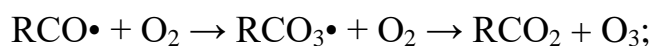
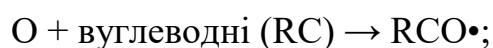
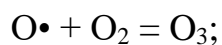
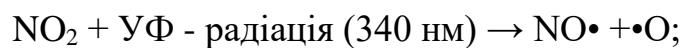


## Взаємодія забруднювачів в атмосфері та їх дія на навколишнє середовище

Потрапляючи в атмосферу, більшість токсичних хімічних сполук зазнає серйозних змін під дією УФ - радіації, вологи, озону і кисню повітря. Продукти цих реакцій, а також вихідні сполуки, які безпосередньо викинуті в атмосферу (первинні забруднювачі), взаємодіють між собою й утворюють іноді ще більш токсичні і небезпечні сполуки (вторинні забруднювачі).

Прикладом перетворень забруднювачів з утворенням ще більш токсичних речовин може служити взаємодія оксидів Нітрогену з олефінами, алкіл бензолами й альдегідами під впливом УФ-радіації, що призводить до утворення в атмосфері токсичних речовин групи ПАН:



Ця надзвичайно важлива фотохімічна реакція, до якої особливо легко вступають реакційноздатні олефіни (етилен, 2-метил-бутен-2, цис-бутен-2 та ін.), призводить до виникнення токсичних фотооксидантів – родоначалників смогу, шкідливого для здоров'я людини та рослин.

Час життя пероксидів зумовлений фотохімічним і термічним розпадом, тому взимку ці сполуки можуть зберігатися протягом 5-10 діб. Час життя органічних пероксінітратів у приземному шарі атмосфери складає декілька годин, в тропосфері – декілька місяців. Ці сполуки можуть переноситися на великі відстані; вони є "резервуаром" для оксидів Нітрогену та вільних радикалів.

Фотохімічні реакції не є єдиними реакціями в атмосфері. Там відбуваються численні перетворення за участю десятків тисяч хімічних сполук, проходження яких прискорюється радіацією (сонячна радіація, космічне випромінювання, радіоактивне випромінювання), а також каталітичними

властивостями присутніх у повітрі твердих частинок і слідів важких металів. Значних змін зазнають діоксин сульфуру і сірководень, що потрапляють у повітря, галогени і галогеновмісні сполуки, оксиди Нітрогену і аміак, альдегіди і аміни, сульфіді і меркаптани, нітросполуки й олефіни, поліядерні ароматичні вуглеводні і пестициди. Іноді ці реакції можуть служити причиною не тільки якісних, але й кількісних змін у атмосфері планети, що призводять до змін клімату на Землі. Акумулюючись у верхніх шарах атмосфери, фторхлоровуглеводні фотолітично розкладаються з утворенням радикалу хлору, що взаємодіє з озоном, зменшуючи його концентрацію в стратосфері. Аналогічний ефект спостерігається і при реакціях озону з оксидами Сульфуру, Нітрогену і вуглеводнями. У результаті розкладання внесених в ґрунт азотних добрив відбувається емісія в атмосферу NO, що взаємодіє з атмосферним озоном, перетворюючи його в кисень. Усі ці реакції зменшують вміст озону в шарах атмосфери на висоті 20-40 км, що захищають приземний шар атмосфери від сонячної радіації високої енергії.

Кислі гази, а потім і кислотні дощі порушують водний режим, впливають на функціонування транспортних систем. Випадання кислотних дощів призводить до закислення ґрунтів, погіршення їх агрохімічних властивостей.

У сучасній міській атмосфері звичайним явищем став смог, що містить крім диму, діоксин сульфуру  $SO_2$  і продукт його окислення  $H_2SO_4$ . Сірчана кислота є сильним агентом корозії, уражає іржею металеві споруди і вивітрює будівельні матеріали. Вона перетворює вапняк ( $CaCO_3$ ) у гіпс ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), що призводить до псування будівельних споруд, оскільки гіпс розчинний і вимивається дощем. Крім того, а ймовірно й більш важливим є те, що гіпс займає більший об'єм, ніж вапняк, у результаті чого виникає механічний тиск, і камінь розривається зсередини.

Високий вміст  $SO_2$  в повітрі безпосередньо впливає і на зростання захворюваності людей, і на зростання смертності. Встановлена пряма залежність між концентрацією  $SO_2$  в повітрі і частотою захворювання

населення хронічним бронхітом, яка зростає при сумісній дії SO<sub>2</sub> і пилу, а також оксидів Нітрогену.

Діоксид сульфуру токсичний не тільки для людини і тварин, а й для рослин, причому їх чутливість до шкідливої дії SO<sub>2</sub> проявляється при менших концентраціях ніж у тварин. Поглинання SO<sub>2</sub> рослинами призводить до порушення їх життєдіяльності, зокрема процесу фотосинтезу і деяких інших енергетичних процесів.

Так, при дії SO<sub>2</sub> в різних концентраціях і з різною експозицією спостерігалися такі зміни:

- 0,3 години – зменшення фіксації вуглекислого газу;
- 24 години – зменшення відкриття продихів;
- 1350 годин – пошкодження листя.

Дослідження показали, що пошкодження рослин в більшому ступені залежить від концентрації ніж від експозиції. Короткочасний вплив високих концентрацій зустрічається невчасно. Головну небезпеку для рослинності становить хронічний вплив низьких концентрацій SO<sub>2</sub>, які розповсюджуються на дуже великих територіях. При поглинанні SO<sub>2</sub> в клітинах утворюється сірчиста кислота, яка дисоціює на іони HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> і SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

При високих концентраціях SO<sub>2</sub>, очевидно, перший з наслідків полягає в деградації хлорофілу та хлоропластів, різкому погіршенні обміну речовин й можливій швидкій загибелі рослин. Стійкість рослин до SO<sub>2</sub> визначається двома факторами — активністю продиху листка та швидкості адсорбції SO<sub>2</sub> на поверхні листка, а також спроможності переводити токсичний сульфїт в неактивний сульфат.

Оксиди нітрогену, що присутні у фотохімічних смогах, ще більш токсичні, ніж діоксин сульфуру. Діоксид нітрогену викликає сенсорні, функціональні і патологічні ефекти у людини. Він може бути причиною захворювань дихальних шляхів.

Оксиди нітрогену можуть впливати на рослини трьома шляхами: прямим контактом, через кислотні опади і опосередковано – шляхом фото-

хімічного утворення таких окисників, як  $O_3$  і пероксиацетилнітрат (ПАН), які впливають на фотосинтез, викликають зменшення фіксації  $CO_2$  і зменшення кількості хлорофілу, пригнічують і інші енергопроцеси. В результаті дії діоксину нітрогену порушується фотосинтез та інтенсивність клітинного обміну, що призводить до відмирання частини листва. Небезпека пошкодження рослинності діоксином Нітрогену існує тільки у великих містах і промислових районах, де середня концентрація  $NO_2$  складає 0,2-0,3  $mg/m^3$ . Руйнуюча дія  $NO_2$  посилюється в присутності  $SO_2$ . Ці гази володіють синергізмом і в атмосфері вони часто присутні разом. В той час як дію одного  $NO_2$  багато рослин переносять в концентраціях до 0,35  $mg/m^3$ , в присутності  $SO_2$  така ж кількість  $NO_2$  може їм нашкодити.

Моноксид карбону  $CO$  — найбільш небезпечний і надзвичайно розповсюджений з газоподібних забруднювачів повітря, токсичність якого зумовлена реакцією з гемоглобіном крові. В присутності  $CO$  відбувається витіснення кисню з нестійкого комплексу оксигемоглобіну і утворення карб оксигемоглобіну, що призводить до порушення процесу переносу кисню із легень до тканин організму. Крім того  $CO$  може утворювати з металами високотоксичні сполуки – карбоніли.

Не менш небезпечним забруднювачем може бути  $O_3$ . Озон – найсильніший окислювач реагуючий практично з будь-якими речовинами, тому його присутність у повітрі тропосфери є небезпечною. Озон же стратосфери, як вже зазначалося, виконує захисну функцію і зменшення його кількості в цій області атмосфери може представляти небезпеку для біоти і, перш за все, для людини. Цей реакційно здатний газ дуже швидко руйнує подвійні зв'язки органічних молекул.

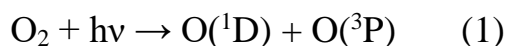
Раніше вважалося, що озон не може загрожувати людині та атмосфері взагалі з огляду на його малу концентрацію у приземному шарі повітря. Але наприкінці 30-х р. XX ст., виникла зворотна проблема – забруднення міського повітря техногенним фотохімічним смогом, головним діючим чинником якого є озон у концентрації до 2-3  $mg/m^3$ , що в 100-200 разів

перевищує його природний вміст. Головна умова утворення цього смогу – наявність у повітрі оксидів Нітрогену та канцерогенних поліциклічних вуглеводнів при відповідних метеорологічних умовах. Між оксидами Нітрогену та леткими вуглеводнями, наприклад відпрацьованими газами автомобілів, на сонячному світлі відбуваються різноманітні фотохімічні реакції, зокрема утворення озону. У великих містах у сонячну тиху погоду з температурною інверсією виникає густа димка – фотохімічний смог. Він вражає гостинність, подразнює дихальні шляхи та слизову оболонку очей людини. Вперше смог був описаний у Лос-Анжелесі й одержав назву лос-анжелеського, тепер такий смог створюються в багатьох містах світу. Особливо сприятливі умови для утворення фотохімічного смогу влітку у глибоких кар'єрах при інтенсивній роботі автотранспорту.

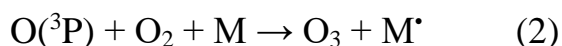
Можна відзначити дві характерні особливості озону – в містах вночі концентрація його знижується (до 30-40 ppb), в той час як у високогірних областях вона практично не змінюється протягом доби. Крім того взимку концентрація озону значно нижча, ніж влітку. Максимальна концентрація озону в промислових районах в декілька разів більша ніж в сільськогосподарських.. Багаторічні спостереження проведені в різних країнах, свідчать про сталість концентрації озону в атмосфері на рівні 0,12-0,14 ppb. Але при високій освітленості та великій концентрації оксидів Нітрогену та вуглеводнів в повітрі концентрація озону може бути більшою 0,2 ppb. В окремих випадках високі концентрації озону можуть спостерігатися декілька діб. Це негативно відображається на здоров'ї населення, до того ж при цьому зростає й концентрація сульфатних аерозолів, які беруть участь у формуванні кислотних дощів.

#### *Процеси утворення і руйнування озону в атмосфері*

При взаємодії з випромінюванням довжиною хвилі менше 242 нм молекула кисню дисоціює з утворенням двох атомів кисню. Залежно від величини енергії поглинутого кванта один або обидва атоми кисню, що утворюються можуть знаходитися у збудженому стані:

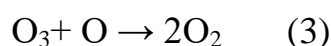


Залежно від енергії поглиненого кванта атом кисню, що утворюється за реакцією (1), може знаходитися в збудженому  $\text{O}({}^1\text{D})$  або в основному стані  $\text{O}({}^3\text{P})$ . Лише атом, що знаходиться в основному стані, здатний вступати в реакцію синтезу озону. Цей процес може бути представлений таким рівнянням реакції:



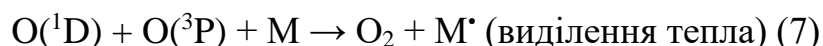
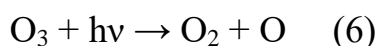
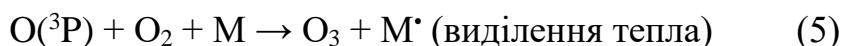
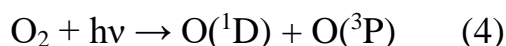
Участь збуджених атомів кисню в реакції (2) не призводить до синтезу озону, оскільки в цьому випадку навіть перерозподілом енергії за участю третього тіла не вдається стабілізувати молекулу озону.

Молекула озону може взаємодіяти з атомом кисню з утворенням двох молекул кисню:



Ця реакція, так звана реакція за участю "непарного кисню", призводить до стоку озону із стратосфери. Проте швидкість цієї реакції значно нижча швидкості реакції утворення озону, тому внесок реакцій за участю "непарного кисню" в процесі виведення озону з атмосфери незначний. Реакції утворення (2) і розкладання (3) озону часто називають нульовим циклом озону.

Фоторозкладання озону представляє собою реакцію, зворотну його утворенню. Це призводить до встановлення циклічного процесу утворення і розкладання озону, який в цілому описується рівняннями:



Загальним результатом цього циклу є те, що ультрафіолетове випромінювання Сонця перетворюється в теплову енергію. Озоновий цикл в стратосфері відповідальний за підняття температури, яка є максимальною в стратосфері.

В процесах і утворення і розпаду озону в незабрудненій стратосфері найактивнішу участь беруть два з трьох ультрафіолетів А, В, С. Всі короткохвильові фотони у сонячному випромінюванні вчені поділяють на:

- ультрафіолет - А, який непогано проходить крізь атмосферу, має помірну енергію, хімічно (але досить м'яко) діє на клітини нашої шкіри, бере участь в утворенні вітаміну Д, провокує характерну засмагу. Шкідливий лише в надмірних дозах;
- ультрафіолет – В з більшою на 20-40% енергію фотонів, яка виявляється цілком достатньою для розщеплення зв'язків у біомолекулах, що пошкоджує клітини і провокує небажані мутації (частина яких веде до раку шкіри – меланоми). Якщо вилучити з повітря озон, то решта газів погано поглинає цей вид ультрафіолету, його шкідлива дія на біосферу стане дуже небезпечною.
- Ультрафіолет – С із ще більшою енергією фотонів. На щастя, їх кількість мала, і частина газів атмосфери поглинає цей вид ультрафіолету.

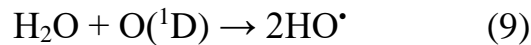
У процесі поглинання УФ-С "парним" киснем  $O_2$  у верхній стратосфері вилучається цей найнебезпечніший фотон і утворюються два атоми кисню. Озон же чудово поглинає УФ-В, розкладаючись на атом кисню і молекулу "парного" кисню. Отже, у вічному циклі утворення-розпаду озону з потоку сонячного випромінювання вилучаються якраз ті фотони, що становлять серйозну небезпеку для рослин і тварин на поверхні Землі.

В утворенні та руйнації озону атмосфери суттєву роль відіграють й інші компоненти повітря – основні так і домішкові. Значний внесок у процес руйнування озону вносять ланцюгові процеси, що протікають за участю гідроксидних радикалів (гідрогенний цикл), оксидів Нітрогену (нітрогенний цикл), сполук хлору і броду (хлорний і бромний цикли). Розуміння їх впливу цікаво як з точки зору більш глибокого розуміння механізму утворення озону в атмосфері, так і з точки зору впливу антропогенних факторів на концентрацію озону в атмосфері.

*Гідрогенний цикл.* При поглинанні кванту світла з довжиною хвилі, меншою 240 нм, молекули води можуть розпадатися з утворенням активного гідроксидного радикала і атомарного водню:

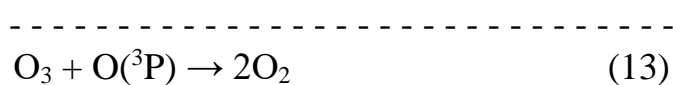
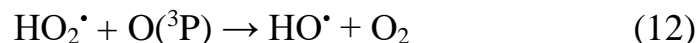
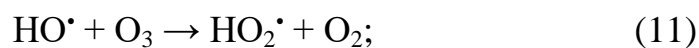


Гідроксильні радикали утворюються й при взаємодії молекул води або метану із збудженим атомом кисню:

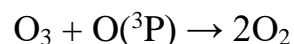
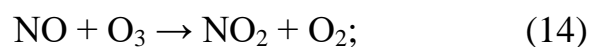


Шлях молекул води із тропосфери в стратосферу непростий, оскільки, відповідно до законів атмосферної динаміки, перенос мас повітря через тропосферу практично не відбувається, за винятком потужних купчастих хмар. Під дією УФ - випромінювання молекули води руйнуються, утворюючи гідроксильний радикал OH, що і дає початок гідрогенному циклу.

Гідроксильний радикал, що утворився в цих процесах, може вступити в реакцію з озоном. Продуктами цієї взаємодії є гідропероксидний радикал і молекула кисню. Гідропероксидний радикал при взаємодії з атомарним киснем в основному стані утворює молекулу кисню і гідроксильний радикал. Гідрогенний цикл замикається, але при цьому повністю порушується нульовий цикл озону:



*Нітрогенний цикл.* Оксид нітрогену при взаємодії з озоном окислюється до діоксиду нітрогену, але при взаємодії NO<sub>2</sub> з атомарним киснем в незбудженому стані знову утворюється оксид нітрогену. Азотний цикл замикається, але при цьому порушується нульовий цикл озону:



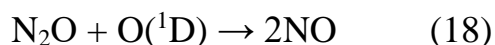


Це так званий нітроген ний цикл Крутцена. З цієї послідовності реакцій видно, що NO збільшує швидкість розкладання O<sub>3</sub>. Хімічний стан NO в кінцевому результаті не змінюється, тобто він діє як каталізатор. Необхідний для другої реакції атомарний кисень може утворюватися в результаті реакції фото дисоціації:

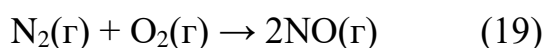


Остання реакція на відміну від реакції фотодисоціації молекул кисню, іде навіть під дією "м'якого" ультрафіолетового випромінювання (межа дисоціації NO<sub>2</sub> відповідає довжині хвилі випромінювання 400 нм), що може проникати аж до поверхні Землі.

Необхідно відзначити, що небезпеку для озонового шару представляють оксиди Нітрогену, що утворюються тільки безпосередньо в стратосфері. NO і NO<sub>2</sub>, що утворюються в повітрі тропосфери мають малий час життя і не встигають досягти стратосфери. Серед оксидів Нітрогену, які утворюються на поверхні Землі, небезпеку для озонового шару має лише геміоксид нітрогену (N<sub>2</sub>O), у якого достатньо великий час життя, і тому він здатний подолати глобальний інверсійний бар'єр та досягти зони максимальної концентрації озону. Цей газ, що утворюється в процесах денітрифікації в ґрунті, при взаємодії із збудженим атомом кисню перетворюється на оксид нітрогену, що ініціює нітроген ний цикл розкладання озону:



Останнім часом інтенсивно розглядається питання про вплив на озоновий шар атмосфери надзвукових транспортних літаків (НЗТЛ), які застосовуються для польотів в стратосфері. В будь-якому двигуні внутрішнього згорання розвиваються настільки високі температури, що з атмосферного кисню і азоту утворюється NO:



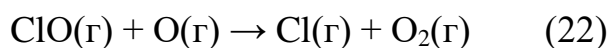
Ця реакція ендотермічна і швидкість її за звичайних умов дуже мала, але при високих температурах вона протікає вже з вимірюваною швидкістю, тому в двигунах НЗТЛ утворюється значна кількість моно оксиду нітрогену,

який буде викидатися в стратосферу, де концентрація озону велика. Широке використання НЗТЛ в усьому світі призвело до утворення такої кількості NO, яка здатна значно знизити повний вміст озону в стратосфері, а особливо над районами Землі, які знаходяться під найбільш інтенсивними маршрутами руху літаків.

*Хлорний цикл.* Фторхлорметани, або фреони (технічна назва групи насичених аліфатичних галогеновмісних вуглеводнів загальної формули  $CF_xCl_{4-x}$ ), головним чином  $CF_2Cl_2$  і  $CFCl_3$ , також можуть виявляти негативну дію на шар озону. Ці речовини широко використовувалися якості газоподібних хладагентів в холодильних установках, при виробництві пінопласту і каучуку, у виготовленні різних побутових товарів в аерозольних упаковках. Вони настільки інертні в хімічному відношенні, що важко уявити собі якісь порівняно швидкі хімічні процеси, які можуть виводити фторхлорметани з нижніх шарів атмосфери. Тому тривале перебування молекул цих речовин в атмосфері визначається швидкістю, з якою вони розсіюються в стратосферу і зазнають там дії короткохвильового ультрафіолетового випромінювання. Дія світла високої енергії з довжинами хвиль в діапазоні від 190 до 225 нм призводить до фотолізу фторхлорметанів, до розриву під дією світла зв'язків між атомами Карбону та Хлору.



Можливе подальше фотохімічне розкладання фрагмента  $CF_xCl_{3-x}$ . Розрахунки показують, що швидкість утворення атомів хлору повинна бути максимальною на висоті 30 км. Атомарний хлор, який утворився в результаті фотолізу, може швидко реагувати з озоном, утворюючи оксид хлору і молекулярний кисень. Оксид хлору, в свою чергу може реагувати з атомарним киснем, що знаходиться в не збудженому стані, в результаті чого знову утворюється атомарний хлор:



Хлорний цикл замикається, а нульовий цикл озону порушується.

Ця пара реакцій аналогічна реакціям з участю гідроксильного радикала та монооксиду нітрогену, яка призводить до результуючої реакції розпаду озону. В усіх випадках відбувається регенерація початкових частинок OH, NO, Cl, які можуть розглядатися як каталізатори руйнування озону. Істотно, що швидкість розпаду озону в хлорному циклі приблизно в 6 разів більша, ніж у нітрогенному.

Важливим моментом в хімії стратосферного озону у цих каталітичних ланцюгових реакціях є те, що одна молекула забруднювача може бути причиною руйнування великої кількості молекул озону. Один атом хлору призводить до розкладання 100 тис. молекул озону.

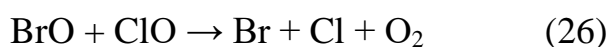
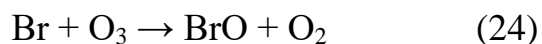
Відповідно до монреальського протоколу й інших додаткових міжнародних протоколів, підписаних останніми роками, виробництво озоноруйнуючих фреонів практично припинено. Але оскільки швидкість дифузії молекул від земної поверхні в стратосферу дуже невелика, може пройти ще кілька десятиріч, протягом яких буде відчуватися дія фторхлорметанів. Причиною цього є й досить тривалий час "життя" озоноруйнуючих газів: для фреонів він становить 80 років, тетрахлоретану – 50 років, газів, які містять у собі атоми Гідрогену – близько 10 років. Отже навіть при повному припиненні використання цих газів їх вплив ще довго буде позначатися на концентрації озону.

Замість фреонів у відповідних галузях промисловості використовуються часто менш ефективні, але більш безпечні органічні сполуки. Наприклад, введення в молекулу хлорфторвуглеводню атомів Гідрогену робить сполуки більш реакційно спроможними, час життя в тропосфері значно зменшується, і такі сполуки вже не здатні досягти стратосфери і вплинути на вміст в ній озону.

Інший шлях пов'язаний з повною або частковою заміною атомів хлору в молекулі фреону. В цьому випадку молекула або може стати більш реакційноспроможною (із зменшенням часу життя), або вона не представлятиме

небезпеки для озонового шару, оскільки хлорний цикл за відсутністю хлору неможливий.

*Бромний цикл.* Атом бромову подібно атому хлору здатний при взаємодії з озоном утворювати оксид бромову і молекулу кисню. Проте на відміну від оксиду хлору BrO може вступати в реакцію з іншою молекулою оксиду бромову або з оксидом хлору, при цьому утворюються два атоми відповідного галогену і молекула кисню



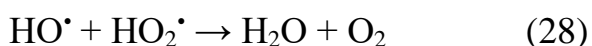
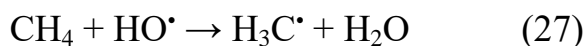
У всіх розглянутих до цього циклах порушення озонового шару реакція за участю атомарного кисню є найповільнішою, і її швидкість лімітує відповідні цикли. У разі бромного циклу процес значно прискорюється, і бром потенційно найбільш небезпечний для озонового шару. Дослідження показали, що озоноруйнуюча здатність атома бромову в 10 разів вища, ніж атома хлору. Проте вплив цього циклу на озоновий шар в даний час менший, ніж вплив інших розглянутих циклів. Це пов'язано з меншими концентраціями бромову в стратосфері. Основними джерелами бромову в стратосфері є органічні сполуки, які мають в своєму складі бром, що використовуються для гасіння пожеж (галони). Ці сполуки, як і фреони, стійкі в тропосфері, мають великий час життя і, потрапляючи в стратосферу, розкладаються під дією жорсткого УФ - випромінювання. Атом бромову, що утворюється при цьому, може вступати у взаємодію з молекулами озону.

#### *Обрив ланцюгів у процесах, що викликають руйнування озону*

У розглянутих вище ланцюгових процесах "активні" частинки не витрачаються. Кожна з "активних" частинок може багато разів (до  $10^7$  разів) ініціювати цикл руйнування озону, поки не буде виведена із зони з максимальним вмістом озону, де її присутність, де її присутність найбільш небезпечна. Наявність процесів стоку "активних" частинок, що призводять до обриву реакційного ланцюга, має велике значення з точки зору збереження

озонового шару, оскільки за відсутності таких процесів весь озон у атмосфері був би зруйнований.

Гідроксидний і гідропероксидний радикали є "активними" частинками гідрогенного циклу й можуть вступати у взаємодію з різними компонентами атмосферного повітря, але найвірогіднішими для стратосфери є такі реакції:



Може бути і взаємодія гідроксильного радикала з оксидом нітрогену:



Протікання цього процесу призводить до утворення тимчасового резервуару для "активних" частинок гідрогенного і нітрогенного циклів, оскільки азотиста кислота порівняно легко розкладається з утворенням вихідних "активних" частинок. Утворення тимчасових резервуарів у вигляді азотної і азотистої кислот є однією з особливостей нітрогенного циклу. Остаточний обрив ланцюга перетворень нітрогенного циклу настає в результаті виведення цих тимчасових резервуарів із зони з максимальною концентрацією озону в тропосферу.

Динамічні процеси, що призводять до виведення "активних" частинок в тропосферу, відіграють важливу роль і в галоїдних (хлорному і бромному) циклах руйнування озону. Крім цього "активні" частинки цих циклів можуть вступати в інші реакції, утворюючи тимчасові резервуари. Особливе значення для обриву ланцюга має реакція взаємодії оксиду хлору і діоксину нітрогену, яка призводить до утворення порівняно стійкого і інертного по відношенню до озону хлористого нітрозилу:



Слід звернути увагу на те, що процес інтенсифікується при збільшенні концентрації ClO та NO<sub>2</sub> в атмосфері і робить практично неможливим одночасне здійснення нітрогенного і хлорного циклів. Проте за певних умов цей тимчасовий резервуар для збору "руйнівників" озонового шару може представляти серйозну небезпеку для озону, як це відбувається, наприклад,

при утворенні "озонової діри" над Антарктидою. Комплексні спостереження за станом озонowego шару над Антарктидою за допомогою куль – зондів, літаків і супутників показали, що різке зниження вмісту озону відбувається щорічно наприкінці південнополярної ночі (жовтень-листопад), коли в південній півкулі починається весна. Натурні і модельні дослідження, проведені в останні десятиліття, дозволили представити загальний механізм виникнення і еволюції озонowych дір, що досить складний і в усіх деталях ще не ясний. Насамперед він пов'язаний з особливими фізико-хімічними властивостями атмосфери крижаного континенту. Узимку у стратосфері над Антарктидою утворюється стійкий циклон, так званий південнополярний вихор. Повітря всередині вихору рухається по замкнутих траєкторіях, не виходячи за його границі. Із цієї причини в Антарктиді взимку практично не відбувається обміну повітрям між полярною і середньоширотною страто – сферою. Коли всередині полярного вихору починається навіть відносно слабкий процес руйнації озону, при відсутності обміну повітрям з іншими широтами, кількість його там може впасти дуже значно. Основна маса озону надходить у полярні області з тропіків у результаті меридіонального переносу, що переривається взимку циклоном. Місцеве ж джерело озону протягом полярної ночі дуже мале.

Опинившись всередині антарктичного вихору, повітря за довгу зимову ніч сильно охолоджується. Саме наприкінці зими тут спостерігаються найнижчі стратосферні температури, що досягають  $-85^{\circ}\text{C}$ . При дуже низьких температурах в антарктичній стратосфері утворюються хмари, подібні перламутровим і сріблястим. Ці хмари складаються з крижаних крапельок і кристалів переохолодженої рідини, основним чином азотної і сірчаної кислот. Частилки цих хмар виступають як акумулятори хлоровмісних й інших озоноруйнуючих сполук. На початку арктичної весни під дією зростаючого сонячного випромінювання починається звільнення акумульованих сполук Хлору в атмосферу, й концентрація  $\text{O}_3$  різко падає. Так триває доти, поки в листопаді не зруйнується полярний вихор і не почнеться обмін

повітрям із середньо широтною стратосферою, у результаті чого вміст озону відновлюється до норми. Таким чином, поява антарктичної озонової діри – результат поєднання складних геодинамічних і фотохімічних процесів.

В іншій полярній області Землі – Арктиці – значних і стійких озонових дір не зафіксовано, оскільки в районі Північного полюса немає єдиного континенту й Арктика має складну орографію: відкритий океан, острови, материкове узбережжя. Потоки повітря від по різному нагрітих ділянок поверхні не дають утворитися стабільному зимовому циклону. Внаслідок цього немає і сильного зниження температури і не утворюються стратосферні хмари. А немає хмар – не працює механізм гетерогенної хімії й не відбувається безперервного зменшення концентрації озону. Однак тимчасові зниження концентрації озону в стратосфері відбуваються і над Арктикою. Тут були виявлені локальні "міні – діри", які значно менші антарктичних і не володіють їхньою регулярністю, в них зниження вмісту озону не настільки істотне.