещества, как правило, изменяют баланс, поглощая исходящее инфракрасное излучение, вызывая потепление на поверхности Земли. Такое изменение радиоактивного баланса Земли называется *радиационным изменением климата*.

Результат суммарного радиационного воздействия от возрастания количества долгоживущих парниковых газов в индустриальную эпоху показан на **рис. 18-1**. Все эти изменения связаны с деятельностью человека. Позитивное радиационное воздействие ведет к потеплению, а негативное – к охлаждению поверхности Земли. Накопление диоксида углерода – самый большой источник изменения. Концентрации диоксида углерода увеличиваются в атмосфере, главным образом, в результате сжигания угля, нефтепродуктов и природного газа для получения энергии и в транспорте.

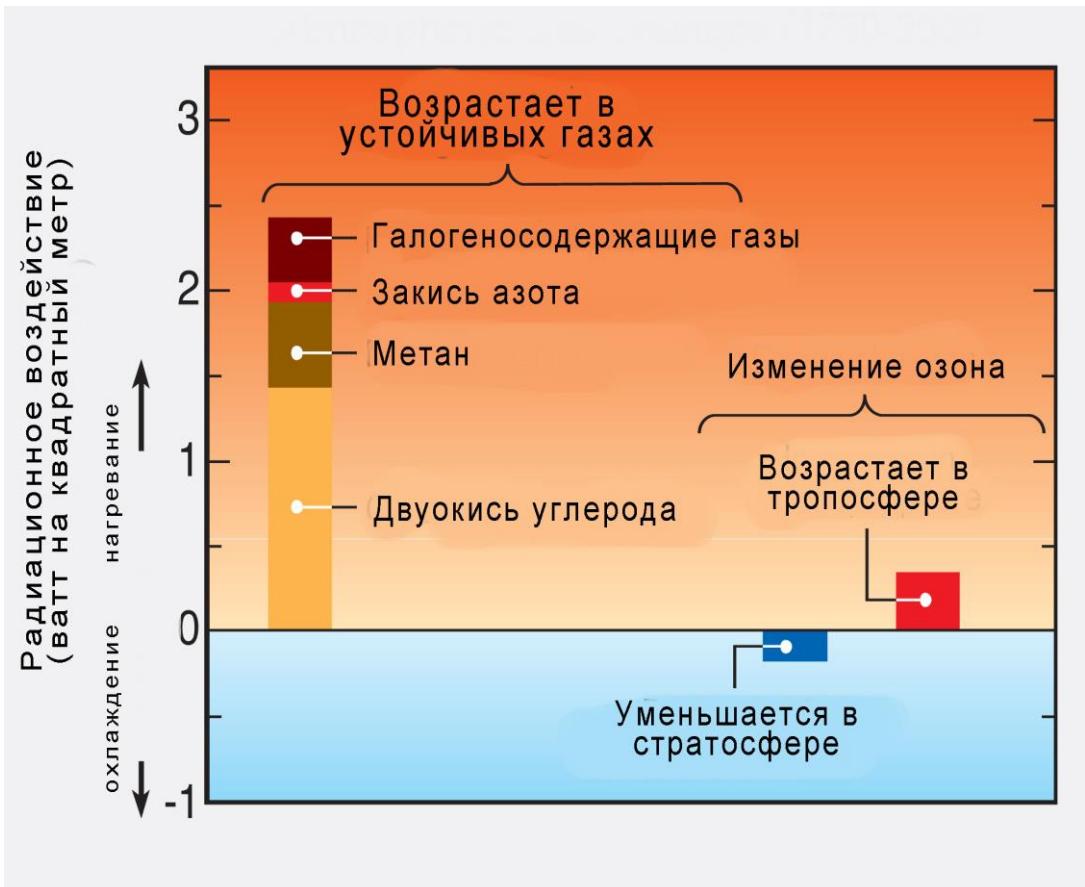


Рис. 18-1. Радиационное воздействие на изменение климата от изменения содержания различных веществ в атмосфере. Человеческая деятельность в индустриальную эпоху (с 1750 года) вызвала изменения в содержании некоторых долгоживущих веществ, что изменило радиационный баланс в атмосфере Земли. Эти вещества, известные как «парниковые газы», изменили радиационный баланс и, следовательно, климат. Согласно международным оценкам наибольшее радиационное воздействие оказывает диоксид углерода, затем метан, тропосферной озон, галогеносодержащие вещества (см. рис. 7-1) и закись азота. Рост содержания озона в тропосфере также является результатом человеческой деятельности. Радиационное воздействия от всех этих веществ являются положительными, т.е. ведущим к потеплению поверхности Земли. И наоборот, стратосферное разрушение озона определяет небольшой отрицательный эффект, который ведет к охлаждению. В следующие десятилетия, ожидается снижение содержания галогеносодержащих веществ и восстановление озонового слоя, уменьшающая потепление. Связь между этими двумя процессами является важным аспектом человеческого воздействия на изменение климата.

Атмосферное содержание диоксида углерода выросло примерно на 35%, по сравнению с ситуацией 250 лет назад в доиндустриальную эпоху.

Стратосферный и тропосферный озон. Стратосферный и тропосферный озон поглощает инфракрасное излучение с поверхности Земли, эффективно поглощая тепло в атмосфере. В результате, возрастание или убывание тропосферного или стратосферного озона приводит к изменению радиационного воздействия и представляет прямую связь между состоянием озонового слоя и изменением климата. В последние десятилетия стратосферный озон убывал при одновременном возрастании содержания хлор и бромсодержащих веществ в атмосфере, тогда как содержание озона в тропосфере возрастало в результате человеческой деятельности (**см. вопрос 3**). Разрушение стратосферного озона оказывает отрицательное воздействие на радиационное воздействие, а возрастание содержания тропосферного озона положительное (**см. рис. 18-1**). Радиационное воздействие от возрастания содержания тропосферного озона вносит больший вклад в изменение радиационного воздействия по сравнению с уменьшением содержания стратосферного озона. Отрицательное радиационное воздействие от разрушения озона в стратосфере перекрывается также гораздо более значительным положительным радиационным воздействием от увеличения содержания галогеносодержащих газов в атмосфере, являющихся причиной разрушения озонового слоя.

Галогеносодержащие вещества и гидрофтоглероды. Важным аспектом связи между проблемами разрушения озонового слоя и изменением климата является радиационное воздействие от галогеносодержащих веществ и гидрофтоглеродов (ГФУ). Галогеносодержащие вещества являются причиной разрушения озонового слоя (**см. вопрос 7**), а ГФУ используются как их альтернативы (**см. вопрос 15**). Эти вещества создают радиационное воздействие на атмосферу, но в различной степени. Основные вещества из каждой группы сравниваются на **рис. 18-2** (нижняя часть), используя такие понятия, как «озоноразрушающая способность» (OPC) и «потенциал глобального потепления» (ПГП), которые определяют эффективность каждого вещества в разрушении озона и изменении климата соответственно. OPC XФУ-11 и XФУ-12, а также ПГП диоксида углерода приняты за 1. Применительно к разрушению озона галоны являются более эффективными веществами (на единицу массы), а ГФУ не являются озоноразрушающими веществами (**см. вопрос 7**). Применительно к изменению климата все вещества вносят свой вклад, причем XФУ-12 и ГФУ-23 наибольший (на единицу массы). Действия Монреальского протокола (**см. вопрос 15**), которые привели к сокращению концентраций XФУ и увеличению концентраций ГФУ и ГХФУ, также сократили суммарное радиационное воздействие от этих веществ. Важно отметить, что несмотря на ПГП, который является весьма небольшим в сравнении с другими парниковыми газами, диоксид углерода является очень важным парниковым газом, связанным с человеческой деятельностью, так как его содержание в атмосфере значительно больше, чем содержание прочих веществ.

Относительная важность в общей эмиссии галогеносодержащих веществ и ГФУ применительно к разрушению озона и изменению климата показана по эмиссиям для одного года (2004) на нижней части **рис. 18-2**. Величины влияния оценены с учетом годовой общей эмиссии и OPC с ПГП. Результаты на нижней части рисунка показаны относительно XФУ-12, так как это вещество используется наиболее часто. Сравнение показывает, что важность эмиссий XФУ в 2004 г., превосходящую важность галонов, несмотря на их более высокую OPC, так как эмиссии XФУ более значительны. Аналогично, вклад эмиссий XФУ и ГХФУ-22 в 2004 г. в изменение климата больше, чем вклад галонов или ГФУ. Результаты 2004 г. показывают только приращение воздействия веществ на разрушение озона или изменение климата. Общее воздействие от них зависит от величины накопления в атмосфере, которое в свою очередь зависит от предыдущих объемов эмиссии и времени жизни в атмосфере (**см. вопросы 7 и 16**). С точки зрения воздействия на разрушение озона, относительный вклад озоноразрушающих веществ

может быть сравnen через их относительное воздействие к активному стратосферному хлору.

В сумме, основные галогеносодержащие вещества определяют положительное радиационное воздействие, которое сравнимо с воздействием метана, второго по значимости парникового газа. Ожидается, что в ближайшие десятилетия содержание этих озоноразрушающих веществ и соответствующее положительное радиационное воздействие уменьшатся (**см. вопрос 16**). Будущий рост эмиссий ГФУ, пока точно неопределенный, будет определять положительное радиационное воздействие, что будет компенсировать сокращение от галогеносодержащих веществ. Наконец, сокращение озоноразрушающих веществ приведет к сокращению разрушения стратосферного озона и соответствующему отрицательному радиационному воздействию.

Воздействие изменения климата на озон. Определенные изменения климата Земли могут в будущем оказывать влияние на озоновый слой. На стратосферный озон оказывают влияние изменения температур и ветры в стратосфере. Например, низкие температуры и сильные полярные ветры влияют на величину и значительность зимнего разрушения озона на полюсах. В то время как на поверхности Земли ожидается потепление как реакция на положительное радиационное воздействие, связанное с увеличением парниковых газов, то в стратосфере ожидается охлаждение. Более низкие температуры стратосферы увеличивают время, в течение которого полярные стратосферные облака присутствуют в полярных регионах и, в результате, возможно, увеличится зимнее разрушение озона. В верхней стратосфере, выше зоны образования полярных стратосферных облаков, более низкая температура стратосферы будет способствовать увеличению количества озона, так как более низкие температуры способствуют образованию озона (**см. вопрос 2**). Кроме того, изменения в составе атмосферы, которые приводят к потеплению климата, могут также изменить содержание озона (**см. вопрос 20**).

Рис. 18-2. Оценка озоноразрушающих веществ и их заменителей. Озоноразрушающие вещества (галогеносодержащие вещества), и их заменители могут быть сравнены через их озоноразрушающую способность (OPC) потенциал глобального потепления (ПГП). OPC оценена для 100 летнего временного интервала после эмиссии. ХФУ, галоны и ГХФУ – озоноразрушающие вещества (см. вопрос 7), а ГФУ, используемый как заменитель, не разрушают озон. OPC для ХФУ-11, ХФУ-12, и ПГП для CO₂ приняты как 1.0 по определению. Большие OPC или ПГП определяют больший потенциал для разрушения озона или изменения климата, соответственно. На верхней части рисунка сравниваются величины OPC и ПГП для эмиссии одинаковой массы каждого газа. OPC галонов значительно превышают значения для ХФУ. ГФУ имеют нулевую OPC. Все вещества имеют ПГП отличный от нуля, величины которого изменяются в широком диапазоне. На нижней части рисунка сравниваются вклады от эмиссии в 2004 г. каждого вещества, используя ХФУ-11 как базовый вклад. Каждая строка представляет результат глобальной эмиссии оценивается соответствующим значением OPC или ПГП. Сравнение показывает, что в 2004 г. эмиссии озоноразрушающих веществ в настоящее время вносят больший вклад, чем эмиссия веществ их заменяющих как в разрушение озона, так и в изменение климата. В будущем, в соответствии с действиями по Монреальскому протоколу, предлагается, что вклад озоноразрушающих веществ в изменение климата уменьшится, в то время как вклад заменяющих веществ увеличится.

VI. СТРАТОСФЕРНЫЙ ОЗОН В БУДУЩЕМ

Вопрос 19. Как будет определено восстановление озонового слоя?

Ученые предполагают обнаружить восстановление озонового слоя при помощи тщательных сравнений самых последних измерений содержания озона в атмосфере с прошлыми значениями. Возрастание общего содержания глобального озона и величина Антарктической озоновой дыры будут основными факторами при оценке восстановления. Естественные изменения количества озона будут ограничены по величине, как только восстановление в будущем произойдет.

Процессы восстановления. Обнаружение восстановления озоновый слой основано на сравнения последних содержаний озона с величинами, наблюдаемыми в прошлом. Учитывая важность этих результатов, озон будет вероятно измеряться в будущем непрерывно с использование разнообразных методов и подходов измерения (см. вопрос 5). Атмосферные компьютерные модели будут использоваться для предсказания будущих содержаний озона и соответствующих содержаний озоноразрушающих веществ и их заменителей и других влияющих факторов.

Процесс восстановления для содержания глобального озона на схематично показан **рис. 19-1**. Содержание озона уменьшилось от величин, наблюдавшихся до 1980 г. в следствии роста содержания озоноразрушающих веществ в стратосфере (см. вопрос 16). В будущем, при снижении содержания этих веществ, в результате действий по Монреальскому протоколу, ожидается, что содержание глобального озона восстановиться, приближаясь или даже превышаю уровень, наблюдаемый до 1980 г. (см. вопрос 20). Восстановление озонового слоя, связанное с уменьшением содержания озоноразрушающих веществ может быть описано, как процесс состоящий из трех стадий: (1) **Начальное замедление снижения содержания озона**, определяемое как появление статистически значимого сокращения в снижении содержания озона. (2) **Начало увеличения содержания озона (благоприятный поворот)**, определяемый как возникновение статистически значимого увеличения содержания озона выше предыдущих величин. (3) **Полное восстановление**, определяемое как стадия, на которой озон не подвергается значительному воздействию озоноразрушающих веществ, выброшенных в результате человеческой деятельности.

Каждая стадия восстановления приведена на **рис. 19-1**. Красная линия и заштрихованная область означают, соответственно, ожидаемую величину и диапазон неопределенности глобального содержания озона. Большой диапазон неопределенности отражает естественную изменчивость содержания озона в прошлом и потенциальную неопределенность в прогнозируемых глобальных содержаниях озона.

В процессе полного восстановления глобального озона, время возврата содержаний озона к величинам, наблюдавшимся до 1980 г. считается важным, потому что до 1980 г. озон не подвергался значительным воздействиям от человеческой деятельности. В результате, это время является полезным для, например, оценки времени, когда неблагоприятное воздействие ультрафиолетового излучения на человеческое здоровье и экосистемы, вызванное действием озоноразрушающих веществ на озоновый слой, станет незначительными. Диапазон неопределенности в результатах указывает, насколько содержание озона может быть ниже или выше уровня, наблюдавшегося до 1980 г. (см. вопрос 20). Широкий диапазон неопределенности для глобальных содержаний озона в заключительной стадии восстановления частично представляет трудность в точном прогнозе результатов будущих изменений климата и состава атмосферы (см. вопрос 20).

Естественные факторы. На состояние стратосферного озона оказывают влияние два важных естественных фактора, а именно изменение интенсивности солнечного

излучения и извержения вулканов (см. вопрос 14). Оценка восстановления озона должна включать воздействие этих естественных факторов. Воздействие солнечного излучения на озон достаточно предсказуемо, учитывая стабильные 11 летние солнечные циклы. Диапазон неопределенности **на рис. 19-1** включает в себя изменения солнечной активности. Вулканические извержения особенно важны, так как они увеличивают разрушение озонового слоя, вызванное активными галогеносодержащими веществами, но они непредсказуемы (см. рис. 16-1). Вулканическая активность в последующие десятилетия, когда содержание галогеносодержащих веществ в атмосфере еще велико, может временно снизить скорость восстановления озонового слоя.

Рис. 19-1. Стадии восстановления глобального озона.

Существенное разрушение озона от эмиссии озоноразрушающих веществ, являющейся результатом человеческой деятельности стало общепризнанным в 1980-ых. Ожидается, что выполнение требований Монреальского протокола по последовательному сокращению и прекращению эмиссий уменьшит содержание этих веществ в атмосфере уже в ближайшие десятилетия, обеспечивая восстановление содержания озона к величинам к близким к наблюдавшимся до 1980 г. Временной график процесса восстановления условно разделен на три стадии. Большой диапазон неопределенности иллюстрирует естественную изменчивость содержания озона в прошлом и сомнения в будущих содержаниях глобального озона. Когда озон достигнет заключительной стадии восстановления, глобальные содержания озона могут быть выше или ниже уровня до 1980 г., в зависимости от других изменений в атмосфере (см. вопрос 20).

Вопрос 20: Когда восстановится озоновый слой?

Ожидается, что озоновый слой восстановится к середине 21-го века; предполагая строгое выполнение положений Монреальского протокола. Выбросы веществ, содержащих хлор и бром, которые вызывают истощение озонового слоя, снизятся в грядущие десятилетия согласно положениям протокола. Однако, влияние изменения климата и других атмосферных факторов могут ускорить или замедлить процесс восстановления. Извержения вулканов в следующие десятилетия временно могут замедлить восстановление озонового слоя на несколько лет.

Источник галогена газовые сокращения. Ожидается, что разрушение озонового слоя, вызванное произведенными в результате человеческой деятельности веществами, содержащими хлор и бром, постепенно восстановиться примерно к середине 21 столетия, как результат снижения концентрации этих веществ в стратосфере. Снижение содержания активного стратосферного хлора произойдет вслед за сокращением эмиссий, которое ожидается при выполнении требований Монреальского протокола и поправок к нему (см. рис. 16-1). Сокращение эмиссий основано на предположение о полном согласии между развитыми и развивающимися странами. Замедление увеличений в атмосферном содержании и начальном снижении содержаний для некоторых галогеносодержащих веществ уже наблюдаются (см. рис. 16-1). Например, содержание метилхлороформа уже уменьшилось примерно на 90% от его максимальной величины. Химические свойства и процессы перемешивания определяют скорость с которой галогеносодержащие вещества исчезают из стратосферы. Время жизни в атмосфере галогеносодержащих веществ составляет до 100 лет (см. таблицу 7-1). Например, для ХФУ-12, с его временем жизни в атмосфере 100 лет, требуется 200 – 300 лет для того, чтобы он был удален из атмосферы, т.е. осталось менее 5% от начального содержания (см. рис. 16-1). Ожидается, что в средних широтах содержание активного хлора в стратосфере достигнет величин, наблюдавшихся до 1980 г., после 2050 г.

Прогноз. Компьютерные модели атмосферы используются для оценки прошлые изменений распределения глобального озона и для прогноза будущих изменений. Ученые обычно рассматривают два важных показателя – содержание глобального озона, усредненное между 60° северной и 60° южной широты и минимальное содержание озона в Антарктической “озоновой дыре”. Оба показателя отражают продолжающееся разрушение озона, которое началось после 1980 г. (см. рис. 20-1). Модели прогнозируют, что для среднеширотного озона (усредненных значений между 60° северной и 60° южной широты) первые две стадии восстановления (замедление снижения и благоприятный поворот (см. вопрос 19)), будут достигнуты к 2020 г. А полное восстановление, с достижением содержания озона уровня, наблюдавшегося до 1980 г., или даже с превышением этого уровня, ожидается к середине 21-ого столетия. Прогноз выполнен с некоторым диапазоном неопределенности в результате использования нескольких компьютерных моделей. Некоторые из этих моделей прогнозирует полное восстановление глобального озона в средних широтах задолго до того середины столетия.

Модели предсказывают, что содержание озона в Антарктике будет первые две стадии восстановления также будут достигнуты к 2020 г., но несколько более медленно, чем содержание глобального озона в средних широтах. Полные восстановление могло произойти к середине столетия, но некоторые модели показывают более позднее восстановление, между 2060 и 2070 гг. Снижения содержания активного стратосферного хлора произойдет несколько позже в Антарктике, по сравнению с более низкими широтами, потому что воздух в Антарктической стратосфере более консервативен (хуже перемешивается), чем воздух в нижних широтах. В результате сокращения выбросов, уменьшение содержания активного хлора до уровня, наблюдавшегося до 1980 г.,

произойдет на 10-15 лет позже в Антарктической стратосфере, по сравнению со средними широтами.

Отличия в атмосфере к 2050 г. Ожидается, что к середине 21 столетия, количество галогеносодержащих веществ в стратосфере будет совпадать с количеством наблюдавшимся до начала периода существенного разрушения, т.е. до 1980 г., (см. рис. 16-1). Однако, климат и другие атмосферные факторы не будут такими же самыми в 2050 г., как и в 1980 г. и это может определить отличие содержаний озона в 2050 г., которое прогнозируется в настоящее время по наблюдаемым условиям.

Рисунок 20-1. Прогноз восстановления глобального озона. Наблюдаемые значения содержания глобального озона (верхняя часть рисунка) и минимальные значения в сентябре/октябре над Антарктикой (нижняя часть рисунка) снизились с начала 1980-х годов. Со снижением эмиссий озоноразрушающих веществ в начале 21 века, прогнозируется рост содержаний глобального озона с возвратом к значениям 1980-х. Атмосферные компьютерные модели, которые рассчитывают изменения от содержания озоноразрушающих веществ и других атмосферных параметров, могут быть применены для прогноза роста содержания озона. Расчеты по этим моделям показывают, что полное восстановление ожидается в средних широтах к 2050 г. или даже ранее. Восстановление над Антарктикой должно произойти несколько позднее. Диапазон возможных прогнозов отражает неопределенности в составе атмосферы и других параметров между 1980 г., т.е. до появления озоновой дыры, и 2050 г.

На стратосферное содержание озона воздействует множество естественных и вызванных человеком факторов в дополнение к атмосферному содержанию галогеносодержащих веществ. Например, стратосферные температуры и перемещения воздушных масс, вулканические извержения, солнечная активность и изменения в составе атмосферы. Выделение воздействий этих факторов являются сложной задачей из-за сложности

атмосферных процессов, влияющих на озон. Прогноз восстановления озона, приведенный на **рис. 19-1 и 20-1** отражает попытки принять во внимание эти различные факторы. Например, с 1980 г. человеческая деятельность привела к увеличению содержания в атмосфере содержания основных парниковых газов, включая углекислый газ, метан, и закись азота. По международным оценкам накопление этих газов в атмосфере связано с повышением поверхностные температур и понижением стрatosферных температур, наблюдавшихся в течение последних десятилетий. Большие поверхностные температуры могут изменить эмиссии галогеносодержащих веществ из естественных источников. Более низкие температуры в верхней стратосфере (приблизительно на высоте в 40 км над поверхностью земли) ускоряют восстановление озона потому что реакции разрушения озона проходят более медленно. С другой стороны, уменьшение температур в полярной более низкой стратосфере в течение зимы могут увеличить возникновение полярных стратосферических облаков (ПСО) и, поэтому, могут ускорить химические реакции разрушения озона (**см. вопрос 10**). Кроме того, увеличение количества стратосферного водного пара, которое произошло за прошлые два десятилетия, мог также может увеличить возникновения ПСО и связанное с ними разрушение озона. Поэтому более прохладная и более влажная полярная стратосфера может задержать восстановление озона в полярной стратосфере, по сравнению с прогнозом, который основывается на составе атмосферы, наблюдавшем до 1980 г. Увеличенное содержание метана и закиси азота из-за человеческой деятельности также вызывает некоторых изменения в полном балансе химического образования и разрушения глобального стратосферного озона. Наконец, еще одним фактором, который не может быть точно учтен в моделях прогноза, являются большие вулканические извержения в ближайшие десятилетия. Большие извержения могут увеличить количество сульфатных аэрозолей в стратосфере в течение нескольких лет, временно сокращая глобальное содержание озона (**см. вопрос 14**). Как следствие этих потенциальных изменений, восстановление уровней активного стратосферного хлора и озона к уровням, наблюдавшимся до 1980 г., возможно, не произойдет в прогнозируемое время. В некоторых регионах стратосферы, содержание озона может остаться ниже уровней 1980 г., даже после того, как содержание активного хлора уменьшится до уровня 1980 г.

Приложение 1. Статус ратификации на 13 ноября 2007 г.

Страна	Венская конвенция	Монреальский протокол	Лондонская поправка	Копенгагенская поправка	Монреальская поправка	Пекинская поправка
Афганистан	17.06.2004	17.06.2004	17.06.2004	17.06.2004	17.06.2004	17.06.2004
Албания	08.10.1999	08.10.1999	25.05.2006	25.05.2006	25.05.2006	25.05.2006
Алжир	20.10.1992	20.10.1992	20.10.1992	31.05.2000	06.08.2007	06.08.2007
Ангола	17.05.2000	17.05.2000				
Антигуа и Барбадос	03.12.1992	03.12.1992	23.02.1993	19.07.1993	10.02.2000	
Аргентина	18.01.1990	18.09.1990	04.12.1992	20.04.1995	15.02.2001	28.08.2006
Армения	01.10.1999	01.10.1999	26.11.2003	26.11.2003		
Австралия	16.09.1987	19.05.1989	11.08.1992	30.06.1994	05.01.1999	17.08.2005
Австрия	19.08.1987	03.05.1989	11.12.1992	19.09.1996	07.08.2000	23.09.2004
Азербайджан	12.06.1996	12.06.1996	12.06.1996	12.06.1996	28.09.2000	
Багамы	01.04.1993	04.05.1993	04.05.1993	04.05.1993	16.03.2005	16.03.2005
Бахрейн	27.04.1990	27.04.1990	23.12.1992	13.03.2001	13.03.2001	
Бангладеш	02.08.1990	02.08.1990	18.03.1994	27.11.2000	27.07.2001	
Барбадос	16.10.1992	16.10.1992	20.07.1994	20.07.1994	10.12.2002	10.12.2002
Беларусь	20.06.1986	31.10.1988	10.06.1996	13.03.2007	13.03.2007	13.03.2007
Бельгия	17.10.1988	30.12.1988	05.10.1993	07.08.1997	11.08.2004	06.04.2006
Белиз	06.06.1997	09.01.1998	09.01.1998	09.01.1998		
Бенин	01.07.1993	01.07.1993	21.06.2000	21.06.2000		
Бутан	23.08.2004	23.08.2004	23.08.2004	23.08.2004	23.08.2004	23.08.2004
Боливия	03.10.1994	03.10.1994	03.10.1994	03.10.1994	12.04.1999	
Босния и Герцеговина	01.09.1993	01.09.1993	11.08.2003	11.08.2003	11.08.2003	
Ботсвана	04.12.1991	04.12.1991	13.05.1997	13.05.1997		
Бразилия	19.03.1990	19.03.1990	01.10.1992	25.06.1997	30.06.2004	30.06.2004
Бруней	26.07.1990	27.05.1993				
Болгария	20.11.1990	20.11.1990	28.04.1999	28.04.1999	24.11.1999	15.04.2002
Буркина Фасо	30.03.1989	20.07.1989	10.06.1994	12.12.1995	11.11.2002	11.11.2002
Бурунди	06.01.1997	06.01.1997	18.10.2001	18.10.2001	18.10.2001	18.10.2001
Камбоджа	27.06.2001	27.06.2001	31.01.2007	31.01.2007	31.01.2007	31.01.2007
Камерун	30.08.1989	30.08.1989	08.06.1992	25.06.1996		
Канада	04.06.1986	30.06.1988	05.07.1990	16.03.1994	27.03.1998	09.02.2001
Капо Верде	31.07.2001	31.07.2001	31.07.2001	31.07.2001	31.07.2001	
ЦАР	29.03.1993	29.03.1993				
Чад	18.05.1989	07.06.1994	30.05.2001	30.05.2001	30.05.2001	
Чили	06.03.1990	26.03.1990	09.04.1992	14.01.1994	17.06.1998	03.05.2000

Китай	11.09.1989	14.06.1991	14.06.1991	22.04.2003		
Колумбия	16.07.1990	06.12.1993	06.12.1993	05.08.1997	16.06.2003	15.09.2006
Коморы	31.10.1994	31.10.1994	31.10.1994	02.12.2002	02.12.2002	02.12.2002
Конго	16.11.1994	16.11.1994	16.11.1994	19.10.2001	19.10.2001	19.10.2001
Острова Кука	22.12.2003	22.12.2003	22.12.2003	22.12.2003	22.12.2003	22.12.2003
Коста Рика	30.07.1991	30.07.1991	11.11.1998	11.11.1998	01.12.2005	
Кот Дивуар	05.04.1993	05.04.1993	18.05.1994	08.10.2003		
Хорватия	21.09.1992	21.09.1992	15.10.1993	11.02.1997	08.09.2000	25.04.2002
Куба	14.07.1992	14.07.1992	19.10.1998	19.10.1998	12.09.2005	12.09.2005
Кипр	28.05.1992	28.05.1992	11.10.1994	02.06.2003	02.06.2003	02.09.2004
Чехия	01.01.1993	01.01.1993	18.12.1996	18.12.1996	05.11.1999	09.05.2001
КНДР	24.01.1995	24.01.1995	17.06.1999	17.06.1999	13.12.2001	13.12.2001
ДР Конго	30.11.1994	30.11.1994	30.11.1994	30.11.1994	23.03.2005	23.03.2005
Дания	29.09.1988	16.12.1988	20.12.1991	21.12.1993	24.09.2003	24.09.2003
Джибути	30.07.1999	30.07.1999	30.07.1999	30.07.1999	30.07.1999	
Доминика	31.03.1993	31.03.1993	31.03.1993	07.03.2006	07.03.2006	07.03.2006
Доминиканская Республика	18.05.1993	18.05.1993	24.12.2001	24.12.2001		
Эквадор	10.04.1990	30.04.1990	23.02.1993	24.11.1993	16.02.2007	
Египет	09.05.1988	02.08.1988	13.01.1993	28.06.1994	20.07.2000	
Сальвадор	02.10.1992	02.10.1992	08.12.2000	08.12.2000	08.12.2000	13.11.2007
Экваториальная Гвинея	17.08.1988	06.09.2006	11.07.2007	11.07.2007	11.07.2007	11.07.2007
Эритрея	10.03.2005	10.03.2005	05.07.2005	05.07.2005	05.07.2005	05.07.2005
Эстония	17.10.1996	17.10.1996	12.04.1999	12.04.1999	11.04.2003	22.12.2003
Эфиопия	11.10.1994	11.10.1994				
ЕС	17.10.1988	16.12.1988	20.12.1991	20.11.1995	17.11.2000	25.03.2002
Фиджи	23.10.1989	23.10.1989	09.12.1994	17.05.2000	19.02.2007	19.02.2007
Финляндия	26.09.1986	23.12.1988	20.12.1991	16.11.1993	18.06.2001	18.06.2001
Франция	04.12.1987	28.12.1988	12.02.1992	03.01.1996	25.07.2003	25.07.2003
Габон	09.02.1994	09.02.1994	04.12.2000	04.12.2000	04.12.2000	04.12.2000
Гамбия	25.07.1990	25.07.1990	13.03.1995			
Грузия	21.03.1996	21.03.1996	12.07.2000	12.07.2000	12.07.2000	
Германия	30.09.1988	16.12.1988	27.12.1991	28.12.1993	05.01.1999	28.10.2002
Гана	24.07.1989	24.07.1989	24.07.1992	09.04.2001	08.08.2005	08.08.2005
Греция	29.12.1988	29.12.1988	11.05.1993	30.01.1995	27.01.2006	27.01.2006
Гренада	31.03.1993	31.03.1993	07.12.1993	20.05.1999	20.05.1999	12.01.2004
Гватемала	11.09.1987	07.11.1989	21.01.2002	21.01.2002	21.01.2002	21.01.2002
Гвинея	25.06.1992	25.06.1992	25.06.1992			
Гвинея-Биссау	12.11.2002	12.11.2002	12.11.2002	12.11.2002	12.11.2002	12.11.2002
Гайана	12.08.1993	12.08.1993	23.07.1999	23.07.1999	23.07.1999	
Гаити	29.03.2000	29.03.2000	29.03.2000	29.03.2000	29.03.2000	
Гондурас	14.10.1993	14.10.1993	24.01.2002	24.01.2002	14.09.2007	14.09.2007

Венгрия	04.05.1988	20.04.1989	09.11.1993	17.05.1994	26.07.1999	23.04.2002
Исландия	29.08.1989	29.08.1989	16.06.1993	15.03.1994	08.02.2000	31.03.2004
Индия	18.03.1991	19.06.1992	19.06.1992	03.03.2003	03.03.2003	03.03.2003
Индонезия	26.06.1992	26.06.1992	26.06.1992	10.12.1998	26.01.2006	26.01.2006
Иран	03.10.1990	03.10.1990	04.08.1997	04.08.1997	17.10.2001	
Ирландия	15.09.1988	16.12.1988	20.12.1991	16.04.1996	06.10.2005	06.10.2005
Израиль	30.06.1992	30.06.1992	30.06.1992	05.04.1995	28.05.2003	15.04.2004
Италия	19.09.1988	16.12.1988	21.02.1992	04.01.1995	01.05.2001	22.10.2004
Ямайка	31.03.1993	31.03.1993	31.03.1993	06.11.1997	24.09.2003	24.09.2003
Япония	30.09.1988	30.09.1988	04.09.1991	20.12.1994	30.08.2002	30.08.2002
Иордания	31.05.1989	31.05.1989	12.11.1993	30.06.1995	03.02.1999	01.02.2001
Казахстан	26.08.1998	26.08.1998	26.07.2001			
Кения	09.11.1988	09.11.1988	27.09.1994	27.09.1994	12.07.2000	
Кирибати	07.01.1993	07.01.1993	09.08.2004	09.08.2004	09.08.2004	09.08.2004
Кувейт	23.11.1992	23.11.1992	22.07.1994	22.07.1994	13.06.2003	30.07.2007
Киргизстан	31.05.2000	31.05.2000	13.05.2003	13.05.2003	13.05.2003	05.10.2005
Лаос	21.08.1998	21.08.1998	28.06.2006	28.06.2006	28.06.2006	28.06.2006
Латвия	28.04.1995	28.04.1995	02.11.1998	02.11.1998	14.06.2002	09.07.2004
Ливан	30.03.1993	31.03.1993	31.03.1993	31.07.2000	31.07.2000	
Лесото	25.03.1994	25.03.1994				
Либерия	15.01.1996	15.01.1996	15.01.1996	15.01.1996	30.11.2004	30.11.2004
Ливия	11.07.1990	11.07.1990	12.07.2001	24.09.2004		
Лихтенштейн	08.02.1989	08.02.1989	24.03.1994	22.11.1996	23.12.2003	23.12.2003
Литва	18.01.1995	18.01.1995	03.02.1998	03.02.1998	17.03.2004	17.03.2004
Люксембург	17.10.1988	17.10.1988	20.05.1992	09.05.1994	08.02.1999	22.01.2001
Мадагаскар	07.11.1996	07.11.1996	16.01.2002	16.01.2002	16.01.2002	16.01.2002
Малавия	09.01.1991	09.01.1991	08.02.1994	28.02.1994		
Малайзия	29.08.1989	29.08.1989	16.06.1993	05.08.1993	26.10.2001	26.10.2001
Мальдивы	26.04.1988	16.05.1989	31.07.1991	27.09.2001	27.09.2001	03.09.2002
Мали	28.10.1994	28.10.1994	28.10.1994	07.03.2003	07.03.2003	25.03.2004
Мальта	15.09.1988	29.12.1988	04.02.1994	22.12.2003	22.12.2003	22.12.2003
Маршалловы острова	11.03.1993	11.03.1993	11.03.1993	24.05.1993	27.01.2003	19.05.2004
Мавритания	26.05.1994	26.05.1994	22.07.2005	22.07.2005	22.07.2005	
Маврикий ⁸	18.08.1992	18.08.1992	20.10.1992	30.11.1993	24.03.2003	24.03.2003
Мексика	14.09.1987	31.03.1988	11.10.1991	16.09.1994	28.07.2006	12.09.2007
Микронезия	03.08.1994	06.09.1995	27.11.2001	27.11.2001	27.11.2001	27.11.2001
Монако	12.03.1993	12.03.1993	12.03.1993	15.06.1999	26.07.2001	03.04.2003
Монголия	07.03.1996	07.03.1996	07.03.1996	07.03.1996	28.03.2002	
Черногория	23.10.2006	23.10.2006	23.10.2006	23.10.2006	23.10.2006	23.10.2006
Мороко	28.12.1995	28.12.1995	28.12.1995	28.12.1995		
Мозамбик	09.09.1994	09.09.1994	09.09.1994	09.09.1994		
Мьянма	24.11.1993	24.11.1993	24.11.1993			

Намибия	20.09.1993	20.09.1993	06.11.1997	28.07.2003	01.10.2007	01.10.2007
Науру	12.11.2001	12.11.2001	10.09.2004	10.09.2004	10.09.2004	10.09.2004
Непал	06.07.1994	06.07.1994	06.07.1994			
Нидерланды	28.09.1988	16.12.1988	20.12.1991	25.04.1994	21.02.2000	13.11.2001
Новая Зеландия	02.06.1987	21.07.1988	01.10.1990	04.06.1993	03.06.1999	08.06.2001
Никарагуа	05.03.1993	05.03.1993	13.12.1999	13.12.1999		
Нигер	09.10.1992	09.10.1992	11.01.1996	08.10.1999	08.10.1999	25.08.2005
Нигерия	31.10.1988	31.10.1988	27.09.2001	27.09.2001	27.09.2001	24.05.2004
Ниуэ	22.12.2003	22.12.2003	22.12.2003	22.12.2003	22.12.2003	22.12.2003
Норвегия	23.09.1986	24.06.1988	18.11.1991	03.09.1993	30.12.1998	29.11.2001
Оман	30.06.1999	30.06.1999	05.08.1999	05.08.1999	19.01.2005	19.01.2005
Пакистан	18.12.1992	18.12.1992	18.12.1992	17.02.1995	02.09.2005	02.09.2005
Палау	29.05.2001	29.05.2001	29.05.2001	29.05.2001	29.05.2001	29.05.2001
Панама	13.02.1989	03.03.1989	10.02.1994	04.10.1996	05.03.1999	05.12.2001
Папуа Новая Гвинея	27.10.1992	27.10.1992	04.05.1993	07.10.2003		
Парагвай	03.12.1992	03.12.1992	03.12.1992	27.04.2001	27.04.2001	18.07.2006
Перу	07.04.1989	31.03.1993	31.03.1993	07.06.1999		
Филиппины	17.07.1991	17.07.1991	09.08.1993	15.06.2001	23.05.2006	23.05.2006
Польша	13.07.1990	13.07.1990	02.10.1996	02.10.1996	06.12.1999	13.04.2006
Португалия	17.10.1988	17.10.1988	24.11.1992	24.02.1998	03.10.2003	08.05.2006
Катар	22.01.1996	22.01.1996	22.01.1996	22.01.1996		
Крея	27.02.1992	27.02.1992	10.12.1992	02.12.1994	19.08.1998	09.01.2004
Молдова	24.10.1996	24.10.1996	25.06.2001	25.06.2001	24.05.2005	05.12.2006
Румыния	27.01.1993	27.01.1993	27.01.1993	28.11.2000	21.05.2001	17.11.2005
Россия	18.06.1986	10.11.1988	13.01.1992	14.12.2005	14.12.2005	14.12.2005
Руанда	11.10.2001	11.10.2001	07.01.2004	07.01.2004	07.01.2004	07.01.2004
Сент-Киттс и Невис	10.08.1992	10.08.1992	08.07.1998	08.07.1998	25.02.1999	
Сент Люсия	28.07.1993	28.07.1993	24.08.1999	24.08.1999	24.08.1999	12.12.2001
Сент-Винсент и Гренадины	02.12.1996	02.12.1996	02.12.1996	02.12.1996		
Самоа	21.12.1992	21.12.1992	04.10.2001	04.10.2001	04.10.2001	04.10.2001
Сан-Томе и Принсипи	19.11.2001	19.11.2001	19.11.2001	19.11.2001	19.11.2001	19.11.2001
Саудовская Аравия	01.03.1993	01.03.1993	01.03.1993	01.03.1993		
Сенегал	19.03.1993	06.05.1993	06.05.1993	12.08.1999	12.08.1999	08.10.2003
Сербия	12.03.2001	12.03.2001	22.03.2005	22.03.2005	22.03.2005	22.03.2005
Сейшельы	06.01.1993	06.01.1993	06.01.1993	27.05.1993	26.08.2002	26.08.2002
Сьерра Леоне	29.08.2001	29.08.2001	29.08.2001	29.08.2001	29.08.2001	29.08.2001
Сингапур	05.01.1989	05.01.1989	02.03.1993	22.09.2000	22.09.2000	10.01.2007
Словакия	28.05.1993	28.05.1993	15.04.1994	08.01.1998	03.11.1999	22.05.2002
Словения	06.07.1992	06.07.1992	08.12.1992	13.11.1998	15.11.1999	23.01.2003

Соломоновы острова	17.06.1993	17.06.1993	17.08.1999	17.08.1999	17.08.1999	
Сомали	01.08.2001	01.08.2001	01.08.2001	01.08.2001	01.08.2001	01.08.2001
Южная Африка	15.01.1990	15.01.1990	12.05.1992	13.03.2001	11.11.2004	11.11.2004
Испания	25.07.1988	16.12.1988	19.05.1992	05.06.1995	11.05.1999	19.02.2002
Шри Ланка	15.12.1989	15.12.1989	16.06.1993	07.07.1997	20.08.1999	27.11.2002
Судан	29.01.1993	29.01.1993	02.01.2002	02.01.2002	18.05.2004	18.05.2004
Суринам	14.10.1997	14.10.1997	29.03.2006	29.03.2006	29.03.2006	29.03.2006
Свазиленд	10.11.1992	10.11.1992	16.12.2005	16.12.2005	16.12.2005	16.12.2005
Швеция	26.11.1986	29.06.1988	02.08.1991	09.08.1993	12.07.1999	28.03.2002
Швейцария	17.12.1987	28.12.1988	16.09.1992	16.09.1996	28.08.2002	28.08.2002
Сирия	12.12.1989	12.12.1989	30.11.1999	30.11.1999	30.11.1999	
Таджикистан	06.05.1996	07.01.1998	07.01.1998			
Таиланд	07.07.1989	07.07.1989	25.06.1992	01.12.1995	23.06.2003	14.11.2006
Македония	10.03.1994	10.03.1994	09.11.1998	09.11.1998	31.08.1999	23.05.2002
Того	25.02.1991	25.02.1991	06.07.1998	06.07.1998	26.11.2001	26.11.2001
Тонга	29.07.1998	29.07.1998	26.11.2003	26.11.2003	26.11.2003	26.11.2003
Тринидад и Тобаго	28.08.1989	28.08.1989	10.06.1999	10.06.1999	10.06.1999	29.10.2003
Тунис	25.09.1989	25.09.1989	15.07.1993	02.02.1995	19.10.1999	16.05.2005
Турция	20.09.1991	20.09.1991	13.04.1995	10.11.1995	24.10.2003	24.10.2003
Туркменистан	18.11.1993	18.11.1993	15.03.1994			
Тувалу	15.07.1993	15.07.1993	31.08.2000	31.08.2000	31.08.2000	04.10.2004
Уганда	24.06.1988	15.09.1988	20.01.1994	22.11.1999	23.11.1999	27.07.2007
Украина	18.06.1986	20.09.1988	06.02.1997	04.04.2002	04.05.2007	04.05.2007
Объединенные Арабские Эмираты	22.12.1989	22.12.1989	16.02.2005	16.02.2005	16.02.2005	16.02.2005
Англия	15.05.1987	16.12.1988	20.12.1991	04.01.1995	12.10.2001	12.10.2001
Танзания	07.04.1993	16.04.1993	16.04.1993	06.12.2002	06.12.2002	06.12.2002
США	27.08.1986	21.04.1988	18.12.1991	02.03.1994	01.10.2003	01.10.2003
Уругвай	27.02.1989	08.01.1991	16.11.1993	03.07.1997	16.02.2000	09.09.2003
Узбекистан	18.05.1993	18.05.1993	10.06.1998	10.06.1998	31.10.2006	31.10.2006
Вануату	21.11.1994	21.11.1994	21.11.1994	21.11.1994		
Венесуэла	01.09.1988	06.02.1989	29.07.1993	10.12.1997	13.05.2002	22.12.2006
Вьетнам	26.01.1994	26.01.1994	26.01.1994	26.01.1994	03.12.2004	03.12.2004
Йемен	21.02.1996	21.02.1996	23.04.2001	23.04.2001	23.04.2001	
Замбия	24.01.1990	24.01.1990	15.04.1994	11.10.2007	11.10.2007	11.10.2007
Зимбабве	03.11.1992	03.11.1992	03.06.1994	03.06.1994		
Всего	191	191	186	179	159	135